

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW

Departamento de Física Aplicada

Grupo Combustíveis Alternativos - GCA

Síntese de Fullerenos (C_{60} e C_{70}) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET.

José Gino Venegas Romero

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Campinas, 8 de fevereiro de 2002

São Paulo - Brasil

*À minha mãe e
Ao meu Pai (em memória).*

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Luengo, pela orientação.

À CAPES e FAPESP (Projeto 94/0644-2) pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, pela acolhida, em especial, ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação, pelas atenções.

Ao Dr. John G. Huber, pela ajuda e sugestões, fundamentais para a realização do presente trabalho.

Ao pessoal do Grupo Combustíveis Alternativos do IFGW, pela acolhida e apoio durante a realização do presente trabalho, em especial, ao Doutorando João Teixeira Julião pelas inúmeras sugestões, apoio e amizade e igualmente, ao Mestre Gino Capobianco pelo apoio e amizade.

Ao pessoal da Oficina Mecânica Central do IFGW, pela ajuda e aprendizado na operação dos equipamentos desta oficina.

Ao pessoal da Vidraria, da Criogenia, da Oficina de Vácuo e da Oficina Eletrônica do IFGW, pelo apoio durante a montagem e testes dos equipamentos desenvolvidos no presente trabalho.

Aos colegas e amigos do IFGW que contribuíram direta ou indiretamente na realização do presente trabalho.

Ao Arturo Sánchez Maura pela ajuda e amizade.

Resumo

Durante os últimos anos, as pesquisas relacionadas com fulerenos e nanotubos de carbono, tem atraído a atenção da comunidade científica, pois eles apresentam muitas propriedades físicas e químicas interessantes.

No presente trabalho, é descrita uma breve introdução aos fulerenos ressaltando algumas de suas propriedades básicas e potenciais aplicações.

São relatadas as experiências de síntese, separação e caracterização dos fulerenos C_{60} e C_{70} . As tentativas de síntese e caracterização de fulerenos endoédricos também são mencionadas.

O desenvolvimento de um equipamento tipo tocha de plasma, para o tratamento térmico da fuligem residual do processo de separação térmica de fulerenos, é apresentado.

Em relação a nanotubos de carbono, são descritas algumas de suas propriedades básicas e potenciais aplicações. É apresentada a síntese e caracterização tanto de nanotubos de carbono de parede simples (NCPSs) quanto de parede múltipla (NCPMs), a partir das técnicas mais conhecidas da Física da Matéria Condensada. Em particular, os NCPSs arranjados em forma de feixes (*bundles*) e os NCPMs encapsulando partículas do catalisador utilizado durante sua síntese, foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Palavras chave

Fulerenos, Nanotubos de Carbono.

Abstract

The research community has devoted a great deal of attention to the recently discovered carbon fullerenes and nanotubes mainly due to their interesting physical and chemical properties.

In this work a brief introduction to fullerene groups their basic properties and potential applications.

They are presented a number of experiments done for synthesis, separation and characterization of C_{60} and C_{70} . Also included are similar trials for endohedrals fullerenes.

The development of a plasma torch equipment for treating the residual soot of a fullerene thermal separation process is presented.

In relation to carbon nanotubes basic properties and potential applications are included. Synthesis and characterization techniques for Single Walled Nanotubes (SWNTs) and for Multiple Walled Nanotubes (MWNTs) using a few of the more utilized Condensed Matter techniques have been pursued.

Transmission Electron Microscope (TEM) pictures of SWNT bundles and of MWNT encapsulating particles of the catalyst used during their synthesis are shown.

Key words

Fullerenes, Carbon Nanotubes.

Produção Científica

Conferencias Nacionais

"Desenvolvimento de um método de síntese e separação de fulerenos", J.G. Venegas Romero, J.M.Rosolén, C.A. Luengo e S.I. Córdoba de Torresi, **20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas-MG, 05/1997.

“Separação Térmica de Fullerenos”, J.G.V. Romero, M. Rosolén, S.C. de Torresi e C.A. Luengo, **XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 02 a 06 de Junho, Caxambú – MG, 218 (1998).

Characterization of Carbon Nanotubes Grown with Different Catalysts by Resonant RAMAN Scattering, P. Corio, J.V. Romero, J.G. Huber, C.A. Luengo, J.C. Gonzalez e M.A. Pimenta, pg. 38, **III Encontro Carbono 2000**, Ouro Preto, MG, 19 a 20 de outubro (2000).

Síntese e caracterização de fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTS) por pirólise em plasma de Hélio, J.G.V. Romero, J.G. Huber e C.A. Luengo, pg. 24, **III Encontro Carbono 2000**, Ouro Preto, MG, 19 a 20 de outubro (2000).

Conferencias Internacionais

"Characterization of deposits obtained by the thermal method for separation of fullerenes", J.G.Venegas Romero, S.I. Córdoba de Torresi, J.M. Rosolén, R.M. Torresi and C.A. Luengo, **Joint ISE Electrochemical Society Meeting**, Paris-França, 09/1997.

Periódicos Internacionais

“A Bench Arc-furnace Facility for Fullerene and Single-Wall Nanotubes Synthesis”, J. G. Huber, J. V. Romero, J. D. Spivey, C. A. Luengo, *Química Nova*, Vol. 24, No. 6, 898-900 (2001).

“The Characterization of the Diameter Distribution of Carbon Nanotubes Grown with Different Catalysts by Resonant Raman Scattering, P. Corio, M.L.A. Temperini, P.S. Santos, J. V. Romero, J. G. Huber, C. A. Luengo, S.D.M. Brown, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Gonzales, M. S. S. Dantas, C.F. Leite, F. Matinaga, J.C. Gonzalez, M. A. Pimenta, *Chemical Physics Letters*, 350 (2001) 373-380.

“Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimação de Grafite em Atmosfera de Hélio, J.V. Romero, C. A. Luengo, J.G. Huber, J.M. Rosolen, *Química Nova*, Vol. 25, No 1, 59-61, (2002).

Conteúdo

Objetivos	5
1. Introdução aos Fullerenos	7
1.1 Descoberta	7
1.2 Estrutura Molecular	9
1.3 Estrutura Cristalina	15
1.4 Dopagem	17
1.4.1 Fullerenos Endoédricos	17
1.4.2 Fullerenos Exoédricos	19
1.4.3 Heterofullerenos	20
1.4.4 Fullerenos Intercalados	21
1.5 Propriedades Vibracionais	24
1.6 Aplicações	28
Bibliografia	33
2. Síntese de Fullerenos no GCA	39
2.1 Síntese de Fullerenos C_{60}/C_{70}	39
2.2 Modificações no Forarco II	40
2.3 Funcionamento do Forarco II	43
2.4 Caracterização da Fuligem Produzida	47
2.5 Separação de Fullerenos C_{60}/C_{70}	51
2.6 Caracterização do Material Separado	57
2.7 Síntese e Caracterização de Fullerenos Endoédricos	66
Bibliografia	69
3. Construção de um Equipamento Tipo Tocha de Plasma para Tratamento Térmico	

de Sólido Particulado	71
3.1 Introdução	71
3.2 Leito fluidizado.	72
3.3 Leito de Jorro	73
3.4 Descrição dos Tipos de Pó	74
3.5 Desenvolvimento e Montagem	76
3.5.1 Moinho de Bolas	76
3.5.2 Transportador Pneumático	78
3.5.3 Tocha	79
3.5.4 Separação Sólido-Gás	81
3.6 Outras Tentativas de Construção	85
3.6.1 Forno a Arco Tipo Tocha com Injeção de Partículas Usando Leito Fluidizado, com Separadores Tipo Ciclone e Inercial	85
3.6.1.1 Separador Tipo Ciclone	86
3.6.1.2 Separador Inercial	87
3.6.1.3 Caracterização do Material Tratado	90
3.6.2 Forno a Arco com Injeção de Partículas por Arraste Gasoso	91
Bibliografia	93
4. Nanotubos de Carbono	95
4.1 Introdução	95
4.2 Estrutura	96
4.2.1 Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NCPSs)	96
4.2.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (NCPMs)	101
4.3 Propriedades Vibracionais dos NCPSs	102
4.4 Síntese	104
4.4.1 Descarga por Arco Elétrico	105
4.4.2 Ablação por Lasser	108
4.4.3 Deposição Química por Vapor	109
4.5 Mecanismos de Crescimento	112

4.6	Aplicações	114
4.7	Síntese de Nanotubos de Carbono no GCA	121
4.7.1	Modificações no Forarco II	121
4.7.2	Procedimento para Obter NCPSs	123
4.7.3	Forno Alternativo a Arco de Plasma (Forarco III)	126
4.8	Caracterização do Material Produzido	127
4.8.1	Caracterização de NCPSs por Espectroscopia Raman	127
4.8.2	Caracterização de Nanotubos de Carbono por MEV e MET	138
4.8.2.1	Bundles de NCPSs	138
4.8.2.2	NCPMs	142
4.8.2.3	Encapsulamento em NCPMs	144
4.8.3	Partículas Grafíticas Tipo Cebola (“Onion”).	147
	Bibliografia	149
5.	Conclusões e Trabalho Futuro.	155
5.1	Conclusões.	155
5.2	Trabalho Futuro.	156

Objetivos

Desde que no GCA é possível sintetizar e separar fulerenos simples em quantidades macroscópicas, em particular, C_{60} e C_{70} , assim como sintetizar fulerenos endoédricos, estes últimos, ainda com baixo rendimento; que é possível recuperar a fuligem residual dos processos de síntese e separação térmica de fulerenos melhorando suas propriedades de porosidade; que sendo os nanotubos de carbono um novo material obtido a partir de uma rotina experimental similar à de fulerenos e que a verificação de numerosas amostras relatadas na literatura, mediante técnicas da física da matéria condensada, ainda não aconteceu, nesta tese pretende-se:

1. Modificar e automatizar um Forno a Arco existente capaz de operar a temperaturas da ordem de 3000°C , para obter fulerenos (C_{60} e C_{70}) pela pirólise em plasma de hélio de eletrodos grafiticos.

2. Desenvolver uma técnica de separação/concentração dos fulerenos C_{60} e C_{70} baseada nos processos termodinâmicos de sublimação e posterior condensação mediante um gradiente térmico apropriado, uma vez que o método de sua obtenção não é seletivo,.

3. Construir um novo equipamento tipo tocha de plasma para fazer tratamentos térmicos de partículas sólidas, em particular, da fuligem residual da síntese e separação de fulerenos, visando modificar suas propriedades de porosidade.

4. Implementar a técnica de obtenção de nanotubos de carbono, em particular, de parede simples, pela pirólise em plasma de hélio a partir de grafites e diversos catalisadores.

5. Sintetizar amostras nas unidades mencionadas e proceder a sua caracterização sistemática utilizando técnicas espectroscópicas (Raman) e visuais (MEV e MET) a procura de correlações significativas.

Capítulo 1

Introdução aos Fullerenos

1.1 Descoberta

Antes de 1985 havia interesse em simular as condições de nucleação dos átomos de carbono nas estrelas gigantes vermelhas frias do tipo N. Foi sugerido que tais estrelas eram as fontes das moléculas de cadeias longas de carbono presentes no meio interestelar. De outro lado, havia interesse em saber se os *clusters* de carbono obtidos a partir de grafite pela vaporização por laser eram os responsáveis pelas chamadas bandas interestelares difusas não esclarecidas até hoje.

Em setembro de 1985, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley [1], na tentativa de esclarecer o mecanismo de formação das moléculas de carbono de cadeia longa, utilizaram a técnica de vaporização por laser de materiais refratários, para vaporizar discos de grafite em rotação, mediante aquecimento pontual pela iluminação com laser de alta energia (30-40 mJ/cm²), com pulsos de 5ns na região de 532nm, em presença de um fluxo de hélio pulsante de alta densidade. A vaporização do grafite atingiu temperaturas de vários milhares de graus Kelvin.

Os *clusters* de carbono resultantes foram resfriados numa zona de expansão opcional, formando-se um feixe molecular supersônico, e em seguida, eles foram fotoionizados e detectados num espectrômetro de massas de tempo de voo (Figura 1.1).

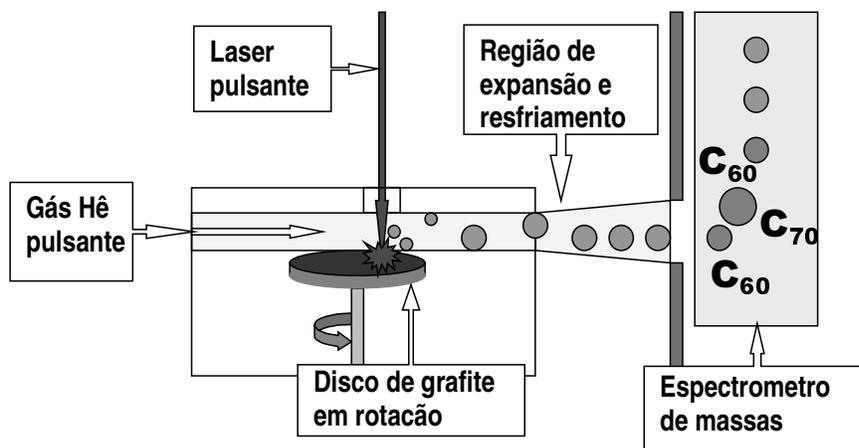


Figura 1.1. Esquema simplificado do vaporizador de grafite por laser utilizado por H. W. Kroto, R. E. Smalley e colaboradores [1]. Os *clusters* são resfriados na zona de expansão formando um feixe molecular supersônico, ionizados por um laser e em seguida detectados num espectrômetro de massas.

Variando as condições de vaporização, foram obtidas diferentes distribuições nos espectros de massas.

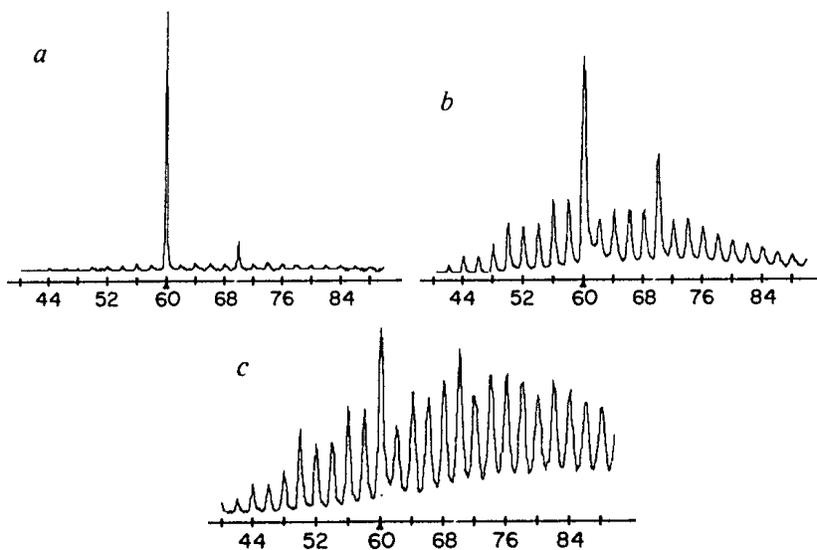
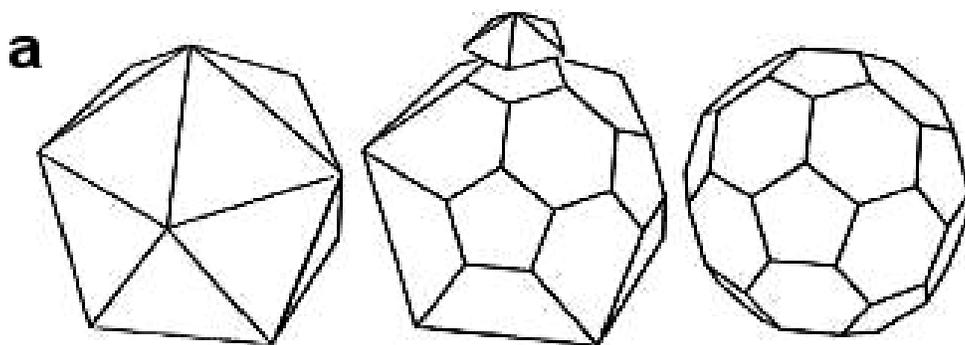


Figura 1.2- Distribuição de *clusters* de carbono para diferentes condições experimentais [1]. (c) baixa densidade de hélio no alvo do grafite durante a vaporização; (b) alta densidade de hélio no alvo do grafite durante a vaporização e (a) como em (b) mas, com a adição do copo de integração para aumentar o tempo entre a vaporização e a análise dos *clusters*. No eixo horizontal aparece o número de átomos de carbono por *cluster*.

Na Figura 1.2c, o disparo do laser de vaporização foi retardado até que o pulso de hélio tenha passado, obtendo-se uma distribuição aproximadamente gaussiana de *clusters* com um número par de átomos de carbono entre 38 e 120 átomos. A pressão de hélio na região do alvo foi inferior a 10 Torr. O pico correspondendo a C_{60} foi maior, mas não dominante. Na figura 1.2b, o laser de vaporização foi disparado no instante de máxima densidade de hélio, atingindo uma pressão aproximada de 760 Torr na região do alvo. O pico C_{60} cresceu resultando em aproximadamente cinco vezes maior que seus vizinhos mais próximos, com a exceção do C_{70} . Na Figura 1.2a, as condições foram similares às da Figura 1.2b, mas agora com a adição de um copo de integração com o propósito de aumentar o tempo entre a vaporização e a expansão, maximizando assim as reações térmicas e as reações entre *clusters*. A distribuição resultante foi dominada completamente pelo C_{60} . O pico C_{70} foi diminuído consideravelmente em relação ao C_{60} . Em todos os casos, os espectros obtidos apresentaram picos com massas atômicas de número par.

1.2 Estrutura Molecular

Considerando a alta estabilidade do aglomerado de 60 átomos de carbono mostrado pelo espectro de massas, H. W. Kroto, R. E. Smalley e colaboradores [1], sugeriram que os átomos estariam situados nos vértices de um icosaedro regular truncado, com 12 faces pentagonais e 20 hexagonais, similar ao formato da bola de futebol. Assim, todos os átomos teriam suas valências satisfeitas mediante ligações simples e duplas (Figura 1.3)



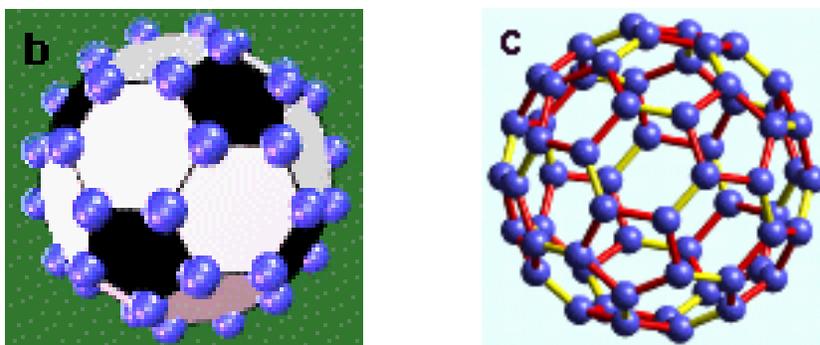


Figura 1.3. (a) A estrutura proposta para o C_{60} se deriva a partir de um icosaedro truncando os 20 vértices, resultando assim, 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, (b) os átomos de carbono ocupam os 60 vértices, (c) os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples (em vermelho), pobre em elétrons e, portanto, longa (0,146 nm). Entretanto, os átomos ligados entre dois hexágonos tem ligação dupla (em amarelo), rica em elétrons e, portanto, curta (0,140 nm).

A molécula C_{60} foi denominada *Buckminsterfullerene* em homenagem ao arquiteto americano (Buckminster Fuller) que inventou os domos geodésicos constituídos por polígonos. Como o nome é muito longo, no jargão inglês foi introduzido o termo *Buckyball*. Atualmente è utilizado por consenso o termo *Fullerene* (Fulereno) para toda a família de gaiolas de carbono.

Para todos os poliedros, é válida a característica de Euler, C : um número que depende apenas da topologia e não do formato específico do poliedro. Ele pode ser calculado a partir do número de vértices, V , número de arestas, A , e o número de faces, F :

$$C = V - A + F \quad (1.1)$$

Euler mostrou a través de um teorema, que para todos os poliedros convexos, $C = 2$, ou seja:

$$V - A + F = 2 \quad (1.2)$$

Se aplicamos o resultado anterior para o icosaedro truncado (C_{60}) com H faces hexagonais e P faces pentagonais, o número total de faces será: $F = P + H$. Como cada aresta é comum a duas faces, então o número de arestas será: $A = (5P + 6H)/2$.

Adicionalmente, para poliedros convexos, a soma dos ângulos internos das faces adjacentes a cada vértice não pode exceder 360° . Como o ângulo interno de um pentágono (hexágono) è 108° (120°), então cada vértice é comum a três faces. Portanto, obtemos: $V = (5P + 6H)/3$

Substituindo a ultimas relações no teorema de Euler, obtemos:

$$P + 0.H = 12 \quad (1.3)$$

Ou seja, os poliedros convexos constituídos por apenas pentágonos e hexágonos, têm exatamente 12 pentágonos e um número arbitrário de hexágonos. Em particular, o icosaedro regular truncado C_{60} terá 12 faces pentagonais e 20 faces hexagonais.

Considerando este último resultado, o número de vértices será:

$$V = 20 + 2H \quad (1.4)$$

Aqui observamos que todos os fulerenos devem ter um número par de átomos de carbono. O membro de menor tamanho da família dos fulerenos tem 20 átomos ($H = 0$), simbolizado por C_{20} . Para tamanhos maiores, é necessário adicionar cada vez uma face hexagonal, ou seja, dois átomos, em completa correspondência com os espectros observados por Kroto e colaboradores [1] (ver Figura 1.2). Em geral, os fulerenos são representados simbolicamente por: C_{2n} , onde $n = 10, 11, 12, \dots$, e são denominados menores quando $n < 30$, maiores, quando $30 \leq n \leq 100$, e gigantes quando $100 \leq n$ [2].

O C_{60} é a molécula com a maior simetria, e portanto, podem ser feitas muitas transformações que mapeam a própria molécula. As operações de simetria são rotações ao redor de um eixo, reflexões num plano e as inversões, todas deixando o centro de massa da molécula no seu lugar.

As operações de simetria do icosaedro truncado estão constituídas por: operação identidade (E), rotação de $360^\circ/5 = 72^\circ$, ao redor de 12 eixos que passam pelos centros de duas faces pentagonais opostas (C_5), rotação de 144° (duas rotações sucessivas de 72°) ao redor de 12 eixos que passam pelos centros de duas faces pentagonais opostas (C_5^2), rotação de $360^\circ/3 = 120^\circ$ ao redor de 20 eixos que passam pelo centro de duas faces hexagonais opostas (C_3), e a rotação de $360^\circ/2 = 180^\circ$ de 15 eixos que passam pelos centros das arestas opostas e comuns a dois hexágonos (C_2) (Figura 1.4).

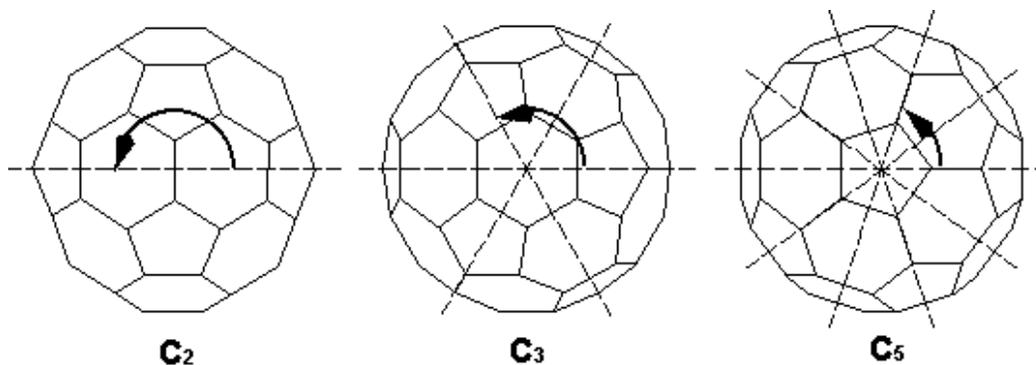


Figura 1.4. Eixos de rotação da molécula C_{60} .

Cada uma das 60 operações de simetria rotacional, pode ser combinada com a operação de inversão, i , resultando em 120 operações de simetria. Elas constituem o grupo pontual icosaédrico, I_h , de mais alta simetria:

$$I_h = \left\{ E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2 \right\} \otimes i \quad (1.5)$$

As moléculas com simetria I_h , entre as quais o C_{60} , é o membro mais destacado. Têm um grau de simetria maior do que qualquer outra molécula conhecida.

Experiências de ^{13}C RMN [3] confirmaram que o agrupamento dos 60 átomos de carbono possuem uma simetria de grupo pontual I_h e que todos os 60 átomos de carbono são equivalentes.

A estrutura dos C_{60} foi submetida a vários testes teóricos de estabilidade [4,5] discutidos amplamente na literatura. Cálculos de várias propriedades físicas foram realizados, incluindo energias eletrônicas [6-8], espectros ópticos [8], modos vibracionais [9-14], propriedades elétricas e magnéticas [15,16], entre outras.

Devido a sua estabilidade química e estrutural extraordinariamente alta, o C_{60} é considerado como o terceiro alótropo do carbono, depois do diamante e do grafite. Na Tabela 1.1 aparecem as constantes físicas para a molécula C_{60} .

Tabela 1.1 Constantes físicas das moléculas C_{60} [17].

Quantidade	Valor
Distância média C-C	0,144 nm
Comprimento da ligação C-C num pentágono	0,146 nm
Comprimento da ligação C-C entre hexágonos	0,140 nm
Diâmetro médio da molécula C_{60}	0,710 nm
Diâmetro externo da molécula C_{60}	1,034 nm
Momento de inércia	$1,0 \times 10^{-43} \text{ kg.m}^2$
Volume por molécula	$1,87 \times 10^{-28} \text{ m}^3$
Número de sítios distintos do C	1
Número de ligações distintas C-C	2
Energia de ligação por átomo	7,40 eV
Calor de formação (por grama x átomo)	10,16 kcal
Afinidade eletrônica	$2,65 \pm 0,05 \text{ eV}$
Energia coesiva por átomo	1,4 eV/átomo
Potencial de primeira ionização	7,58 eV
Potencial de segunda ionização	11,5 eV
Gap HOMO-LUMO	1,65 eV

O segundo membro mais significativo da família dos fulerenos é o C_{70} , uma molécula oval, a qual contém 10 átomos a mais no equador do C_{60} (Figura 1.5).

Na tentativa de explicar a elevada estabilidade dos fulerenos, D.J. Klein propôs a Regra do Pentágono Isolado [18]. Nela considera-se que a estrutura dos fulerenos tem a simetria mais alta possível, que está constituída unicamente por pentágonos e hexágonos, e que os pentágonos estão isolados entre si.

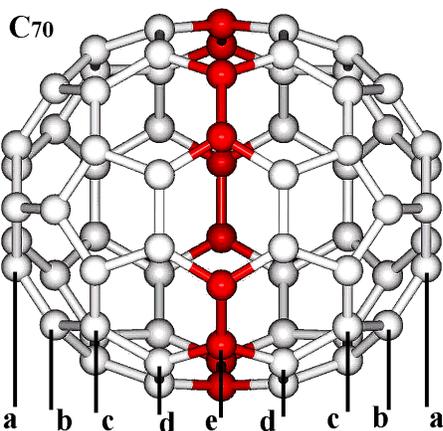


Figura 1.5 O fulereno C_{70} com simetria D_{5h} . Experiências de ^{13}C RMN mostraram que existem 5 tipos de átomos não equivalentes na proporção de 10:10:20:20:10, na ordem a:b:c:d:e respectivamente [3].

Em geral, os fulerenos maiores apresentam diferentes perfis formando isômeros. Na Tabela 1.2 é mostrada a quantidade de isômeros que satisfazem a regra do pentágono isolado para fulerenos constituídos entre 60 e 120 átomos de carbono [19].

Tabela 1.2 Quantidade de isômeros de fulerenos com N átomos de carbono, satisfazendo a regra do pentágono isolado. Atualmente mediante técnicas de cromatografia líquida de alta performance, é possível separar alguns tipos de isômeros [20-23].

N	Isômeros	N	Isômeros	N	Isômeros
60	1	86	19	104	823
70	1	88	35	106	1233
72	1	90	46	108	1799
74	1	92	86	110	2355
76	2	94	134	112	3342
78	5	96	187	114	4468
80	7	98	259	116	6063
82	9	100	450	118	8148
84	24	102	616	120	10774

1.3 Estrutura Cristalina

À temperatura ambiente, as moléculas C_{60} apresentam uma estrutura cristalina *fcc* (cúbica de face centrada) mais conhecida como “fulerita” (Figura 1.6), com constante de rede de 1,417 nm [17], aproximadamente esféricas, com diâmetro de 0,71 nm e separadas entre si por uma distância mínima de 0,31 nm, aproximadamente. A distância entre camadas no grafite tem valores entre 0,34 nm e 0,35 nm.

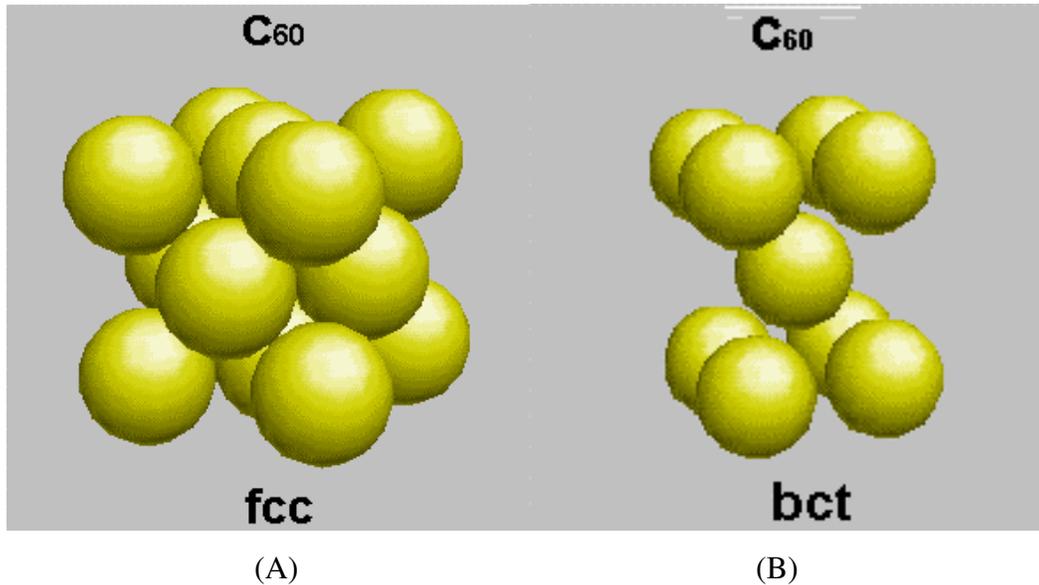
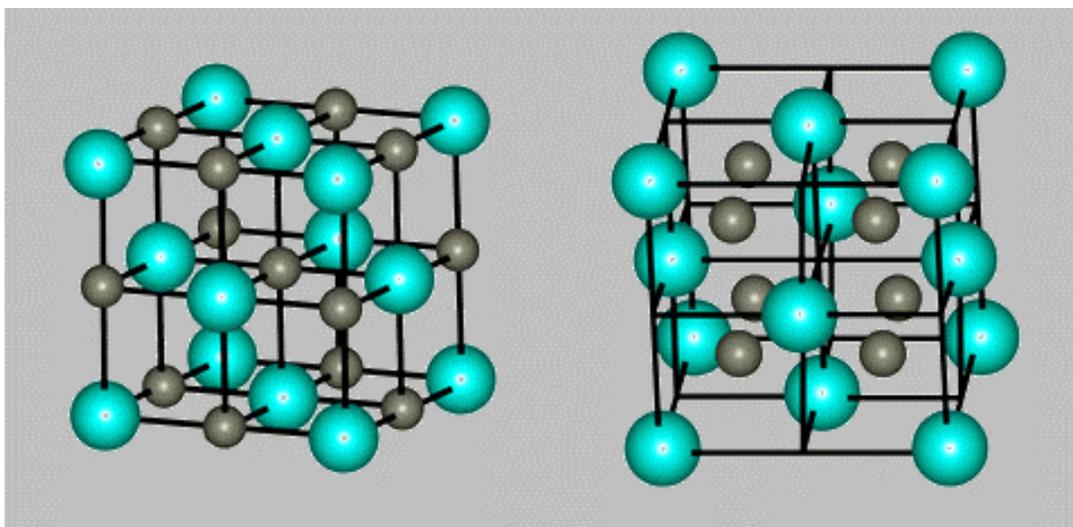


Figura 1.6. As moléculas C_{60} em estado sólido formam uma estrutura cubica de face centrada, *fcc* (figura A). Na figura B, aparece a representação cristalina equivalente das moléculas C_{60} com estrutura tetragonal de corpo centrado, *bct*.

Existem espaços vazios relativamente amplos entre moléculas, os quais podem ser preenchidos por átomos ou arranjos de átomos. Para cada molécula existem três interstícios, um octaédrico e dois tetraédricos. Na Figura 1.7 são mostrados os interstícios octaédricos e tetraédricos. Já que cada átomo de carbono tem suas valências totalmente satisfeitas, é esperado que o C_{60} forme um sólido molecular com ligações *Van der Waals*, e propriedades de isolante ou semicondutor (a largura de banda determinada opticamente tem um valor da ordem de 1,7 eV [17]).



(A)

(B)

Figura 1.7. Na figura A os sítios octaédricos estão representados pelas esferas pequenas, e na figura B, de forma análoga, os sítios tetraédricos. Em ambos casos, as esferas grandes representam as moléculas C_{60} .

As constantes físicas determinadas para as moléculas em estado sólido, estão indicadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 Constantes físicas para as moléculas C_{60} em estado sólido [17].

Quantidade	Valor
Constante de rede	1,417 nm
Distância C_{60} - C_{60}	1,002 nm
Energia coesiva C_{60} - C_{60}	1,6 eV
Raio do sitio tetraédrico	0,112 nm
Raio do sitio octaédrico	0,207 nm
Densidade de massa	$1,72 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Densidade molecular	$1,44 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
Coefficiente de compressibilidade ($-d \ln V / dP$)	$6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{Newton}$
Módulo do bulk de C_{60}	14-18 Gpa
Módulo de Young	15,9 Gpa
Temperatura de transição de fase cristalina (T_{01})	261 °K
Coefficiente volumétrico de expansão térmica	$6,1 \times 10^{-5} / \text{°K}$

Banda gap (HOMO – LUMO)	1,7 eV
Velocidade do som v_t	$2,1 \times 10^3$ m / s
Velocidade do som v_l	$3,6 \times 10^3$ m / s
Temperatura de Debye	185 °K
Condutividade térmica (300 °K)	0,4 W / m. °K
Condutividade elétrica (300 °K)	$1,7 \times 10^{-5}$ S / m
Constante dielétrica estática	4,0 – 4,5
Temperatura de fusão	1180 °K
Temperatura de sublimação	~ 350 °C
Calor de sublimação	40,1 kcal / mol
Calor latente	1,65 eV

1.4 Dopagem

Introduzindo dopantes nos espaços intersticiais dos fulerenos, suas propriedades podem ser drasticamente modificadas. Dependendo do dopante e do método de dopagem, os fulerenos sólidos podem resultar isolantes, semicondutores, condutores ou até supercondutores. Existem quatro maneiras de introduzir átomos ou arranjos de átomos no sólido C_{60} , dando origem aos chamados fulerenos endoédricos, heterofulerenos, fulerenos exoédricos e fulerenos intercalados.

1.4.1 Fulerenos Endoédricos

Uma característica interessante da estrutura dos fulerenos que chamou a atenção imediatamente depois de sua descoberta, é a sua cavidade central, suficientemente grande para hospedar átomos ou arranjos de átomos, dando origem aos chamados fulerenos endoédricos. O nome endoédrico foi sugerido [24] para designar um fulereno com um átomo ou íon no seu interior, e a simbologia é $M@C_{2n}$, indicando que M é encapsulado por C_{2n} [25].

Um método de dopagem é a adição de terras raras, terras alcalinas ou metais alcalinos no interior do C_{60} . Quando M é metálico, o composto resultante se denomina “metalofulereno”. As

experiências indicam que foram encapsulados em forma de íons, uma grande variedade de elementos químicos, em particular, íons de terras raras, de terras alcalinas, de metais alcalinos e que em alguns casos, os elementos foram encapsulados em forma de carbetos.

Os metalofulerenos foram obtidos pela primeira vez mediante feixes moleculares em 1985 pelo grupo de Smalley na Rice University [3]. O grafite carregado com *La*, foi removido com laser e analisado num espectrômetro de massas de ressonância ciclotrônica iônica apresentando picos de massas com a estequiometria de $La@C_{2n}$. Experiências posteriores indicaram evidência convincente que nos arranjos metal-carbono, os metais *La*, *K*, *Cs* foram encapsulados dentro dos fulerenos. O método do feixe molecular foi usado para mostrar que os metalofulerenos endoédricos podem ser formados com álcalis, terras alcalinas, lantanídeos e urânio [26,27]. Espera-se que a estrutura eletrônica do átomo encapsulado seja claramente modificada pelos elétrons não-localizados da estrutura carbonosa. Experiências desenvolvidas com estruturas de fulerenos endoédricos, encapsulando numerosas terras raras, apontam nessa direção [28-36]. Já que o átomo (ou átomos) se encontra usualmente localizado no interior da estrutura de forma assimétrica, criando assim um dipolo elétrico permanente, espera-se que os fulerenos endoédricos possuam propriedades dielétricas interessantes. Na figura 1.9 são mostradas duas representações de fulerenos endoédricos.

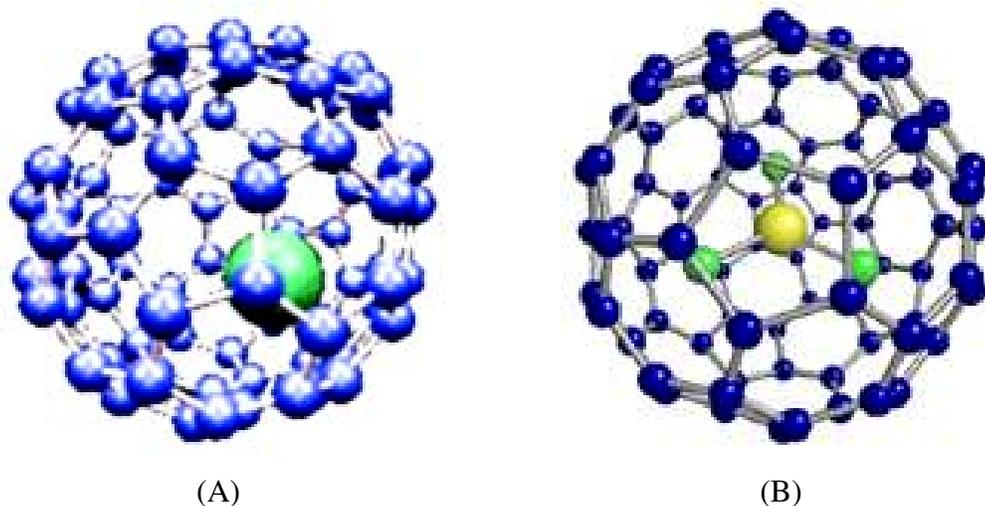


Figura 1.9 Na figura A, o fulereno endoédrico $La @ C_{82}$. O isomero C_{82} com simetria C_{3v} encapsula o átomo de *La* localizado assimetricamente em forma de íon com valência aproximada de +3 [37]. Na figura B, tem-se o fulereno C_{80} encapsulando íons de *Sc* e *N* para formar $Sc_3N @ C_{80}$ [38].

O método alternativo de síntese de W. Krätschmer e D.R. Huffman [34], baseado num arco elétrico em atmosfera inerte a baixa pressão, permite obter quantidades macroscópicas de fulerenos endoédricos. Os eletrodos de grafite carregados com óxidos metálicos podem ser vaporizados em arcos de plasma numa atmosfera de hélio e a baixas pressões [35,36]. A espectrometria de massas da fuligem produzida nessas condições, mostra claramente, a presença de metalofulerenos de C_{2n} para um amplo intervalo de n . A existência de $M_2@C_{2n}$ e $M_3@C_{2n}$ também foi observada para vários metais.

1.4.2 Fulerenos Exoédricos

Os dopantes também podem ser adicionados via ligações radiais para o lado externo da estrutura do fulereno. Um dos primeiros fulerenos exoédricos foi obtido para confirmar a estrutura geométrica do C_{60} . Em 1991, J. Hawkins e colaboradores [39] sintetizaram e cristalizaram um derivado de ósmio de C_{60} formando o composto $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpyridine})_2$. Devido à elevada simetria, as moléculas C_{60} em estado sólido rotacionam rápida e desordenadamente à temperatura ambiente.

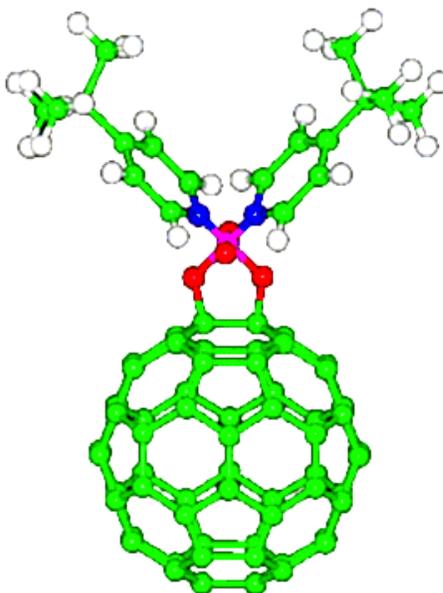


Figura 1.10: O fulereno exoédrico $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpyridine})_2$. Os átomos de carbono são os verdes, os de hidrogênio brancos, os de nitrogênio azuis, os de ósmio magenta e os de oxigênio vermelhos [39].

A ligação com o grupo funcional de OsO_4 diminuiu a simetria quase esférica das moléculas C_{60} obrigando-as a cristalizar com uma ordem orientacional. A análise da difração de raios X do composto formado indicou que as moléculas C_{60} deixaram de rotacionar.

Em particular, observaram-se ligações externas com flúor e hidrogênio. Quando um átomo de flúor é adicionado, uma ligação dupla do C_{60} é convertida em simples [40]. Já foi relatada a adição de 60 átomos de flúor para formar $C_{60}F_{60}$, onde todas as ligações duplas foram convertidas em simples [41]. Também foram relatados arranjos semelhantes com hidrogênio, formando $C_{60}H_{60}$ [42]. Neste caso, não é conhecido se todas as ligações com H são externas.

1.4.3 Heterofulerenos

Outro método de dopagem, consiste em substituir um ou mais átomos diferentes do carbono com diferente estado de valência, por um ou mais átomos de carbono da estrutura do fulereno. A simbologia é $C_{2n-x}A_x$ onde A é o elemento dopante. Considerando que um átomo de carbono é suficientemente pequeno e que a distância entre dois átomos vizinhos mais próximos $C-C$ é 1,44 Å, os únicos candidatos substitutos seriam o Boro e o Nitrogênio. O boro induz um estado aceitador, resultando o fulereno com carga tipo p , enquanto que o nitrogênio induz um estado doador, produzindo um material tipo n [43]. A substituição de um número ímpar de átomos de carbono leva a radicais que podem ser estabilizados por dimerização, enquanto que a substituição de um número par de átomos, levaria diretamente a sistemas fechados [44]. Na Figura 1.11 são mostrados heterofulerenos com N como elemento substituto.

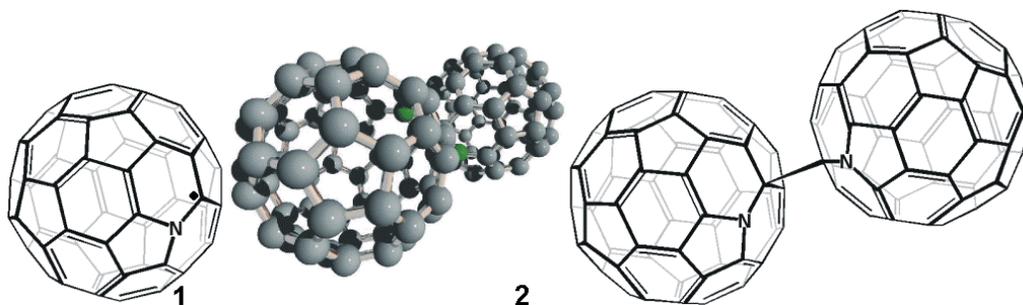


Figura 1.11 Representações simples de heterofulerenos de nitrogênio: (1) $C_{59}N$ e (2) o dimero $(C_{59}N)_2$ [44].

1.4.4 Fulerenos Intercalados

Quando o sólido C_{60} cristaliza numa estrutura *fcc*, o 20% do volume intersticial pode ser ocupado por átomos dopantes, os quais, eventualmente podem doar elétrons às moléculas C_{60} mudando assim suas propriedades eletrônicas com grandes perspectivas de aplicação. Pode-se identificar ao material formado como fulerenos intercalados. Os fulerenos intercalados podem ser representados, em geral, por A_xC_{60} , onde A pode ser um átomo ou um arranjo de átomos ligados. Em particular, na literatura se relatam experiências de dopagem de C_{60} variando a concentração de A , para valores de x entre 1 e 6. Entre as propriedades do C_{60} estão, sua elevada eletronegatividade e degeneração de seus estados vazios mais baixos, os quais permitem aceitar até 6 ou talvez 12 elétrons predominantemente não-localizados.

A descoberta da supercondutividade nos compostos A_3C_{60} (A = metal alcalino), com temperaturas T_c apenas superadas pelos compostos baseados nos óxidos de cobre ($T_c = \sim 140^\circ\text{K}$), tem produzido grande interesse e uma ampla variedade de compostos tem sido relatados na literatura, com $x = 2$ [45,46], 3 [45,47,48], 4 [49] e 6 [45,50].

Na Figura 1.12, é mostrada sua estrutura cristalina *fcc* onde os átomos A ocupam os sítios octaédricos.

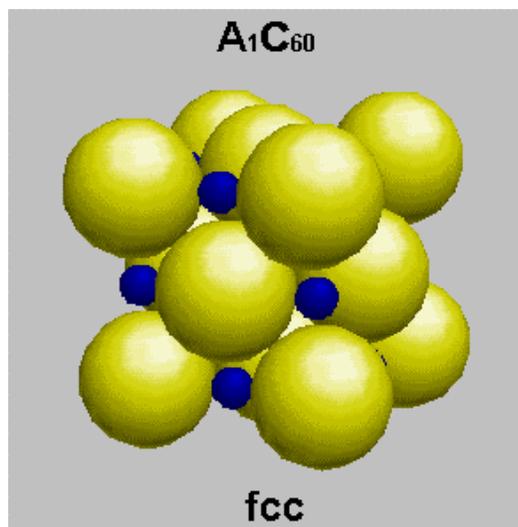


Figura 1.12. Quando os sítios octaédricos são preenchidos com átomos A numa concentração tal que para cada molécula C_{60} existe um ion A , obtemos o composto A_1C_{60} . Experimentalmente, foram utilizados como dopantes os metais alcalinos $A = K, Rb, Cs$ [51,53].

Os resultados experimentais mostram que os compostos A_1C_{60} apresentam um comportamento em geral isolante ou condutor dependendo do dopante [51,52].

É interessante ressaltar que quando os compostos A_1C_{60} são resfriados bruscamente a temperaturas da ordem de 143°K , sua estrutura muda, experimentando uma polimerização unidimensional. As bolas ligam-se formando cadeias ao longo das diagonais das faces do cubo da estrutura fcc [54].

Quando os sítios tetraédricos também são preenchidos, podem ser obtidos os compostos A_3C_{60} . Esta é a composição que mais chama a atenção dos pesquisadores, pois ela apresenta características de supercondutor quando por exemplo, A é um metal alcalino, com exceção do Na [45]. A Figura 1.13 mostra a estrutura cristalina fcc e sua equivalente bct para os compostos A_3C_{60} , onde A ocupa os sítios octaédricos e tetraédricos.

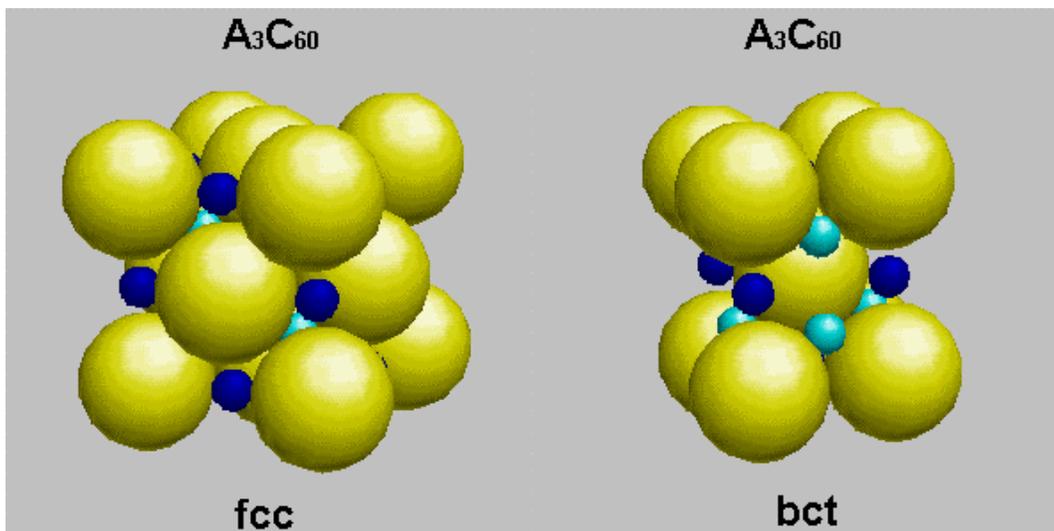


Figura 1.13 Quando os sítios tetraédricos também são preenchidos (esferas de cor azul claro), até atingir a concentração A_3C_{60} , são obtidos compostos supercondutores.

Com a tentativa de obter compostos com elevada temperatura crítica (T_c) de supercondutividade, foram usados como dopantes, os metais alcalinos tais como Li, K, Rb, Cs e

também as suas misturas tais como Na_2K , Na_2Rb , Na_2Cs , K_2Rb , KCs_2 , Rb_2Cs , e $RbCs_2$ [45,46,55-57], entre outros. O mecanismo para conseguir altos valores de T_c ainda não foi estabelecido. Entretanto, foi observado que a medida que T_c aumenta, os átomos intercalados também são maiores, resultando com isto um tamanho de rede maior e as constantes de rede também maiores. Neste sentido, recentemente, pesquisadores da *AT&T Bell Laboratories, USA* [58], ao utilizar os compostos triclorometano ($CHCl_3$) e tribromometano ($CHBr_3$), conseguiram aumentar a constante de rede para valores de 14,29 Å e 14,45 Å, respectivamente, e com isto, aumentar a T_c para valores de 80 °K e 117 °K respectivamente. O último valor é próximo da temperatura $T_c \sim 140$ °K, dos supercondutores convencionais baseados em óxidos de cobre. Na Figura 1.14, são mostrados os valores de T_c cada vez maiores, correlacionados com o parâmetro de rede da estrutura *fcc*.

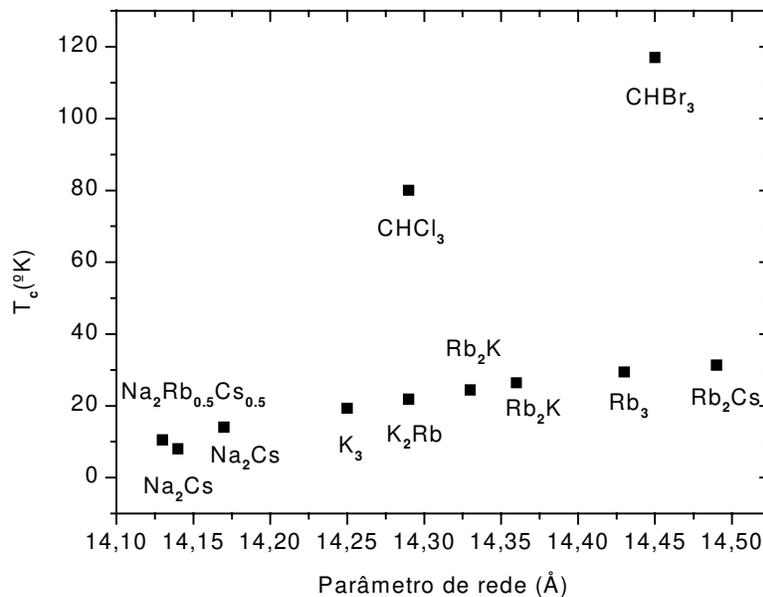


Figura 1.14 Os compostos Na_2Cs e Rb_2K apresentam diferentes T_c . Espera-se que com o aumento do parâmetro de rede até valores da ordem de 14,7 Å, a T_c pode talvez atingir valores de temperatura ambiente [58].

Essas experiências permitiram considerar o sólido C_{60} como o primeiro supercondutor orgânico tridimensional.. A caracterização não é completa e a alta reatividade das fases dopadas é um grande obstáculo para as aplicações práticas.

As composições A_4C_{60} apresentam uma estrutura *bct* [49,59-61], e a composição A_6C_{60} pode apresentar estruturas *bcc*, com a exceção do Na formando uma estrutura *fcc* [45]. Ambos compostos têm características de isolante. No entanto, o carácter de isolante ainda não está claramente estabelecido.

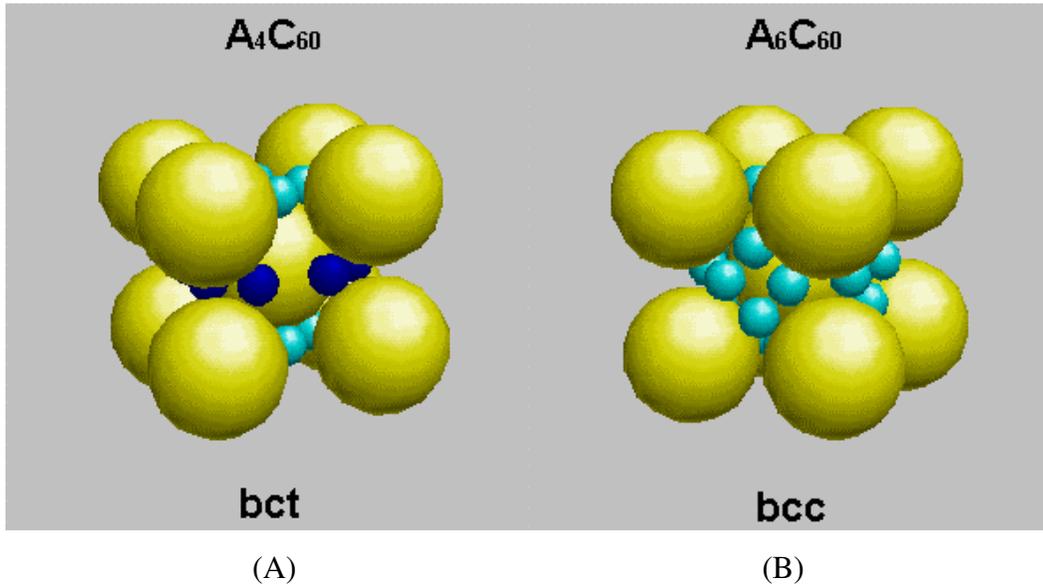


Figura 1.15: Se a concentração do elemento dopante aumenta para formar compostos A_4C_{60} ($A = K, Rb, Cs$), a estrutura cristalina muda para *bct* (figura A). Existe mais espaço ainda, inclusive para hospedar até 6 ions A por cada molécula C_{60} , formando os compostos A_6C_{60} ($A = K, Rb, Cs$), como mostra a figura B.

1.5 Propriedades vibracionais

Os espectros Raman de primeira ordem e os espectros infravermelhos da molécula C_{60} são os mais simples de todos os fulerenos devido à sua elevada simetria. Os modos vibracionais são classificados segundo sua simetria utilizando os métodos convencionais de teoria de grupo [62-64]. Dos $60 \times 3 = 180$ graus de liberdade da molécula isolada, subtraindo os seis graus de liberdade correspondentes às três translações e três rotações, obtemos 174 graus vibracionais de liberdade. Devido à alta simetria do C_{60} , existem unicamente 46 modos vibracionais intramoleculares distintos da molécula isolada que correspondem às seguintes simetrias:

$$\Gamma_{mol} = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (1.6)$$

onde os subíndices g (*gerade*) e u (*ungerade*) referem-se à simetria do autovetor quando sobre ele age o operador de inversão, e os símbolos de simetria F_l , H , etc. referem-se às representações irreduzíveis do grupo pontual icosaédrico, I_h . As degenerescências das simetrias g e u também são obtidas a partir da teoria de grupo e são: A_g (1), A_u (1), F_{1g} (3), F_{2g} (3), F_{1u} (3), F_{2u} (3), G_g (4), G_u (4), e H_g (5), H_u (5) [54]. A teoria de grupo indica que 10 dos 46 modos são ativos Raman ($2A_g + 8H_g$) de primeira ordem, 4 são ativos infravermelhos ($4F_{1u}$), e os restantes 32 são opticamente ocultos. Na Figura 1.16, são mostrados os autovetores para os 8 modos ativos Raman de simetria H_g [65]. Os 2 modos A_g não degenerados são mostrados na Figura 1.17 [54].

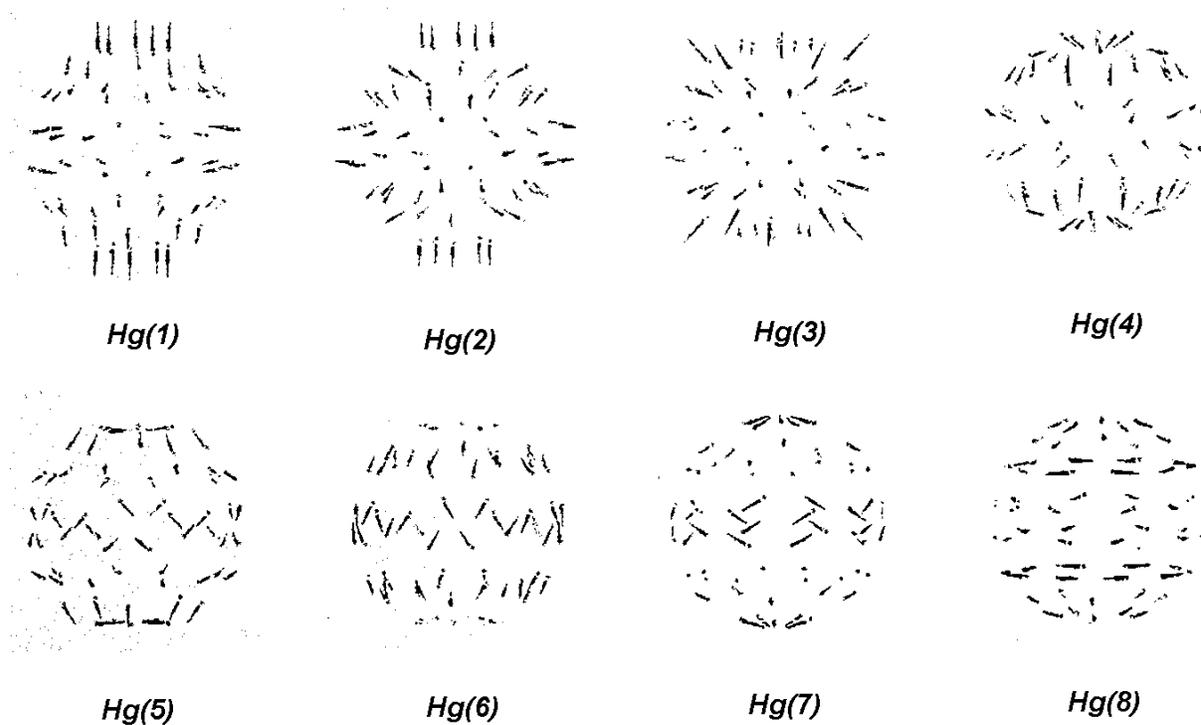


Figura 1.16 Os autovetores dos 8 modos ativos Raman de simetria H_g [65]. Estes modos são complexos e têm os seguintes valores: 269 ($H_g(1)$), 439 ($H_g(2)$), 708 ($H_g(3)$), 788 ($H_g(4)$), 1102 ($H_g(5)$), 1217 ($H_g(6)$), 1401 ($H_g(7)$), e 1575 ($H_g(8)$) cm^{-1} [66]. Os modos de mais baixa frequência apresentam deslocamentos com tendência mais radial que aqueles de frequências mais altas.

Considerando que o acoplamento entre moléculas é fraco, os modos normais para o sólido C_{60} podem ser subdivididos em duas categorias principais: modos intramoleculares e

intermoleculares. Os últimos são denominados simplesmente modos moleculares, já que suas frequências e autovetores são muito próximos daqueles referidos à molécula isolada C_{60} .

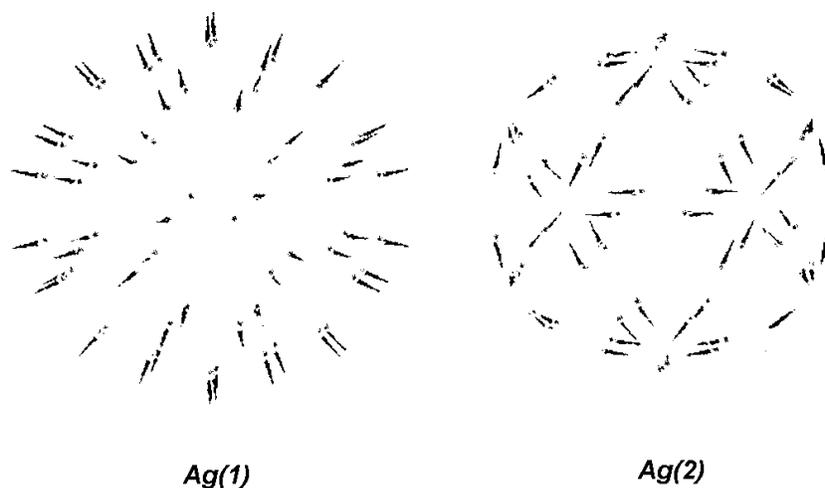


Figura 1.17 O modo de “respiro” $A_g(1)$ (492 cm^{-1}) reflete deslocamentos idênticos radiais para todos os 60 átomos de carbono, enquanto que o modo *pinch pentagonal* $A_g(2)$ (1468 cm^{-1}) reflete deslocamentos tangenciais ao longo da superfície da molécula, com uma contração dos anéis pentagonais e uma expansão dos anéis hexagonais [54].

Por sua vez, os modos moleculares, também denominados modos de rede, podem ser subdivididos em: modos libracionais, acústicos e ópticos. Todos estes modos exceto os acústicos, aparecem esquematicamente na Figura 1.18 [67].

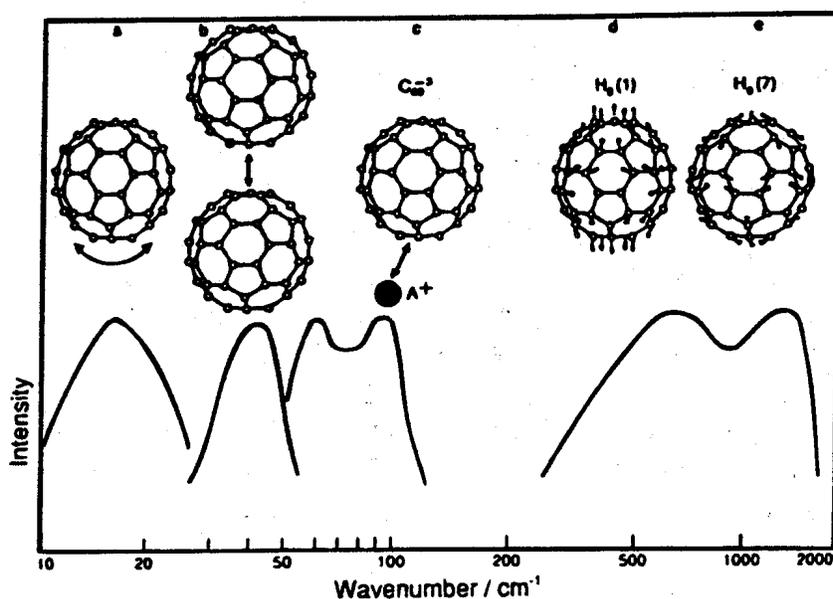


Fig. 1.18 Vista esquemática das várias classes de vibrações nos compostos A_3C_{60} . Para baixos números de onda, os compostos exibem modos libracionais da molécula individual C_{60} (a), modos intermoleculares (b), e modos ópticos, onde o ânion fullereno vibra contra o cátion metálico (A^+) (c). Para números de onda maiores que 200cm^{-1} , os modos intramoleculares são dominantes. Os modos intramoleculares têm carácter predominantemente radial (d) para números de onda baixos ($\omega < 700\text{cm}^{-1}$) (por exemplo, o modo $H_g(1)$), e para maiores números de onda ($\omega > 700\text{cm}^{-1}$), os deslocamentos de modo têm carácter predominantemente tangencial (por exemplo, o modo $H_g(7)$).

Na Tabela 1.4 são mostrados valores experimentais e teóricos, das frequências vibracionais da molécula C_{60} com suas respectivas simetrias.

Tabela 1.4 Valores experimentais e teóricos [66] das frequências vibracionais intramoleculares do C_{60} e suas simetrias. As frequências experimentais são obtidas por ajuste dos espectros Raman [68] e IV [69] de primeira ordem e de ordem superior. Os modos ativos Raman têm simetrias A_g e H_g , e os modos ativos IV, tem simetrias F_{1u} . Os restantes 32 modos são ocultos.

Paridade par			Paridade impar		
$\omega(Y)$	Experimental	Teórico	$\omega(Y)$	Experimental	Teórico
	1			1	
$\omega_1(A_g)$	497,5	492	$\omega_1(A_u)$	1143,0	1142
$\omega_2(A_g)$	1470,0	1468			
			$\omega_1(F_{1u})$	526,5	505
$\omega_1(F_{1g})$	502,0	501	$\omega_2(F_{1u})$	575,8	589
$\omega_2(F_{1g})$	975,5	981	$\omega_3(F_{1u})$	1182,9	1208
$\omega_3(F_{1g})$	1357,5	1346	$\omega_4(F_{1u})$	1429,2	1450
$\omega_1(F_{2g})$	566,5	541	$\omega_1(F_{2u})$	355,5	367
$\omega_2(F_{2g})$	865,5	847	$\omega_2(F_{2u})$	680,0	677
$\omega_3(F_{2g})$	914,0	931	$\omega_3(F_{2u})$	1026,0	1025
$\omega_4(F_{2g})$	1360,0	1351	$\omega_4(F_{2u})$	1201,0	1212

			$\omega_5 (F_{2u})$	1576,5	1575
$\omega_1 (G_g)$	486,0	498			
$\omega_2 (G_g)$	621,0	626	$\omega_1 (G_u)$	399,5	385
$\omega_3 (G_g)$	806,0	805	$\omega_2 (G_u)$	760,0	789
$\omega_4 (G_g)$	1075,5	1056	$\omega_3 (G_u)$	924,0	929
$\omega_5 (G_g)$	1356,0	1375	$\omega_4 (G_u)$	970,0	961
$\omega_6 (G_g)$	1524,5	1521	$\omega_5 (G_u)$	1310,0	1327
			$\omega_6 (G_u)$	1446,0	1413
$\omega_1 (H_g)$	273,0	269			
$\omega_2 (H_g)$	432,5	439	$\omega_1 (H_u)$	342,5	361
$\omega_3 (H_g)$	711,0	708	$\omega_2 (H_u)$	563,0	543
$\omega_4 (H_g)$	775,0	788	$\omega_3 (H_u)$	696,0	700
$\omega_5 (H_g)$	1101,0	1102	$\omega_4 (H_u)$	801,0	801
$\omega_6 (H_g)$	1251,0	1217	$\omega_5 (H_u)$	1117,0	1129
$\omega_7 (H_g)$	1426,5	1401	$\omega_6 (H_u)$	1385,0	1385
$\omega_8 (H_g)$	1577,5	1575	$\omega_7 (H_u)$	1559,0	1552

A espectroscopia Raman e IV, são métodos sensíveis para distinguir o C_{60} dos outros fulerenos mais pesados e modificados (polimerizados ou dopados). Já que a maioria dos fulerenos mais pesados têm simetria inferior, assim como um maior número de graus de liberdade, eles apresentam mais modos ativos Raman e Infravermelhos.

1.6 Aplicações

Embora as aplicações do sólido C_{60} e materiais relacionados, estão ainda na etapa inicial mostrando propriedades excepcionais, os fulerenos conduzirão à descoberta inevitável de uma ampla faixa de novos materiais. Hoje temos um novo mundo da química orgânica de anéis. Existe um potencial óbvio em medicina, polímeros, materiais que cobrem superfícies e catalise. Particular significado terão os compostos intercalados. Esperamos novos adsorventes, lubrificantes, e materiais

de construção. Novos combustíveis seriam produzidos com baixo teor de enxofre e hidrogênio, e os métodos atuais de combustão seriam modificados. A seguir, são descritas algumas das aplicações dos fulerenos.

Diamante Policristalino

As moléculas C_{60} são extremamente estáveis a pressões hidrostáticas acima de 20 GPa [70]. Os cálculos mostram que elas poderiam formar sólidos mais duros que o diamante [71]. Foi relatado que a compressão rápida não-hidroestática de 20 ± 5 GPa, transforma o C_{60} instantaneamente em *bulks* de diamante policristalino a temperatura ambiente. A alta eficiência e a cinética rápida em temperatura ambiente sugere a possibilidade de usar esta transformação para a fabricação de diamantes industriais [72]. Também foi relatado que um *shock* de compressão sobre o C_{60} na faixa de 8 a 53 GPa aplicando uma técnica de resfriamento rápido levou à formação de diamante.

Devido às aplicações potenciais de filmes de diamante em películas de proteção e na indústria eletrônica, foram desenvolvidas variadas técnicas de deposição de filmes finos. Assim, foi desenvolvido um método de nucleação de filmes de diamante usando fulerenos. O processo não precisa de pré-tratamentos de polimento no substrato antes do crescimento do filme, como atualmente é praticado nos métodos de deposição química por vapor em baixa pressão (< 1 atm). Foi mostrado que uma camada fina (aproximadamente 100 nm de espessura) de C_{70} puro, é suficiente para nuclear e crescer filmes de diamante policristalino num reator de microondas operando a 2,45 GHz [73]. O método também permite a litografia de uma etapa do crescimento de diamante em áreas pré-selecionadas.

Membranas para Medição

As forças de ligação do tipo Van der Waals nos sólidos moleculares de C_{60} são suficientemente intensas para permitir a fabricação de membranas *free-standing* sobre substratos de silício (100). Foram fabricadas membranas de 200 a 600 nm pelo processo modificado de micro-usinagem de silício resultando ser suaves, planas e mecanicamente robustas [74]. Um aspecto importante do procedimento de fabricação é que os filmes podem ser feitos mais finos, uniformemente e não-destrutivamente num plasma de CF_4 . É possível usar estas membranas para

medições de propriedades físicas onde a ausência de substratos facilita grandemente a medição (tais como a perda de energia eletrônica, absorção infravermelha, ou microscopia eletrônica de transmissão). Na região de raios X moles ao redor de 4,36 nm as membranas seriam significativamente mais transparentes que o Si. A possível aplicação nestes comprimentos de onda seria em litografia de projeção de raios X .

Materiais com Alta Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas dos fulerenos tem atraído muita atenção da comunidade científica. O perfil quase esférico e a baixa tensão superficial dos fulerenos são talvez os ingredientes necessários para que o material seja tão importante quanto o *teflon* (*polytetrafluoroethylene*). Estudos teóricos destes materiais predizem uma rigidez excepcional [75], capacidade ao suporte de carga [76] e que as propriedades tribológicas dos filmes C_{60} dependem fortemente das condições de preparação [77].

Dispositivos Ópticos e Eletrônicos

A ampla resposta óptica não linear de moléculas orgânicas e seu tempo de resposta rápido tornam a estes materiais candidatos potenciais e interessantes para aplicações em opto-eletrônica e em dispositivos de chaves ópticas.

As propriedades ópticas não lineares de C_{60} tem sido amplamente estudadas [78-80]. Estas propriedades também foram estudadas nos filmes de C_{70} usando a técnica de espectroscopia de geração do terceiro harmônico [81].

Dispositivos Semicondutores

É conhecido que o transporte eletrônico através de uma membrana é fundamental na fotossíntese, na respiração mitocôndria e nos dispositivos de sistemas moleculares para conversão de energia solar. Relativamente, poucas moléculas sintéticas têm mostrado facilidade para transportar elétrons através de camadas lipídeas. Como os fulerenos possuem baixo potencial de redução, a

transferência de carga tanto em estados fundamentais quanto em estados excitados, teria um comportamento interessante. Foi relatada a transferência eletrônica desde várias aminas e colóides semicondutoras para o C_{60} singleto e tripleto fotoexcitado. Os C_{60} e C_{70} localizados entre uma dicamada lipídea, podem agir como eficientes aceitadores de elétrons na interface [82]. Os fulerenos podem transportar eficientemente carga negativa através da membrana. No entanto, o mecanismo de transferência eletrônica a través da dicamada lipídea e os limites de sua taxa máxima ainda são desconhecidos [83].

Adsorventes e Catalisadores

A fuligem residual formada na evaporação do grafite no processo de obtenção de fulerenos pode ser ativada por aquecimento em presença de CO_2 , adquirindo um volume de microporos internos surpreendentemente alto ($> 0,25 \text{ ml/g}$) e uma área superficial específica, *BET* (Brunauer-Emmett-Teller) de aproximadamente $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Uma grande proporção de poros têm diâmetros médios $\leq 0,5 \text{ nm}$. O material resultante é altamente absorvente a metano, mostrando propriedades de peneira e é mais inerte à oxidação que outras formas de carbono com elevada área superficial [84]. Este material teria aplicações importantes como catalisadores.

Como é sabido as moléculas C_{60} têm um diâmetro efetivo de 1 nm e forma uma rede *fcc* com parâmetro de rede $a = 1,417 \text{ nm}$., apresentando interstícios intermoleculares grandes. O volume excluído pela molécula C_{60} na estrutura cristalina é de $0,16 \text{ ml/g}$. O cristal C_{60} tem 4 interstícios octaédricos por cada cela unitária e o interstício tem um volume maior que $0,4 \times 0,4 \times 0,4 \text{ nm}^3$. Os espaços octaédricos estão separados entre si. Conseqüentemente, estes espaços podem funcionar como microporos ($< 2 \text{ nm}$) efetivos abertos. Estes espaços têm sido usados para dopagem de átomos metálicos. As moléculas acessíveis a microporos parcialmente comunicados nos cristais de C_{60} seriam adsorvidas. Foi determinada a presença de microporosidade nos cristais de C_{60} por adsorção de N_2 em 77° K e analisado a adsorvidade de moléculas de O_2 acima da temperatura de ebulição [85], resultando um volume de microporos de $0,014 \text{ ml/g}$, uma área superficial total de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma área superficial externa de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. A quantidade de O_2 adsorvida a 100 kPa e 303° K corresponde a uma molécula de O_2 para cada duas moléculas de C_{60} .

A fuligem residual obtida durante a síntese de fulerenos por evaporação num arco de plasma é aproximadamente 90% da massa inicial e contém 1% do solvente residual usado durante a extração. Foi mostrado [101] que a fuligem com 2% de tolueno residual e aquecida a 105° C durante 24 horas para evaporar os solventes residuais, apresenta propriedades adsorventes. A ativação da fuligem anterior em ar a 450° C durante 1 hora apresenta propriedades similares aos carbonos ativados em pós comerciais, tais como adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos de sistemas simples e de carbono orgânico total da água residual doméstica e industrial.

O C_{60} pode ser eletroquímica e reversivelmente reduzido a $C_{60}^{-1}, C_{60}^{-2}, C_{60}^{-3}$ [73]. Este comportamento originaria uma nova classe de catalisadores redox.

Materiais Magnéticos

Uma variedade de materiais cristalinos podem ser encapsulados em fulerenos. Para materiais magnéticos, o encapsulamento teria um duplo papel: como proteção contra a degradação das partículas sensíveis ao ar e como redutor do acoplamento entre as partículas individuais, abrindo assim o caminho para aplicações como mídias magnéticas de gravação de ultra alta densidade [103,104].

Bibliografia

- [1] Kroto, H.W., et. al., *Nature*, **318**, 162, (1985).
- [2] Curl R.F., Smalley R.E., *Sci. Am.*, 32 (1991).
- [3] Heath J.K., O'Brien S.C., Zhnag Q., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Smalley R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985).
- [4] Newton M.D., Stanton R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2469 (1986).
- [5] Liithi H.P., Almlöf, *J. Chem. Phys. Lett.*, **135**, 357 (1987).
- [6] Latpathy S., *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 545 (1986).
- [7] Haddon R.C., Brus L.E., Raghavacari K., *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 459 (1986).
- [8] Larsson S., Volosov A., Rosén A., *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 501 (1987).
- [9] Wu Z.C., Telski D.A., George T. -F., *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 291 (1987).
- [10] Stanton R.E., Newton M.D., *J. Phys. Chem.*, **92**, 2141 (1988).
- [11] Weeks D.E., Harter W.G., *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 2141 (1988).
- [12] Weeks D.E., Harter W.G., *J. Chem. Phys.*, **90**, 4744 (1989).
- [13] Elser V., Haddon R.C., *Nature*, **325**, 792 (1987).
- [14] Slanina Z., et.al., *J. Mol. Struct.*, **202**, 169 (1989).
- [15] Fowler P.W., Lazzeretti P., Zanasi R., *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 79 (1990).
- [16] Haddon R.C., Elser V., *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 362 (1990).
- [17] Dresselhaus M.S., et. al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, NY, 1995.
- [18] Klein D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1301 (1988).
- [19] Aihara J., Yoshida M., *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **19**, 194 (2001).
- [20] Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Suzuki S., Shiromaru H., Miyake Y., Saito K.,

- Ikemoto I., Kainosho M., Achida Y., *Nature*, **357**, 142 (1992).
- [21] Diederich E., Whetter R.L., Thilgen C., Ettl R., Chao J, Alvarez M.M. *Science*, **254**, 1768 (1991).
- [22] Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T., Suzuki S., Shiromaru H., Miyane Y., Saito K., Ikemoto I., Kainosho N., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **359**, 3 (1995).
- [23] Achiba Y., Kikuchi K., Nakahara N., Aihara Y., Wakabayashi T., Miyane Y., Suzuki S., Shiromaru H., Miyaki Y., Saito K., Ikemoto I., Kainosho N., *Nature* **357**, 142 (1992).
- [24] Cioslowski J., Fleishman E.J., *Chem. Phys.*, **94**, 3730 (1991).
- [25] Nomenclatura atribuida a O. Chesnowski segundo a referência 27.
- [26] Hawkins J.M., Lewis T. A. , Loren S.D., Meyer A. , Heath J. R., Sabato Y., Saykally R.J., *J. Org. Chem.*, **55**, 6250 (1990).
- [27] Weiss F.D., Elkind J.L., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4464 (1988).
- [28] Pietzak B., Waiblinger M., Almeida Murphy T., Weidinger A. , Höhne M., Dietel E., Hirsch A., *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 259 (1997).
- [29] Pietzak B., Waiblinger M., Almeida Murphy T., Weidinger A. , Höhne M., Dietel E., Hirsch A., *Carbon*, **36**, 613 (1998).
- [30] Knapp C., Weiden N., Dime K.P., *Appl. Phys.* **A66**, 1 (1998).
- [31] Sueki K., Akiyama K., Kikuchi K., Nakahara H., *Chem. Phys. Lett.*, **291**, 37 (1998).
- [32] Okazaki T., Suenaga K., Lian Y., Gu Z., Shinohara H., *J. of Mol Graph. and Modell.*, **19**, 244 (2001).
- [33] Shinohara H., *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000).
- [34] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. Huffman D.R. *Nature* (London), **347**, 314 (1990).
- [35] Chai Y., Guo T., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Fure J., Wang L., Alford J.M., Smalley R.E., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- [36] Johnson R.D., de Vires M.S., Salem J.R., Bethune D.S., Yannoni C.S., *Nature*, **355**, 239 (1992).
- [37] Peirier D.M., Knupfer M., Waever J.H., Andreoni W., Laasonen K., Parrinello P., Bethune D.S.,
Kikuchi K., Achiba Y., *Phys. Rev. B*, **49** 17403 (1994).

- [38] FULPROP'S Programme. www.ifw_dresden.de/iff/II/spec/fulprop/highlights/highlights.htm
- [39] Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A., Loren S., Hollander F.J., *Science*, **252**, 312 (1991).
- [40] Holloway J.H., et. al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1991).
- [41] Haufler R.E., et. al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990).
- [42] Haddon R.C., et. al., *Nature*, **350**, 320 (1991).
- [43] Selig H., et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991).
- [44] Hirsch A., Nuber B., *Acc. Chem. Res.*, **32**, 795 (1999).
- [45] Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Fleming R.M., Tycko R., Ramirez A. P., Siegrist T., Dabbagh G., Barrett S.E., *Nature*, **356**, 416 (1992).
- [46] Gu C., Stepniak F., Poirier D.M., Jost M.B., Benning P.J., Chen Y., Ohno J.R., Martins J.L., Weaver J.H., Fuer J., Smalley R.E., *Phys. Rev B*, **45**, 6348 (1992).
- [47] Stephens P.W., Mihaly L., Lee P.L., Whetten R.L., Huang S.-M., Kaner R., Diederich F., Holczer K., *Nature*, **351**, 632 (1991).
- [48] Fleming R.M., Ramirez A. P., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Haddon R.C., Zahurak S.M., Makhija A. V., *Nature*, **352**, 787 (1991).
- [49] Fleming R.M., Rosseinsky M.J., Ramirez A. P., Murphy D.W., Tully J.C., Haddon R.C., Siegrist T., Tycko R., Galrum S.H., Marsh P., Dabbagh G., Zahurak S.M., Makhija A. V., Hampton C., *Nature*, **352**, 701 (1991).
- [50] Zhou O., Fischer J.E., Coustel N., Kycia S., Zhu Q., McGhie A. R., Romanow W.J., McCauley Jr. J.P., Smith A. B.III, Cox D.E., *Nature*, **351**, 462 (1991).
- [51] Saito S., Oshiyama A., *Phys. Rev. B*, **44**, 11536 (1991).
- [52] Miyamoto Y., Oshiyama A., Saito S., *Solid State Commun.*, **82**, 437 (1992).
- [53] Zhou O., Cox D.E., *J. Phys. Chem Solids*, **53**, 1373 (1992).
- [54] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *J. of Raman Spectroscopy*, **27**, 351 (1996).
- [55] Hebbard A. F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Galrum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A. P., Kortan A. R., *Nature*, **350**, 600 (1991).
- [56] Tycko R., Dabbagh G., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Fleming R.M., Ramirez A. P., Tully J.C., *Science*, **253**, 884 (1991).
- [57] Tycko R., Dabbagh G., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Ramirez A. P., Fleming R.M., *Phys.*

- Rev. Lett.*, **68**, 1912 (1992).
- [58] Reportagem de Service R.F., *Science*, **293**, 1570 (2001).
- [59] Mc Cauley J.P.Jr., Zhu Q., Coustel N., Zhou O., Vaughan G., Idziak S.H.J., Fisher J.E., Yozer S.W., Groski D.M., Bykovetz N., Lin C.L., McGhie A. R., Allen B.H., Romanow W.J., Denenstein A. M., Smith A. B.III. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8537 (1991).
- [60] Fleming R.M., Rosseinsky M.J., Ramirez A. P., Murphy D.W., Tully J.C., Haddon R.C., Siegrist T., Tycko R., Glarum S.H., Marsh P., Dabbagh G., Zahurak S.M., Makhija A. V., Hampton C., *Nature*, **353**, 868 (1991).
- [61] Zhu Q., Zhou O. , Coustel N., Vaughan G.B.M., Mc Cauley Jr. J.P., Romanow W.J., Fischer J.E., Smith A. B.III, *Science*, **254**, 545 (1991).
- [62] Eklund P.C., Zhou P., Wang K., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1391 (1992).
- [63] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *J. Mater. Res.*, **8**, 2054 (1993).
- [64] Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.C., *Phys. Rev. B*, **45**, 6923 (1992).
- [65] Schlüter M. A. , Lannoo M., Needless M., Baraff G. A., Tománek D., *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1473 (1992).
- [66] Jishi R. A., Mirie R.M., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, **45**, 13685 (1992).
- [67] Hebard A. F., *Phys. Today*, **45**, 26 (1992).
- [68] Dong Z.H., Zhou P., Holden J.M., Eklund P.C., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., *Phys. Rev. B*, **48**, 2862 (1993).
- [69] Wang K.A. , Rao A. M., Eklund P.C., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., *Phys. Rev. B*, **48**, 11375 (1993).
- [70] Heiney P.A., et.al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).
- [71] Samara G., et.al., *Phys. Rev. B*, **67**, 3136 (1991).
- [72] Kriza G., et. al., *J. Phys. I. (France)*, **1**, 1361 (1991).
- [73] Meilunas R.J., et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3461 (1991).
- [74] Eom C.B., Hebard ^aF., Trimble L.E., Celler C.K., Haddon R.C., *Science*, **259**, 1887 (1993).
- [75] Tománek D., Schlüter M. A., *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2331 (1991).
- [76] Brenner D.W., et. al., *Thin Solid Films*, **206**, 220 (1991).

- [77] Brushan B., et. al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3253 (1993).
- [78] Blau W.J., et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1423 (1991).
- [79] Meth J.S., et. al., *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 26 (1992).
- [80] Hoshi H. et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1397 (1991).
- [81] Kaizar F. et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1617 (1994).
- [82] Tsang S.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1519 (1993).
- [83] Niu S., et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5791 (1991).
- [84] Hwang K.C., et. al., *Nature*, **361**, 138 (1993).
- [85] Kamko K., et. al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 6764 (1993).
- [86] Cleveland T.G., *Carbon*, (1995).
- [87] Murdoch E.S., et. al., *IEEE Trans. Mag.*, **28**, 3078 (1992).
- [88] Yogi T., et. al., *IEEE Trans. Mag.*, **29**, 307 (1993).

Capítulo 2

Síntese de Fullerenos no GCA

2.1 Síntese de Fullerenos C_{60}/C_{70}

Desde a descoberta dos fullerenos em 1985, quando foram produzidas quantidades muito pequenas que não permitiam sua caracterização completa, a comunidade científica ficou interessada em desenvolver técnicas e métodos de síntese em quantidades macroscópicas suficientes para sua total caracterização e eventuais aplicações.

Em 1990, W. Krätschmer e D. R. Huffman [1] aperfeiçoaram o método que permitiu a síntese de quantidades macroscópicas do novo material (em maior concentração: C_{60} e C_{70}).

O método de síntese está baseado num arco de descarga AC entre eletrodos de grafite e uma pressão de, aproximadamente, 100Torr de He. A corrente foi aplicada a partir de uma máquina de solda AC comum. O calor gerado no ponto de contato entre eletrodos evapora o grafite para formar uma fuligem que é condensada nas paredes refrigeradas do reator. Um equipamento desse tipo é capaz de produzir algumas gramas da mistura C_{60}/C_{70} por dia. Aproximadamente 15% da fuligem contém fullerenos, entre elas, ~13% de C_{60} e ~2% de C_{70} e outros fullerenos em quantidades muito pequenas. Dependendo das condições de operação e da configuração do reator, o rendimento de síntese de fullerenos pode chegar até 40% [2].

A caracterização da fuligem obtida pode ser realizada por várias técnicas bem conhecidas na física da matéria condensada. As mais utilizadas são: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, Difração de raios X (DRX) e Difração de elétrons.

No GCA existiam dois Fornos a Arco de Plasma desenhados originalmente para fundir elementos constituintes de compostos metálicos e ligas [3], denominados “Forarco I” e “Forarco II”.

Em atenção ao interesse em materiais carbonosos avançados, o GCA decidiu produzir fulerenos. Em tal sentido, foi implementada a rotina experimental de W. Krätchmer e D. R. Huffman a partir da modificação do Forarco II e da extração com tolueno da fuligem produzida pela pirólise por plasma de grafites sintéticos [4] de origens diversas, incluindo também aqueles preparados no GCA com materiais carbonosos de biomassa [5].

2.2 Modificações no Forarco II

Antes da modificação do Forarco II, ele estava formado basicamente pelas seguintes partes:

- Um eletrodo móvel (cátodo), em forma tubular e refrigerado por água, com ponta de cobre.
- A câmara é formada por um tubo de *pyrex* de 24cmx20cmx0,7cm, apoiado sobre uma base de aço inox. A tampa é um disco de alumínio de aproximadamente 30 cm de diâmetro e 1,5 cm de espessura com um furo no centro para a passagem do cátodo. O tubo está separado tanto da base quanto da tampa por anéis *o'ring* para manter a vedação a vácuo. Para manter a fixação entre a base, a parede da câmara e a tampa, são utilizados três hastes colocados externamente. Entre a tampa e o eletrodo móvel existe uma peça de conexão de berílio tipo sanfona. A base é um disco de aço inox com as mesmas dimensões que a tampa com furos para as conexões com a bomba de vácuo e a tubulação de gás. No centro da base de aço inox é fixado um disco de cobre refrigerado por água, de 16cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura. Sobre este disco é apoiado um tubo de cobre de 12 cm de diâmetro, 4 cm de altura e 3 mm de espessura agindo como blindagem, protegendo assim a parede de *pyrex*.

Na figura 2.1 é mostrado um esquema simplificado do Forarco II antes de sua modificação.

Visando obter quantidades macroscópicas de fulerenos, o Forarco II foi modificado ficando com uma configuração formada pelas seguintes partes:

- Um eletrodo negativo (cátodo) móvel, em forma tubular e refrigerado por água, em cuja ponta fixa-se uma peça cilíndrica de grafite a partir do qual, gera-se o arco de plasma.

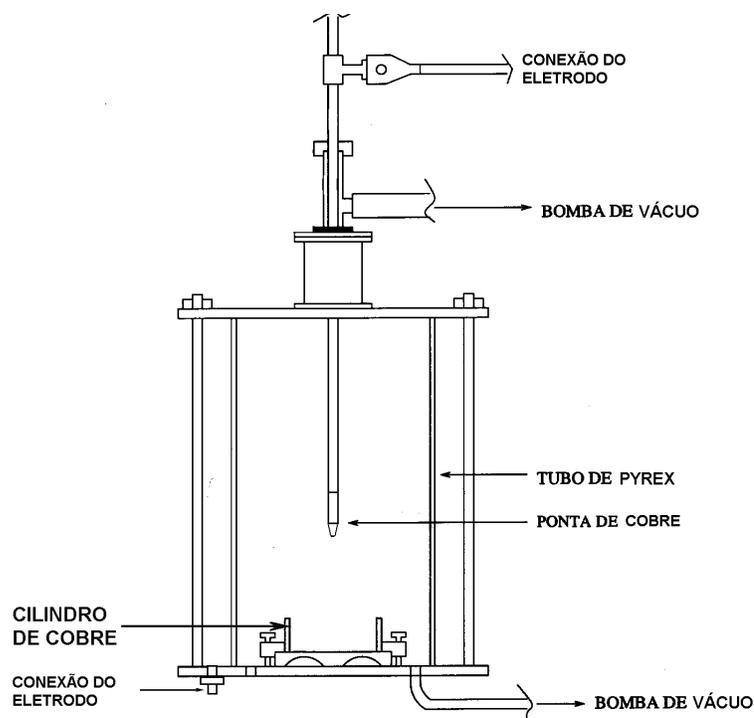


Figura 2.1 Esquema simplificado do Forarco II antes de sua modificação.

- Um eletrodo positivo (ânodo) fixo, de cobre em forma de disco e refrigerado por água, com um cilindro de cobre pequeno fixo no seu centro, neste são fixadas as varetas de grafite de 6,35 mm de diâmetro. As varetas de grafite são transformadas por ação do arco, numa fuligem que contém fulerenos (C_{60}/C_{70}) e materiais relacionados.
- Dentro da câmara, tem-se um invólucro (campânula) de *pyrex* de 11,8 cm de diâmetro e 22,5 cm de altura, sobre cuja superfície interna, onde a temperatura é próxima de 700°C , condensa o material obtido em forma de fuligem. A parede de *pyrex* permite a visualização direta do processo de síntese.

Adicionalmente, para pôr em funcionamento o Forarco II, a unidade está constituída por:

- Uma fonte convencional para solda elétrica DC com regulagem de corrente entre 0 e 300 ampères.
- Uma bomba de vácuo de 10litros/minuto de vazão para limpeza de gases da câmara e controlar a injeção do gás de trabalho a baixa pressão. Geralmente como gás de trabalho, é utilizado o gás hélio que gera o melhor rendimento de síntese de fulerenos (de 5-10%).

O plano de automação do Forarco II foi executado visando simplificar sua operação e com isto aumentar o número de vezes de uso por dia. Foram feitas as partes mecânicas para instalar um motor de passo sobre a peça de conexão entre o cátodo e a tampa da câmara. O motor de passo, através de seu controlador eletrônico, permite deslocar o cátodo visando manter constante a distância entre os extremos do cátodo e ânodo. O arco pode ser mantido até aproximadamente 4 mm de distância entre ditos extremos. Para distâncias maiores não tem arco. Durante o arco, a vareta de grafite (ânodo) se consome e se transformando numa fuligem que se espalha e se condensa sobre as paredes internas do invólucro coletor de *pyrex*. Com o propósito de evitar a deformação da parte inferior da campânula de *pyrex*, por causa da alta temperatura (600-700°C) na região próxima da base da câmara, foi inserido, um tubo de cobre. Ele está apoiado sobre o disco de cobre refrigerado (base da câmara). Assim, ele também age como parte da superfície coletora da fuligem produzida (ver Figura 2.2).

A automação do sistema foi testada visando obter fulerenos e metalofulerenos. Em particular, foram obtidos fulerenos a partir da pirólise de eletrodos de grafite ultra puro (*Ultra F Purity from Carbon of America*) com 6,35 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento. A nova configuração do Forarco II, com as mudanças simples é mostrada nas Figuras 2.2a e 2.2b.

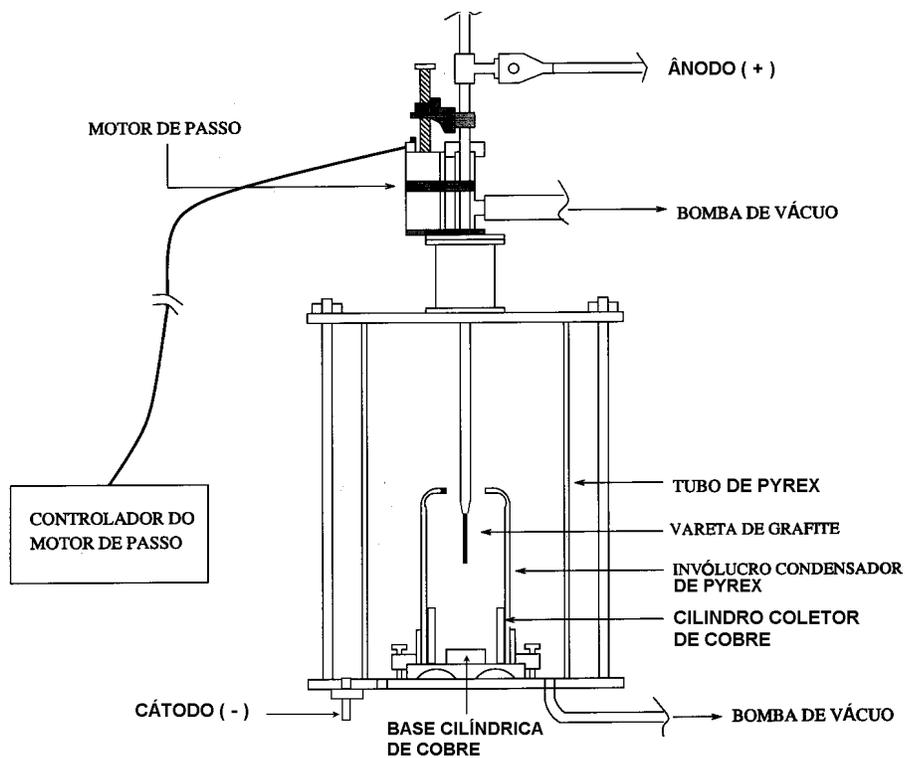


Figura 2.2a Esquema simplificado do Forarco II modificado.



Figura 2.2b Vista geral do Forarco II modificado.

2.3 Funcionamento do Forarco II

O procedimento de operação consiste em:

- Com ajuda da bomba de vácuo, é retirado o ar da câmara até atingir pressões próximas de 10^{-2} Torr. O nível de pressão não foi menor, já que a câmara contém peças em latão, as quais retêm muita umidade, e as mangueiras de conexão utilizadas não são especiais para vácuo, permitindo degaseificar os gases adsorvidos nela durante um período de tempo muito prolongado. Embora a vazão da bomba utilizada seja alta (10 litros/minuto), para atingir a pressão de 10^{-2} Torr, geralmente, são necessárias de 4 a 6 horas de bombeamento.
- A lavagem do volume contido pela câmara é feita com o próprio gás de trabalho (hélio) por três vezes.
- Para retirar a umidade retida nas peças de grafite (vareta e cilindro fixados no ânodo e cátodo, respectivamente), assim como a umidade retida no resto do volume da câmara, é produzido um curto circuito entre eletrodos por contato direto. Nesse momento a vareta começa se tornar

incandescente. Em todo instante a válvula que conecta a bomba de vácuo com a câmara permanece aberta e a corrente aplicada se mantém na posição mínima de 60 ampères. A pressão da câmara começa a aumentar e após poucos minutos experimenta uma queda. Quando isto ocorre, a corrente é aumentada em 20 ampères. Assim, o processo é repetido até atingir uma corrente de 100-120 ampères. Depois de aproximadamente 15 minutos, espera-se que seja atingida a pressão desejada na câmara. Durante o curto circuito os eletrodos são refrigerados a água.

- Tendo desligada a fonte de corrente, é injetado na câmara o gás de trabalho (He) até atingir a pressão parcial desejada (para obter um bom rendimento de C_{60}/C_{70} , é desejável 100-200 Torr de He [1,2]).
- Antes de iniciar o processo de síntese, é conectado um voltímetro entre os eletrodos. Ele permite controlar o *gap* entre eles, pois a diferença de potenciais entre eletrodos é aproximadamente proporcional ao *gap*. Para cada valor do *gap* em mm, existe uma correlação direta com um valor em volts. O voltímetro é particularmente útil quando a fuligem produzida e condensada na parede interna da campânula, torna invisível o arco. Antes de ligar a fonte, a água deve estar fluindo. Quando se liga a fonte de corrente, inicia-se o arco mediante uma separação brusca entre eletrodos, mantendo-se um *gap* de 2-4 mm. O controlador do motor de passo é ligado para mover o cátodo com uma rapidez previamente definida para manter o *gap* desejado durante o consumo do ânodo (vareta).
- Imediatamente, é estabelecida a corrente elétrica desejada (80-120 A). A temperatura na câmara começa a aumentar com tendência ao equilíbrio termodinâmico do sistema. Paralelamente, a pressão do gás também aumenta até um valor de patamar de aproximadamente 140 Torr quando a pressão inicial é 100 Torr.
- A temperatura no centro do arco atinge valores ao redor de 4000°C. No entanto, a temperatura cai bruscamente a valores próximos de 700°C numa distância radial igual ao raio da campânula de *pyrex* de 11,8 cm de diâmetro. Esta campânula não chega a se fundir. O processo de transformação do grafite demora aproximadamente 15-20 minutos. A temperatura na superfície externa da parede de *pyrex* da câmara fica em torno de 80-90 °C.
- O resfriamento da câmara demora aproximadamente uma hora.

Seguindo as recomendações dadas na literatura para atingir um melhor rendimento de obtenção de fulerenos, foi aplicada uma corrente DC de 80A, e uma pressão parcial de He de 100 Torr, a qual se estabiliza em 140 Torr quando o equilíbrio térmico é atingido no sistema. A potência aplicada fica em torno de 2,8 KW. A taxa de consumo da vareta de grafite é de aproximadamente 68 mg/min, quando a distância entre os extremos dos eletrodos se manteve em torno de 4 mm. O controle do deslocamento do cátodo foi realizado com ajuda do voltímetro (aproximadamente 35V entre eletrodos). Na Figura 2.3 se pode observar o comportamento dos parâmetros mais importantes durante a síntese de fulerenos.

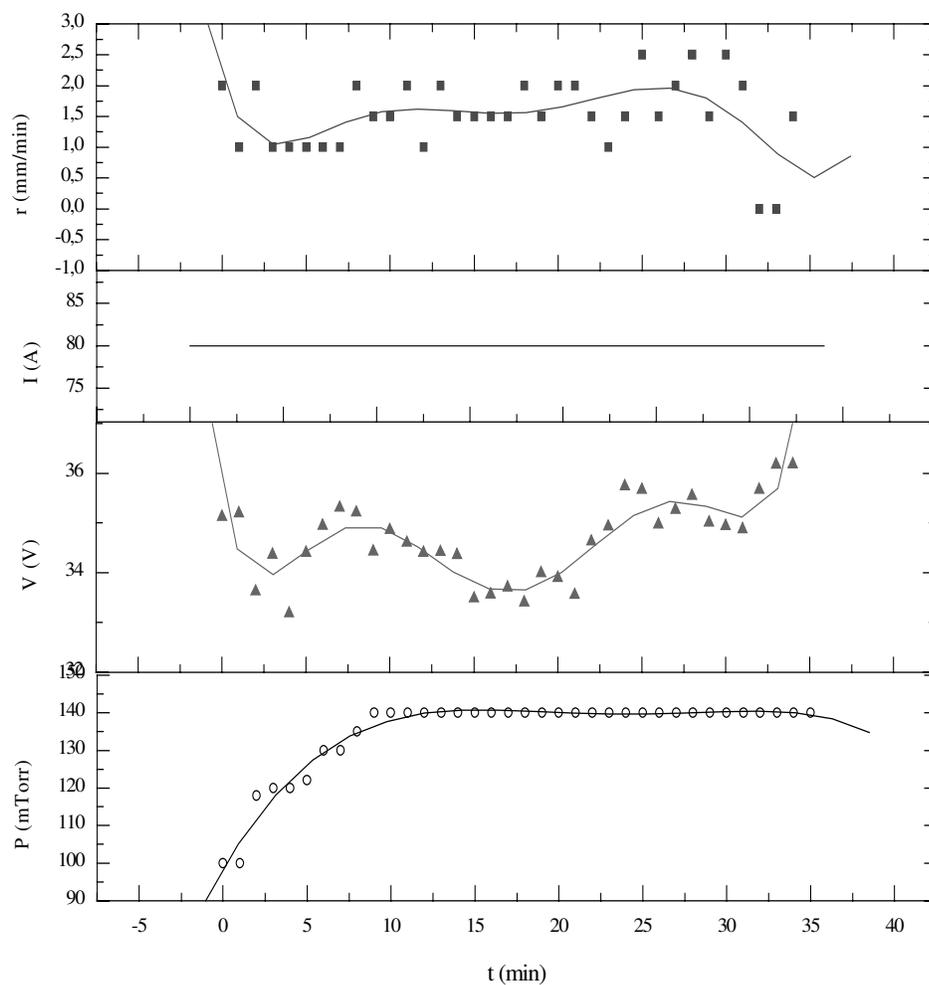


Figura 2.3 Comportamento dos principais parâmetros de funcionamento do Forarco II, durante a síntese de fulerenos. (P) pressão interna de He; (V) voltagem DC entre eletrodos; (I) corrente DC da fonte e (r) rapidez de deslocamento do cátodo.

Depois de realizada a experiência, podemos observar o seguinte:

- Fica uma ponta residual da vareta de grafite de aproximadamente 1 cm de comprimento com um perfil assimétrico. Esta assimetria atribui-se, por um lado, ao não alinhamento vertical perfeito da vareta, em relação ao plano horizontal da face mais próxima do cilindro da base, e por outro, ao movimento aleatório do arco.
- Na face superior da base cilíndrica de cobre, forma-se um depósito em forma de vulcão, com uma altura entre 1,5-2 cm e um diâmetro médio de aproximadamente 1,5 cm. A região central interna tem aspecto de pó e contém nanotubos de carbono de parede múltipla tal como foi relatado na literatura [6]. A camada em volta desta região central é dura e está constituída por partículas de carbono amorfo.
- O resto da massa da vareta de grafite transformada por ação do arco, fica espalhada e condensada sobre as superfícies coletoras do invólucro de *pyrex*, do cilindro de cobre, da base, e em menor proporção na superfície externa do ânodo.

Na Figura 2.4 mostra-se um esquema simplificado da distribuição do material resultante.

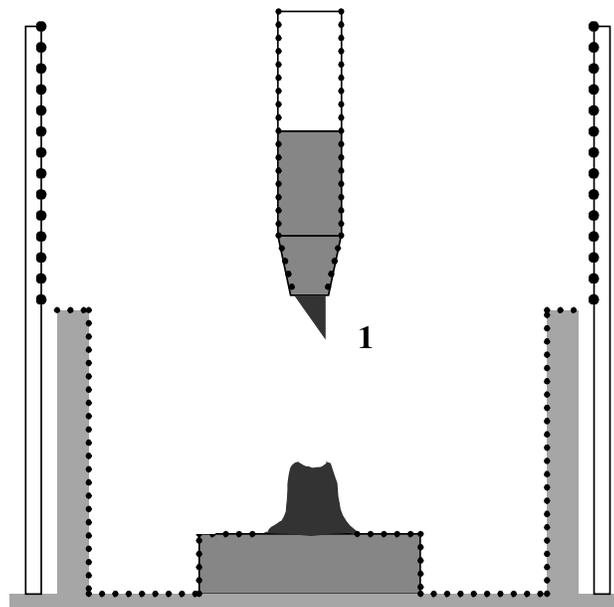


Figura 2.4 Regiões de distribuição da fuligem produzida durante a síntese de fulerenos. (1) segmento residual da vareta de grafite; (2) vulcão formado; (3) fuligem sobre a base cilíndrica de cobre e sobre o disco de cobre (cátodo); (4) fuligem sobre o cilindro coletor de cobre; (5) fuligem sobre o invólucro de *pyrex* e (6) fuligem sobre o ânodo.

2.4 Caracterização da Fuligem Produzida

As técnicas de caracterização da fuligem produzida foram as seguintes: Espectroscopia de absorção na região infravermelho (IV), Difração de raios X (DRX), e Adsorção de gases. As duas primeiras têm a vantagem de apresentar espectros com picos bem definidos e em número relativamente pequeno. A adsorção de gases permite revelar as propriedades porosas do material e sua potencial aplicação como adsorvente, filtro, ou até como componente para eletrodos de baterias de lítio iônico.

Para analisar a influencia do cilindro coletor de cobre sobre o rendimento de produção de fullerenos, foram realizadas duas experiências com aproximadamente os mesmos parâmetros de funcionamento (pressão de hélio, corrente, gap entre eletrodos): **A**- sem o cilindro coletor de cobre e **B**- com o cilindro coletor de cobre. Em cada caso, a fuligem obtida foi removida com pincel a partir de duas regiões: **a**- cátodo sem o cilindro de coletor de cobre, **b**- cátodo com o cilindro coletor de cobre, **c**- superfície coletora de *pyrex* (campânula) e **d**- superfície coletora de cobre (cilindro). Na Figura 2.5 são mostrados os espectros IV para os casos A e B, a partir de pastilhas de KBr.

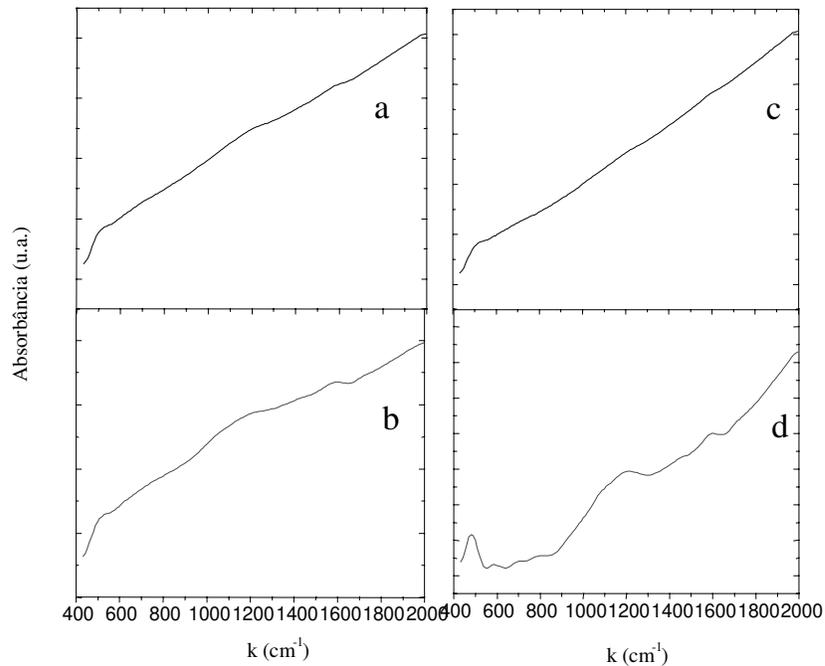


Fig. 2.5 Espectros de absorção na região infravermelho da fuligem obtida nas regiões **a**, **b**, **c** e **d** mencionadas no texto.

Os espectros **a** e **c** indicam pouca presença de fulerenos, em particular de C_{60} , enquanto que nos espectros **b** e **d** começam a aparecer bandas de absorção que revelam a presença de C_{60} e C_{70} , sendo que o espectro **d** revela uma maior concentração de C_{60} e C_{70} já que ele se aproxima mais do espectro de absorção típico para uma fuligem contendo a mistura de C_{60} e C_{70} [87]. Este resultado é muito importante, pois ele revela que acontece uma maior condensação de fulerenos nas paredes coletoras menos quentes, ou seja, quanto maior seja o gradiente térmico entre a região do arco (lugar onde formam-se os fulerenos) e as superfícies de condensação dos mesmos (superfícies coletoras da fuligem), a concentração de fulerenos nessas superfícies, será maior. Isto indica que em nosso sistema (Forarco II) a superfície coletora deve estar mais refrigerada.

Para complementar a análise por absorção no infravermelho, foram feitos espectros de difração de raios X de alta resolução, (difratômetro RIGAKU com radiação da linha $Cu-K_{\alpha}$, com 2s por passo e eletrodo rotativo) do material removido das mesmas regiões **a**, **b**, **c** e **d** mencionadas acima. Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 2.6.

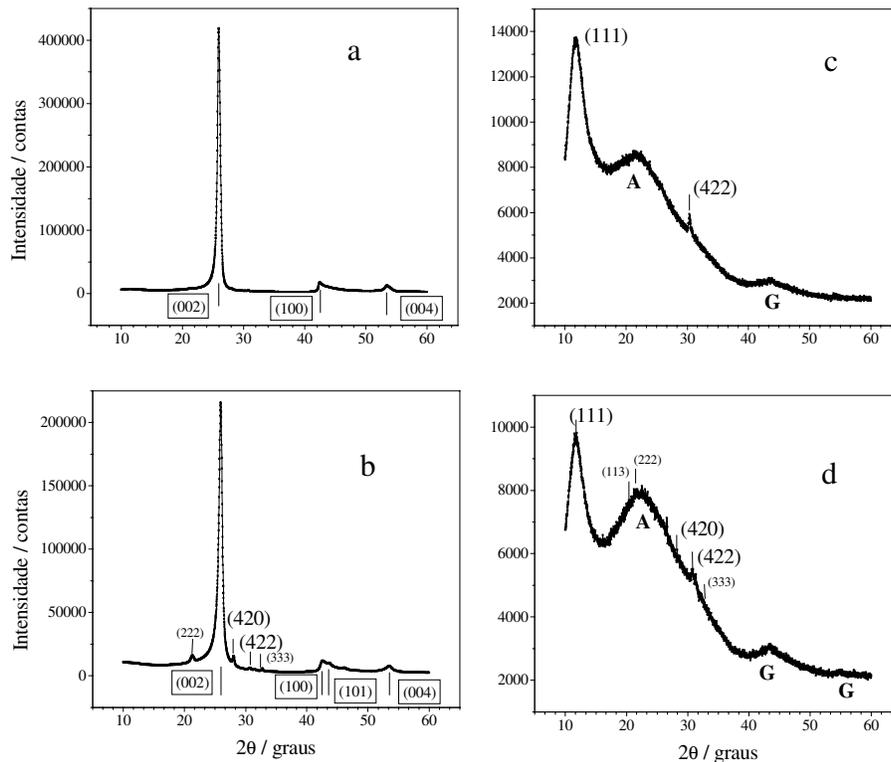


Fig. 2.6 Espectros de difração de raios X do material obtido nas mesmas regiões **a**, **b**, **c** e **d** mencionadas no texto, e relacionadas com a Figura 2.5.

Os espectros revelam claramente a presença de várias fases. A fase de carbono amorfo (espectros **c** e **d**), revelada pela banda larga A com um pico em aproximadamente 22° o qual, corresponde aos índices de reflexão 222, que por sua vez estão associados ao parâmetro L_c (comprimento de coerência dos carbonos grafíticos) e com outro pico em 39° , que por sua vez estão associados ao parâmetro L_a (diâmetro das unidades estruturais básicas). A fase cristalina *fcc* do C_{60} é facilmente reconhecida nos espectros **c** e **d**, pelo pico intenso em aproximadamente 11° (associado aos índices de reflexão 111) e pelo pico em $30,8^\circ$ (associado aos índices de reflexão 422). A fase cristalina do carbono grafítico é reconhecida nos espectros **a** e **b** pelo pico intenso em $26,5^\circ$ (índices de reflexão 002) e pelos picos menos intensos entre 41° e 43° (índices de reflexão de 100 e 001) e em $54,8^\circ$ (índices de reflexão 004).

Portanto, podemos inferir que, efetivamente, a condensação de fulerenos é mais favorecida nas superfícies mais refrigeradas (espectro **d** associado à superfície coletora de cobre e em menor concentração, na superfície coletora de *pyrex*, espectro **c**); e menos favorecida (espectro **b**- cátodo com o cilindro coletor de cobre) ou quase nada (espectro **a**- cátodo sem o cilindro coletor de *cobre*) nas superfícies mais quentes.

Adicionalmente, a fuligem obtida foi analisada do ponto de vista de sua porosidade. Como já foi mencionado no Capítulo 1 (Seção 1.3) os fulerenos, e em particular, as moléculas C_{60} apresentam uma estrutura porosa em estado sólido, pois elas condensam numa estrutura *fcc* com interstícios octaédricos e tetraédricos, sendo que o volume excluído pela molécula nesta estrutura cristalina é de $0,16 \text{ ml/g}$. O cristal C_{60} tem interstícios intermoleculares grandes, em particular, 4 interstícios octaédricos por cada cela unitária, sendo que cada interstício ocupa um volume maior que $0,4 \times 0,4 \times 0,4 \text{ nm}^3$. Portanto, ditos espaços podem funcionar como microporos efetivos abertos (com diâmetros médios menores que 2 nm).

Em particular, foram feitas medições da área superficial específica BET (*Brunnauer, Emmet, Teller*), da fuligem obtida, num equipamento de absorção dinâmica *Quantasorb Sorption System Quantachrome*. Foram consideradas amostras coletadas das seguintes regiões: vulcão formado sobre o ânodo, ao redor do vulcão, superfície coletora de cobre e cátodo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2.7 e na Tabela 2.1.

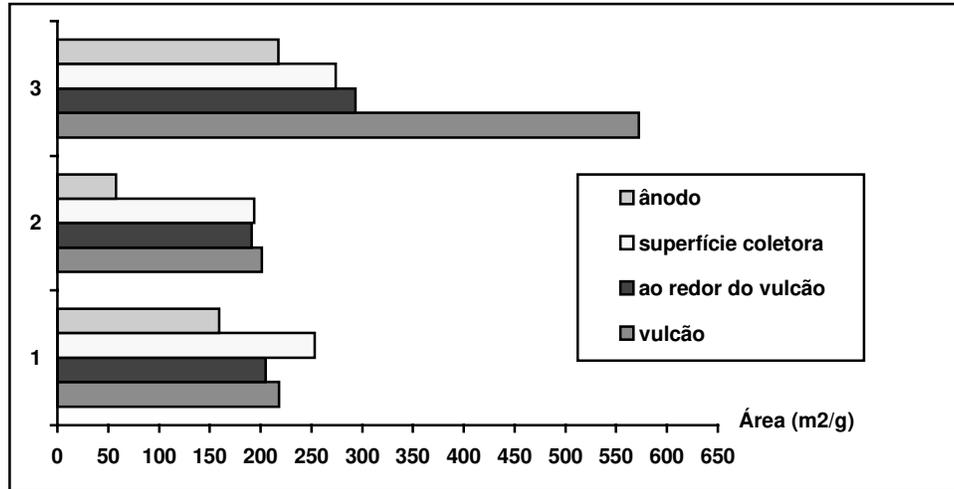


Figura. 2.7 Áreas superficiais específicas BET, usando N_2 como adsorbato, da fuligem obtida no Forarco II nas regiões mencionadas no texto, acima. (1) reator com superfície coletora de cobre, $I = 80$ A, $P = 140$ Torr; (2) reator com superfície coletora de pyrex, $I = 80$ A, $P = 160$ Torr e (3) reator com superfície coletora de pyrex, $I = 100$ A, $P = 190$ Torr. (I) corrente DC aplicada e (P) pressão parcial final de hélio.

Tabela 2.1 Áreas superficiais específicas BET do material obtido no Forarco II conforme a Figura 2.7.

Região \ Condições	1	2	3
Vulcão	218,2 m^2/g	201,1 m^2/g	572,4 m^2/g
Ao redor do vulcão	204,8 m^2/g	190,9 m^2/g	293,2 m^2/g
Superfície coletora	253,2 m^2/g	193,4 m^2/g	273,8 m^2/g
Ânodo	158,9 m^2/g	57,8 m^2/g	217,7 m^2/g

Observa-se que as áreas superficiais específicas são maiores nos dois tipos de superfícies coletoras, no vulcão e nos arredores do vulcão, ou seja, nas regiões mais quentes, já que nestas, a refrigeração é parcial (por contato com a base de cobre que está diretamente refrigerada). De outro lado, a área específica é menor no ânodo, ou seja, na região menos quente, já que nesta, a refrigeração é direta. Também observa-se que quando a temperatura em cada região considerada aumenta (devido a um aumento da corrente, de 80 A para 100 A (do caso dois para o caso três)), o material obtido no vulcão também aumenta sua área superficial específica de 201 m^2/g para 572

m^2/g . Este resultado mostra que o material sintetizado já apresenta áreas superficiais específicas elevadas sem tratamento térmico adicional de ativação.

2.5 Separação de Fullerenos C_{60}/C_{70}

Os métodos mais usados para separar os fullerenos a partir da fuligem obtida pelo método de Krätschmer-Huffman podem ser classificados em duas classes: os métodos químicos (separação cromatográfica usando: alumina ou sílica gel [8], carbono ativado ou fibras de carbono ativado [9], e até carvão mineral [10]; separação por cristalização fracionária [11] e a separação combinada cromatográfica e por cristalização fracionária [12]) e o método físico (separação térmica em fase vapor). Os métodos químicos exploram a capacidade de dissolução dos fullerenos em solventes aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,2,3,5-tetrametilbenzeno e outros como CS_2 e *O-xylene*. A grande desvantagem dos métodos químicos consiste em que os fullerenos são contaminados durante a separação com traços de solventes, além disso, até hoje, não foi possível separar os fullerenos maiores (C_{76} , C_{82} , C_{84} , etc.) em grandes quantidades, nem os metalofulerenos do tipo $M@C_{84}$ e $M@C_{60}$, já que eles são insolúveis nos solventes orgânicos mais conhecidos. Unicamente $M@C_{82}$ é extraído com solventes [13-15]. Não entanto, o método térmico não usa solventes e explora o fato que cada espécie de fullereno possui uma entalpia de sublimação e pressão de vapor bem definidas, que podem ser diferenciadas por um gradiente de temperatura. Este é um método mais simples e barato em relação aos métodos químicos.

Em particular, Chahan Yeretizian e colaboradores, tiveram sucesso em separar termicamente fullerenos e metalofulerenos explorando as diferenças nas temperaturas de sublimação, sem uso de solventes orgânicos [16]. Os fullerenos foram sublimados da fuligem produzida e condensados sobre um tarugo de quartzo submetido a um gradiente térmico (gradiente de sublimação). A composição do material foi analisada mediante espectrometria de massas por desorção laser. Foram observadas regiões contendo C_{84} e metalofulerenos na faixa: $La@C_{74} - La@C_{82}$. O fullereno C_{74} , que não pode ser extraído por solventes, também foi observado.

No GCA foi iniciada a montagem do "Separador de Fullerenos em Fase Vapor", baseando-se nas sugestões do Pesquisador visitante, John G. Huber, e nas experiências com sucesso de Chahan Yeretizian e colaboradores [16].

Em nosso caso, foi construído um forno vertical de duas zonas, uma inferior para a vaporização da fuligem contendo os fulerenos e outra superior para a sucessiva condensação do material. No interior do forno é colocado um tubo de quartzo com fundo fechado, de 0,05 m de diâmetro e 0,6 m de comprimento. Na extremidade aberta do tubo é fixada uma serpentina de cobre com água fria. A tampa do tubo está conectada mediante tubos a uma bomba de vácuo e a um painel com medidores de pressão, medidores e controladores de temperatura, e uma válvula de gás. Com a finalidade de medir a temperatura no interior do tubo, foram feitos vários furos na tampa para a passagem de termopares (Figura 2.8a).

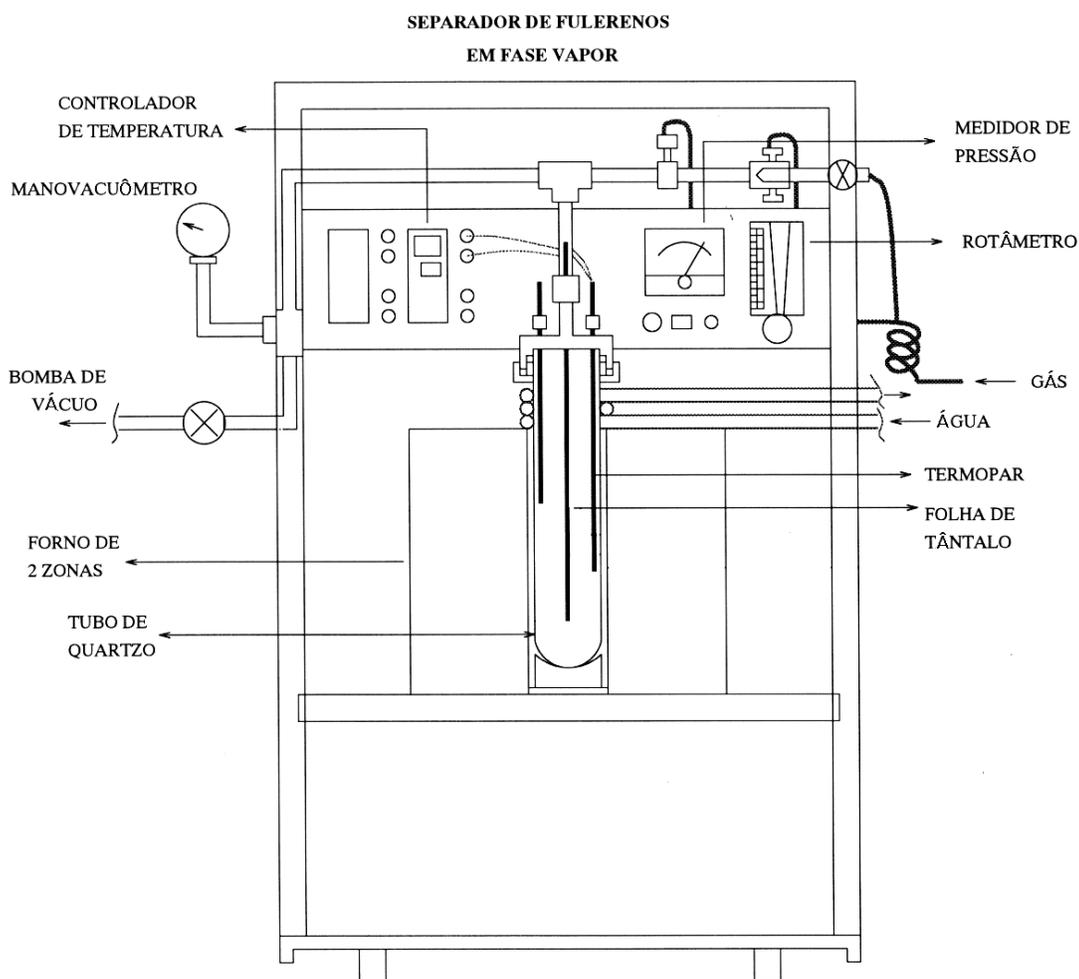


Figura 2.8a Esquema simplificado do separador de fulerenos em fase vapor.

Para facilitar a colocação de substratos no interior do tubo, o forno pode ser utilizado em posição horizontal. A Figura 2.8b mostra uma vista geral do separador de fulerenos.

Durante as experiências de caracterização do forno, observou-se que foi suficiente utilizar apenas a zona inferior de aquecimento. Considerando L , a distância ao longo do eixo do tubo de quartzo, medida a partir do fundo do tubo (posição da amostra), foram atingidas diferenças de temperatura da ordem de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, para $L = 15\text{cm}$.



Figura 2.8b Vista geral do separador de fullerenos em fase vapor.

A Figura 2.9, mostra um dos perfis típicos de temperatura, para um patamar de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_p), programado no controlador de temperatura, na zona de aquecimento durante 15 minutos. Foram utilizados 3 termopares para medir: a temperatura (T_a) no início da zona refrigerada, a temperatura (T_b) ao longo do eixo do tubo (termopar móvel) e a temperatura (T_c) na posição da amostra (zona de sublimação), medida pelo controlador de temperatura.

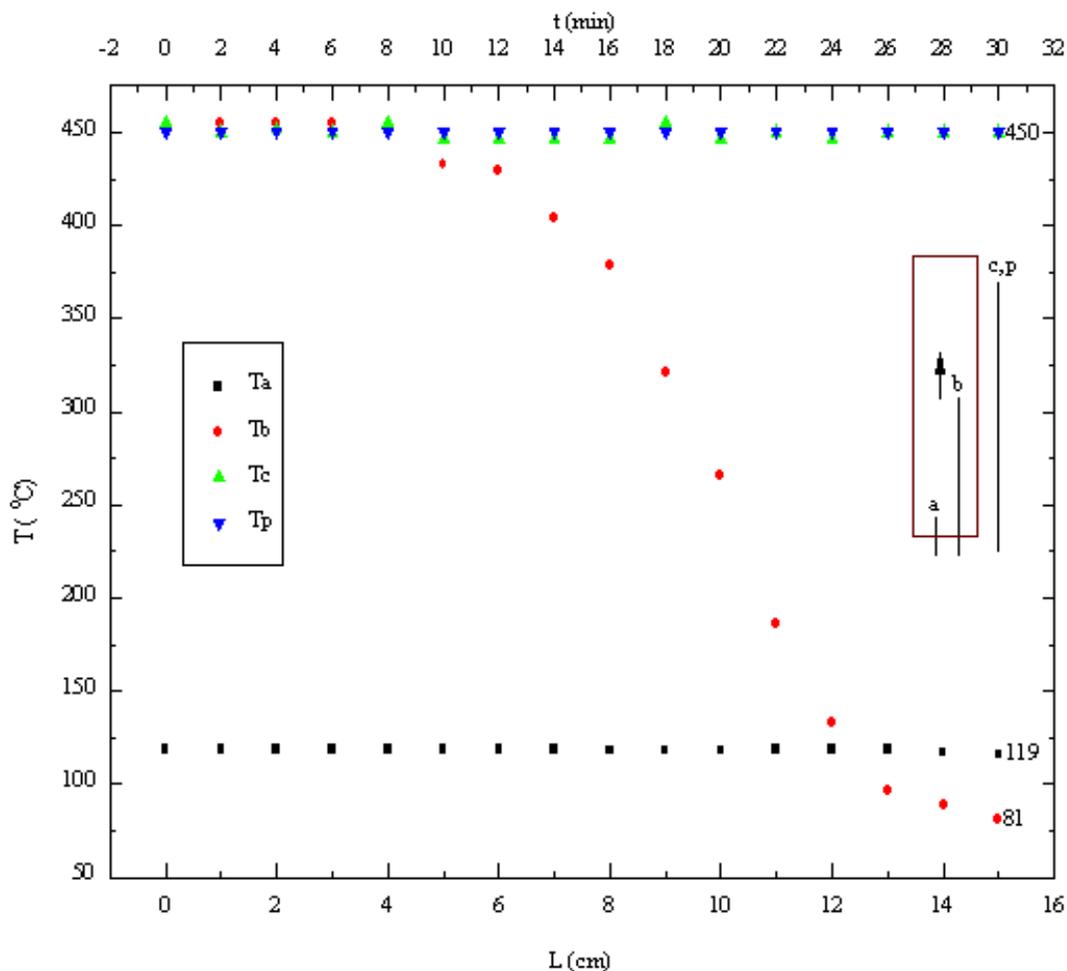


Fig. 2.9 Perfil de temperatura típico ao longo do eixo do tubo de quartzo, para a separação de fulerenos em fase vapor (SFFV). T_a - temperatura no início da zona refrigerada, T_b - temperatura no termopar móvel ao longo do tubo, T_c - temperatura indicada pelo controlador de temperatura na posição da amostra (zona de sublimação), T_p - temperatura programada no controlador.

Uma vez conhecido o comportamento térmico do forno, (através de diversas experiências) colocou-se no fundo do tubo de quartzo, fuligem (obtida no Forarco I) em quantidades entre 100 e 200 mg. Depois de fazer vácuo com 10^{-3} Torr de pressão, durante várias horas, a fuligem foi submetida a aquecimento (em diferentes casos) com temperaturas entre 350 e 450 °C (a temperatura de sublimação de fulerenos é da ordem de 350 °C), num período de tempo de 15 a 50 minutos.

Com o propósito de análise por espectroscopia de absorção IV, DRX e MEV, dos filmes formados, em diversas experiências foram utilizados placas de *corning glass* e quartzo de aproximadamente 1cm x 1cm, colocadas na região de condensação.

Praticamente em todos os testes de separação, foi observada a condensação de fulerenos sobre a parede do tubo, a partir de uma distância de 10 cm medida com relação à posição da fuligem, formando anéis, com diferentes larguras, colorações e espessuras. Foram identificados 3 anéis principais de aproximadamente 1 cm de largura, o inferior com uma coloração amarelo escuro, o intermediário marrom claro, e o superior cinza escuro. Os limites entre eles não estão perfeitamente diferenciados, apresentando uma variação de cores do tipo *degradé*.

A Figura 2.10, mostra um esquema simples do forno e do tubo, indicando a posição dos três anéis principais formados.

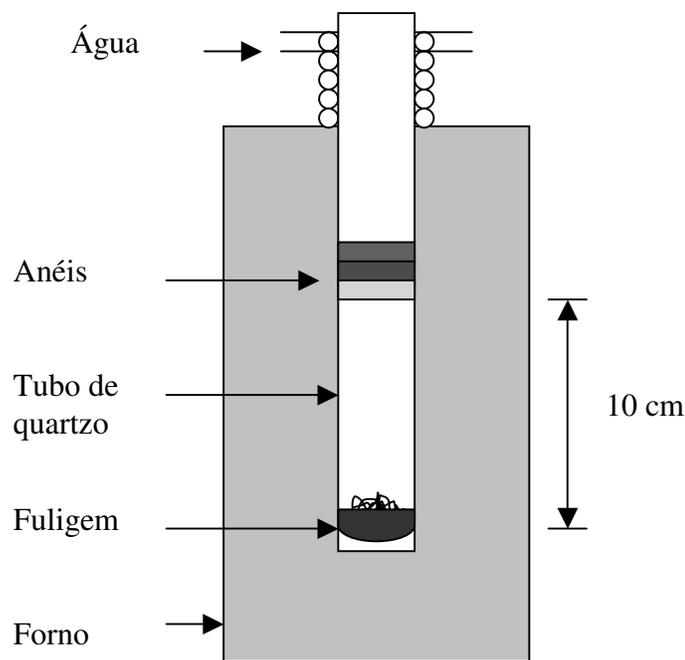


Fig.2.10 Esquema simples do forno do sistema de separação de fulerenos.

Na figura 2.11, mostram-se vários perfis de temperatura em várias experiências de separação de fulerenos. Foram programadas temperaturas de aquecimento na posição da fuligem com patamares entre 350 e 450 °C num mesmo período de tempo de 30 minutos. Em todos estes casos a condensação começa aproximadamente em $L=10\text{cm}$. A partir dos gráficos, fica evidente que a temperatura de condensação é da ordem de 225 °C (para $T_p = 350$ °C). Se a temperatura de aquecimento for programada para valores maiores de T_p , então a posição de condensação será deslocada, afastando-se da posição da amostra (por exemplo se T_p aumenta para 450 °C, o

deslocamento será de aproximadamente 1cm). Obviamente este resultado dependerá da configuração do forno utilizado, pois dependendo do seu perfil de temperatura ao longo do eixo, a zona de condensação (temperatura de condensação aproximadamente igual a 225 °C) terá outra posição.

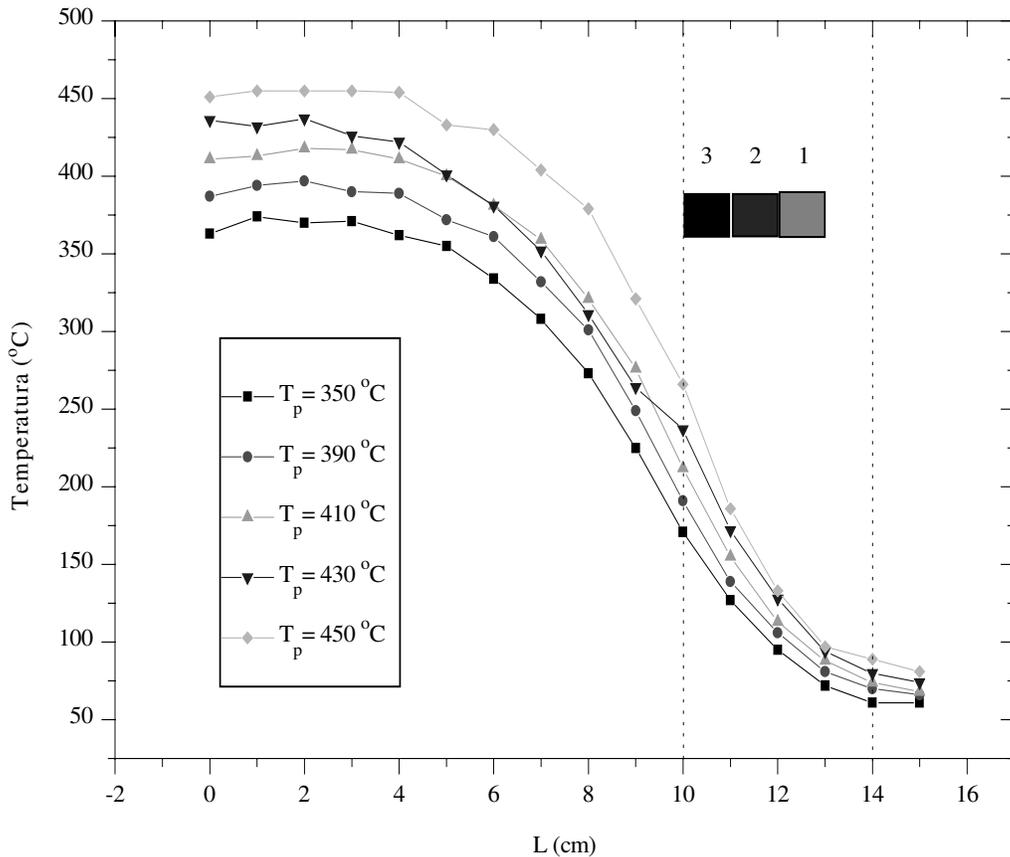


Fig. 2.11 Perfil de temperatura ao longo do eixo do tubo (Figura 2.10), para valores de L entre 0 e 15cm, medidos entre a posição da amostra (zona de sublimação) (posição **a** na Figura 2.9) e o início da zona de refrigeração (posição **c** na figura 2.9). A legenda indica os diferentes valores de temperatura da zona de aquecimento, programados no controlador de temperatura. Em todos os casos, a duração do patamar de T_p foi de 30 minutos.

Pode-se observar em todos estes casos que, embora a temperatura de patamar aumente, a temperatura T_a , da zona refrigerada aumenta muito pouco, resultando assim, numa diferença de temperatura cada vez maior entre a zona de sublimação e a zona de condensação. Depois de vários

testes experimentais, foi observado que a condensação abrange uma faixa entre 10 cm e 13 cm, aproximadamente.

Em diversas experiências, foi observado que o rendimento de separação aumenta a medida que o tempo de aquecimento da fuligem aumenta. Entretanto, a separação completa só seria atingida em vários dias. É conhecido que o incremento no rendimento de separação é desprezível a partir da primeira hora de aquecimento [16]. Portanto, pode ser suficiente períodos de aquecimento menores que uma hora. Para propósitos de análise dos filmes formados, foram considerados tempos de aquecimento entre 10 minutos e 1 hora.

2.6 Caracterização do Material Separado

Adicionalmente, foram feitas fotografias num microscópio óptico Olympus BX60M. As fotografias revelam a fase cristalina do material com cristais de diferentes tamanhos. O material da região 3 é policristalino com cristais mais agregados e uniformes. Na região 2, os cristais apresentam uma morfologia quase hexagonal com cristais maiores. Na região 1, o material também é policristalino formando cristais bem menores. Portanto, os cristais mais definidos e uniformes se formam nos extremos da zona de condensação, sendo maiores na região mais quente e menores na região menos quente.

Foi realizada uma experiência de separação com taxa de aquecimento de 3°C/min e 450°C de patamar com 20 minutos de duração. O material depositado diretamente nas paredes do tubo de quartzo, na região de condensação (ver Figura 2.10), foi raspado para preparar pastilhas de KBr.

Os espectros de absorção na região infravermelha, obtidos no espectrômetro JASCO, IR700, podem ser observados na Figura 2.12.

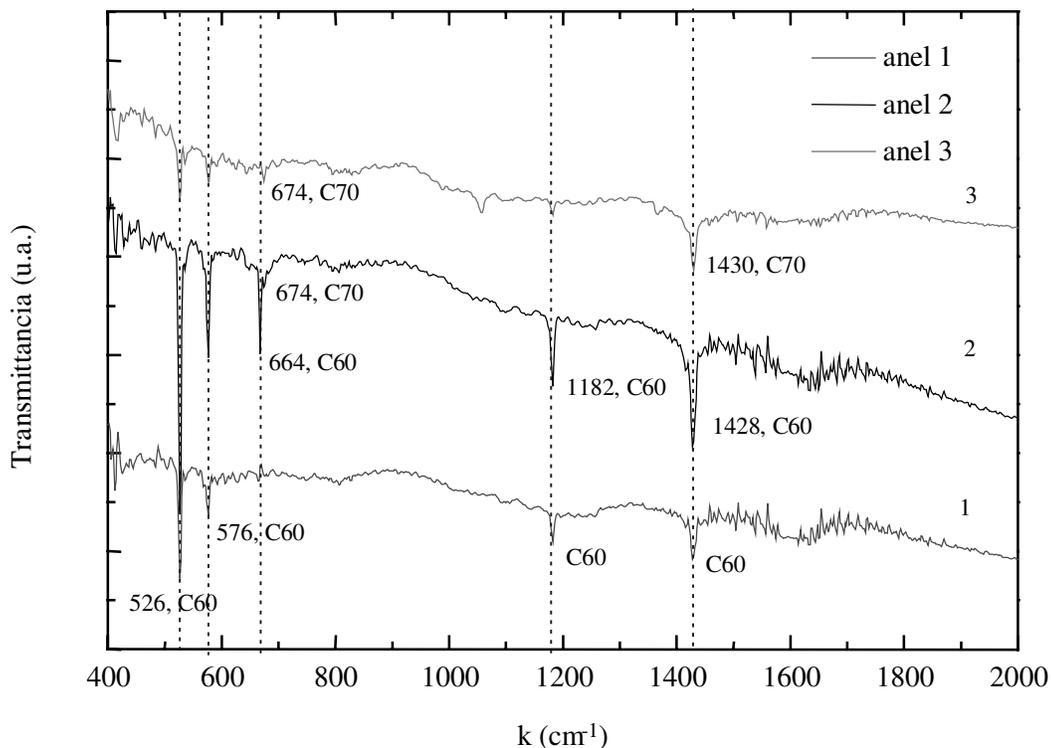


Figura. 2.12 Espectros de absorção na região infravermelha dos anéis formados durante a condensação do material sublimado, como é indicado nas Figuras 2.10 e 2.11.

Pode-se inferir que no material condensado no anel 3, mais próximo à zona de menor temperatura, predomina o C_{70} com pouca concentração de C_{60} , enquanto que, no anel intermediário 2, a mistura de C_{60}/C_{70} tem maior concentração em comparação com os anéis 1 e 3, e nela a concentração de C_{70} experimenta um ligeiro incremento. No anel 1, o C_{60} predomina com ausência de C_{70} . No entanto, a concentração total é ligeiramente maior do que no anel 3. Os valores do número de onda para os picos mostrados nos espectros praticamente coincidem com aqueles relatados na literatura [17-20]. Portanto, os fulerenos C_{60} condensam em regiões onde a temperatura oscila entre $50^{\circ}C$ e $250^{\circ}C$ (anéis 1, 2 e 3), enquanto que, os fulerenos C_{70} , condensam simultaneamente na região onde a faixa de temperatura se superpõe com a de C_{60} , entre $100^{\circ}C$ e $250^{\circ}C$, aproximadamente (anéis 2 e 3).

Para analisar a relação de concentrações entre os fulerenos C_{60} e C_{70} , foram tomados espectros micro-Raman do material condensado nos substratos de quartzo das regiões 1, 2 e 3 indicadas na Figura 2.10. Os espectros micro-Raman podem ser observados na Figura 2.13.

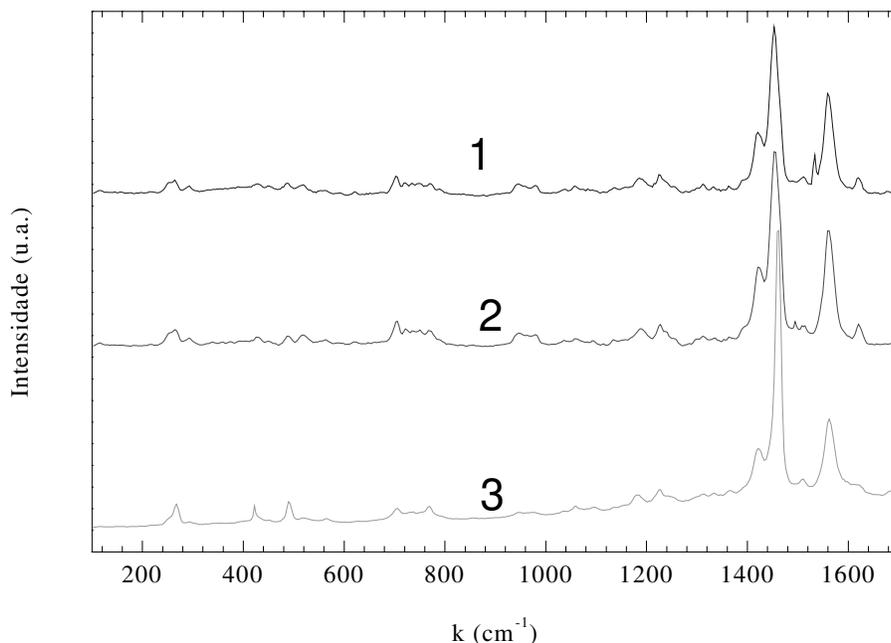


Fig. 2.13 Espectros micro-Raman, obtidos com magnitude 80, com um laser de excitação de 7 mW de potência e comprimento de onda correspondente à cor verde do Ar. Os espectros mostrados correspondem às regiões 1, 2 e 3 respectivamente da Figura 2.10.

É conhecido que para os fulerenos C_{60} , dos 10 modos normais Raman opticamente ativos, obtidos experimentalmente, o modo $A_g(2)$ com frequência em 1469 cm^{-1} apresenta a maior intensidade (I_{mC60}), enquanto que para os fulerenos C_{70} , dos 53 modos normais opticamente ativos, o modo com frequência em 1567 cm^{-1} apresenta a maior intensidade (I_{mC70}). Para sólidos de elevado grau de pureza, também é conhecido que a relação I_{mC60}/I_{mC70} é aproximadamente 80%.

A partir do espectro 3, correspondente à região de maior temperatura, onde o material formado é mais espesso é, portanto, mais rico em C_{60} já que a relação I_{mC60}/I_{mC70} resulta maior que nos espectros correspondentes às regiões 1 e 2. Além disso, pode-se inferir que o material na região 3 é mais cristalino, pois a banda de maior intensidade de seus espectros é mais estreita, indicando

com isto que a ordem estrutural aumenta a medida que a região de condensação experimenta maior temperatura.

Os espectros da Figura 2.14, também revelam deslocamentos das bandas mais intensas, os quais, estariam associados ao *stress* mecânico dos filmes, indicando que os filmes mais finos (regiões 1 e 2) estariam sujeitos a um *stress* mecânico maior do que o filme mais espesso e com grãos mais agregados (região 3).

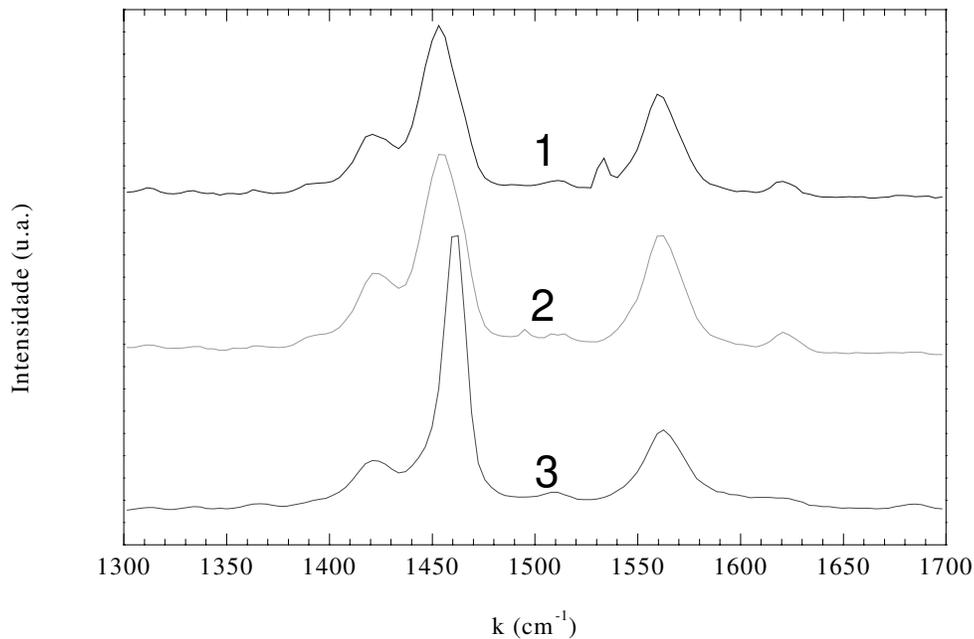


Figura. 2.14 Ampliação dos espectros mostrados na Figura 2.13, na região entre 1300 e 1700 cm^{-1} .

Nos espectros anteriores também pode se observar a aparição de um pico em 1620 cm^{-1} . É conhecido que para os fulerenos C_{60} , existe uma ressonância correspondente a um modo de segunda ordem em 1634 cm^{-1} ($H_u(1) \otimes G_u(5)$) [21]. É provável que a presença de oxigênio influencia neste resultado. Descartam-se os efeitos de polimerização da luz durante as medições, pois a intensidade da luz usada foi extremadamente baixa num tempo de exposição apenas de 20 segundos. Também fica claro que não aparecem sinais de grafite com picos em 1380 cm^{-1} e 1585 cm^{-1} correspondentes à fase cristalina simples[22].

Posteriormente, foram realizadas várias experiências com o propósito de apenas separar o C_{60} . Na figura 2.15 são mostrados os espectros de absorção na região ultra violeta-visível de três

filmes formados com uma taxa de aquecimento de 3° C/min e com patamares de 450°C com 10, 30 e 40 minutos de duração. Em cada caso foi utilizado apenas um substrato de quartzo na região de condensação, com dimensões de 1cmx1cm e 2mm de espessura. Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 9.

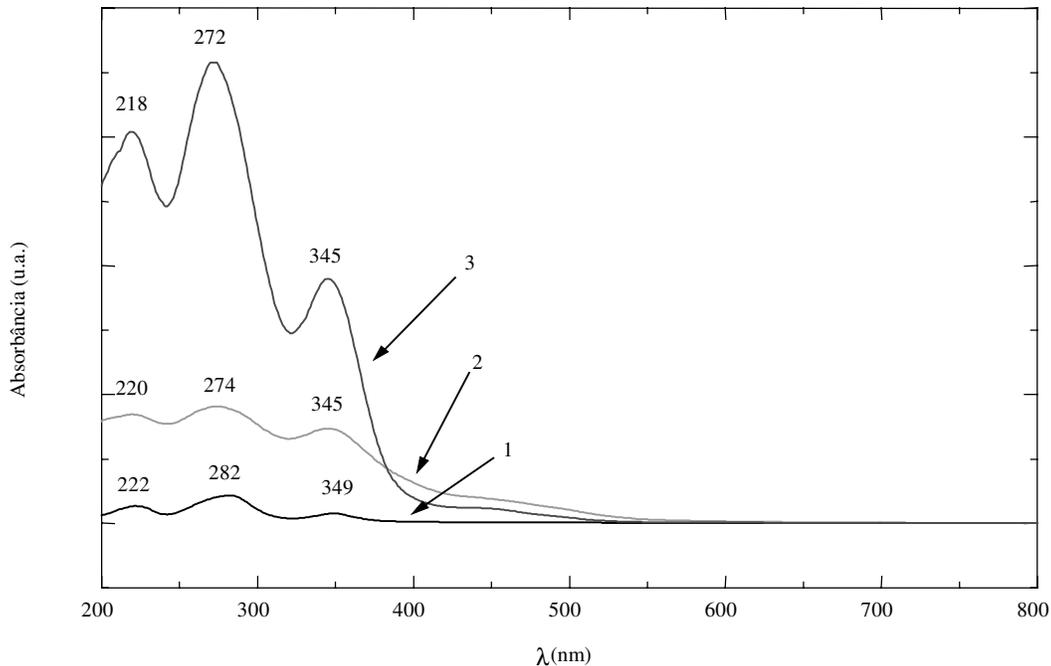


Figura. 2.15 Espectros de absorção na região UV-vis, do material condensado sobre substratos de quartzo, colocados na mesma região de condensação indicada nas Figuras 2.10 e 2.11.

O espectro 3 revela claramente a presença de apenas C_{60} , já que ele apresenta transições eletrônicas para comprimentos de onda de 218 nm, 272 nm, e 345 nm, típicos do C_{60} . [23] O espectro 2 apresenta um comportamento diferente com um ligeiro deslocamento para o vermelho de 2nm para os comprimentos de onda menores e uma diminuição radical da intensidade. O espectro 1 experimenta um deslocamento maior para o vermelho de aproximadamente 4 nm, também com uma diminuição radical da intensidade. Segundo experiências relatadas na literatura, o oxigênio apenas é responsável por uma ligeira diminuição da intensidade. Uma causa provável das mudanças observadas seria a polimerização [23]. No entanto C.B. Eom e colaboradores [24], mostraram que os ligeiros deslocamentos produzidos seriam causados pela presença de C_{70} numa concentração

pequena. Por outro lado, a diferença nas intensidades e o deslocamento dos picos devido às interferências do C_{70} , dependeria da espessura dos filmes formados (tempo de aquecimento), ou seja, de suas concentrações [24] e da temperatura do patamar [23]. Estes resultados revelam a separação da mistura de C_{60} e C_{70} nos três casos, com uma concentração dominante do C_{60} no caso 1

Para confirmar estes resultados foram realizadas 3 novas experiências de separação com a mesma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e um patamar de 450°C , mas com períodos maiores de duração do patamar: 25, 35 e 45 minutos. Como nas experiências anteriores, foi utilizado apenas um substrato em cada caso na região de condensação. Desta vez, foi utilizada a difração de raios X para analisar a estrutura dos cristais formados e o grau de participação neles do C_{70} . Na Figura 2.16 são mostrados os espectros obtidos num difratômetro PW1710 BASED com radiação da linha $\text{Cu-K}\alpha$, com 2,5s por passo, sendo o passo de 0,02 graus. Foram obtidos filmes crescidos sobre *corning glass* como substrato, resultando com diferentes espessuras que chamaremos fina (f), média (m) e grossa (g).

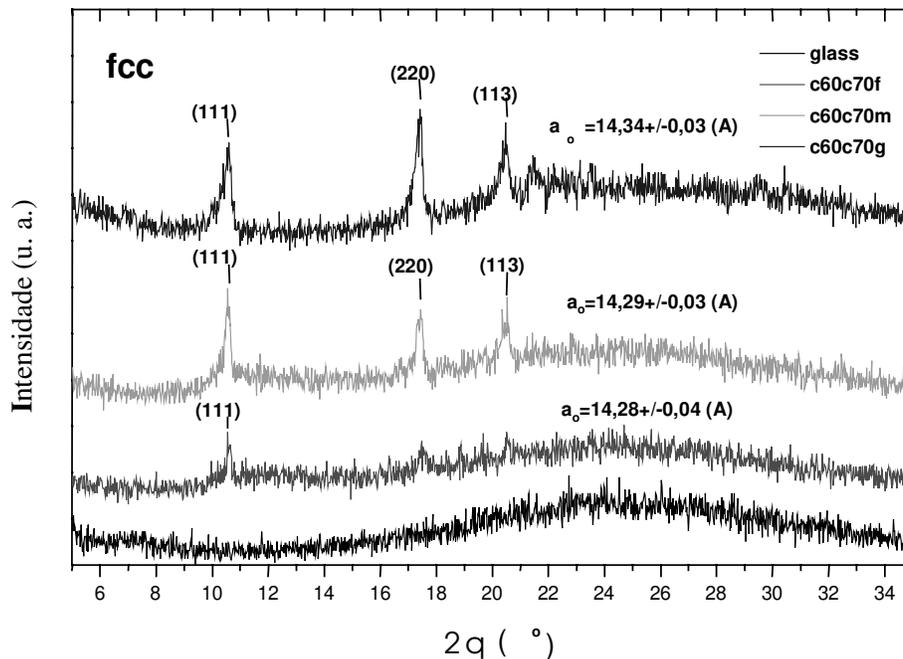


Figura 2.16 Espectros de difração dos filmes fino (f), médio (m) e grosso (g) crescidos sobre *corning glass*. O espectro inferior é devido ao *corning glass*.

O segundo espectro (de baixo para cima), correspondente ao filme fino de menor tempo de patamar de aquecimento (25 minutos), revela a presença de apenas C_{60} , já que os picos de difração em aproximadamente $10,6^\circ$ (correspondente ao índice de reflexão 111), e $17,5^\circ$ (correspondente ao índice de reflexão 220) são típicos do C_{60} com estrutura cúbica de face centrada (fcc). O terceiro espectro correspondente ao filme médio apresenta os mesmos picos que o filme fino e um terceiro pico a mais, em aproximadamente $20,5^\circ$ (correspondente ao índice de reflexão 113), também típico da estrutura fcc . O quarto espectro correspondente ao filme grosso, apresenta os mesmos três picos que no filme médio, portanto com a mesma estrutura fcc , mais um pico adicional em aproximadamente $21,5^\circ$ (correspondente ao índice de reflexão 004) que não é típico da estrutura fcc , mas sim da estrutura hexagonal empacotada (hcp). A estrutura hcp em filmes obtidos por sublimação são típicos do C_{70} [25], e a estrutura fcc são típicos do C_{60} [26]. Portanto, podemos inferir que teve sucesso a separação quase discriminada de C_{60} com temperaturas de aquecimento da ordem de 400°C e 450°C , mas não com temperaturas da ordem de 500°C . Neste último caso o C_{70} se apresenta como impureza durante a separação de C_{60} . Foram tomadas fotografias num microscópio eletrônico de varredura com 20 kV e diferentes aumentos entre 400 e 20000, mostradas nas Figuras 2.17-2.19.

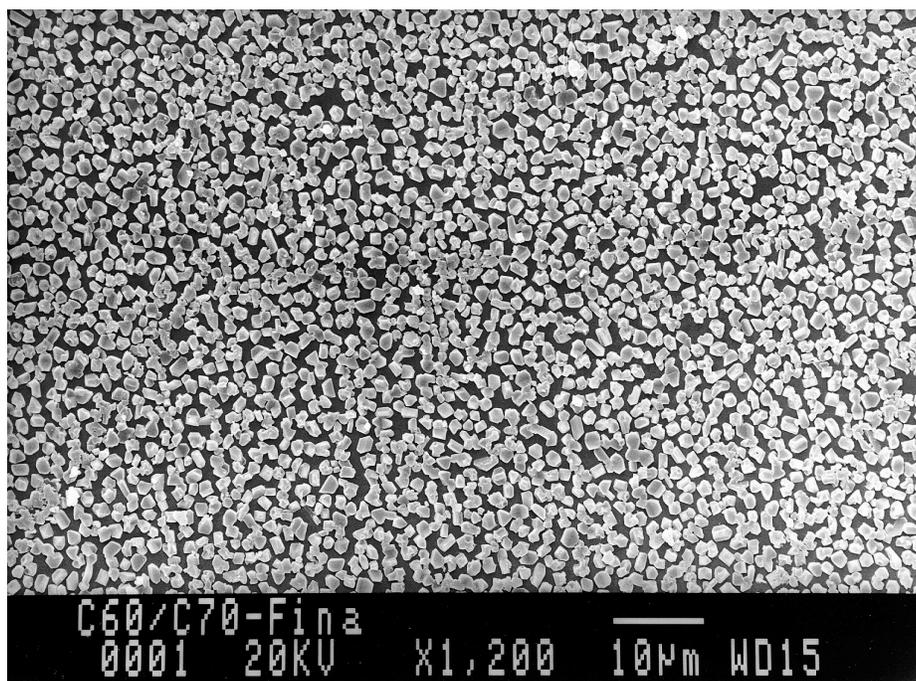


Figura 2.17a Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um filme fino de fulerenos. Observa-se a formação de cristais com formatos ligeiramente diferentes, predominando o prisma hexagonal.

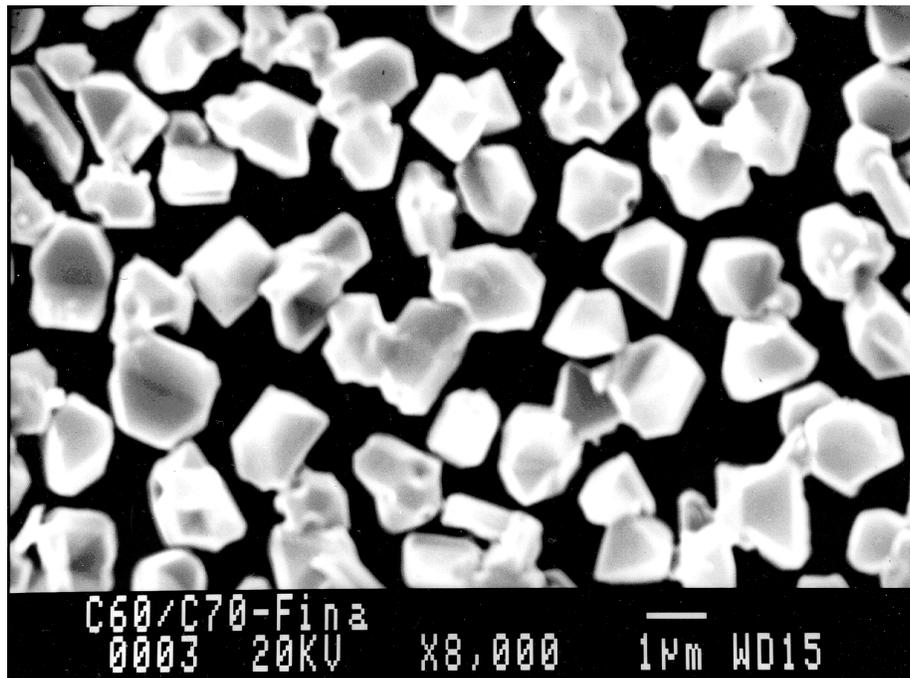


Figura 2.17b Micrografia MEV do filme fino mencionado na fotografia 2.17a com aumento de 8000. É visível a presença de partículas com formato de prisma hexagonal e outras pontiagudas. A grande maioria delas com tamanho aproximadamente uniforme.

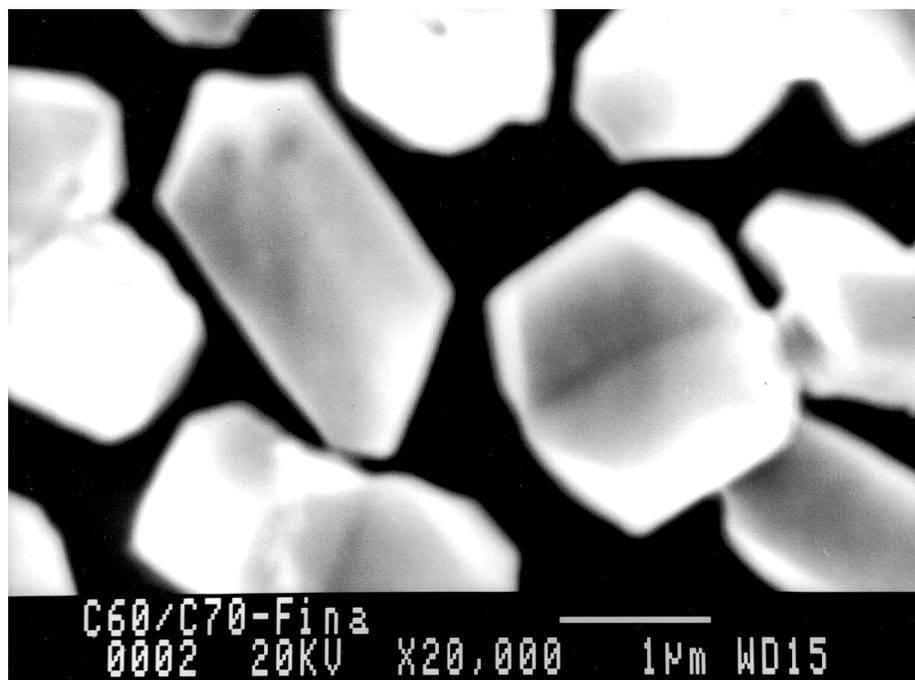


Figura 2.17c Micrografia MEV do filme fino mencionado na fotografia 2.17a, com aumento de 20000. Resulta mais claro a formação de partículas com formato de prisma hexagonal.

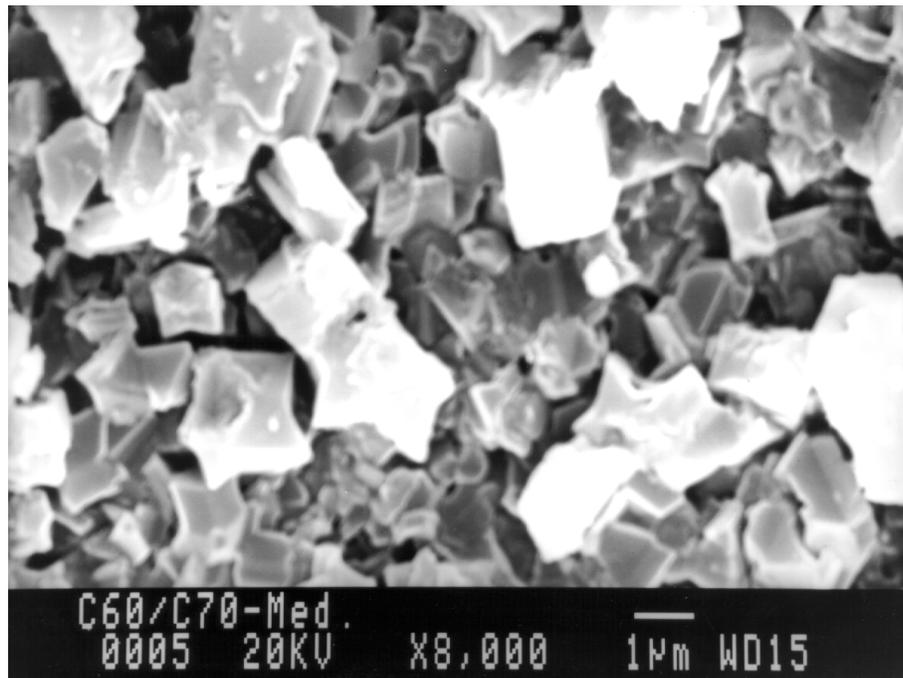


Figura 2. 18 Micrografia MEV de um filme de espessura média. Observa-se a formação de poucos blocos hexagonais e outros pontiagudos com formato irregular e pontiagudo, com tamanho não uniforme (grandes e pequenos).

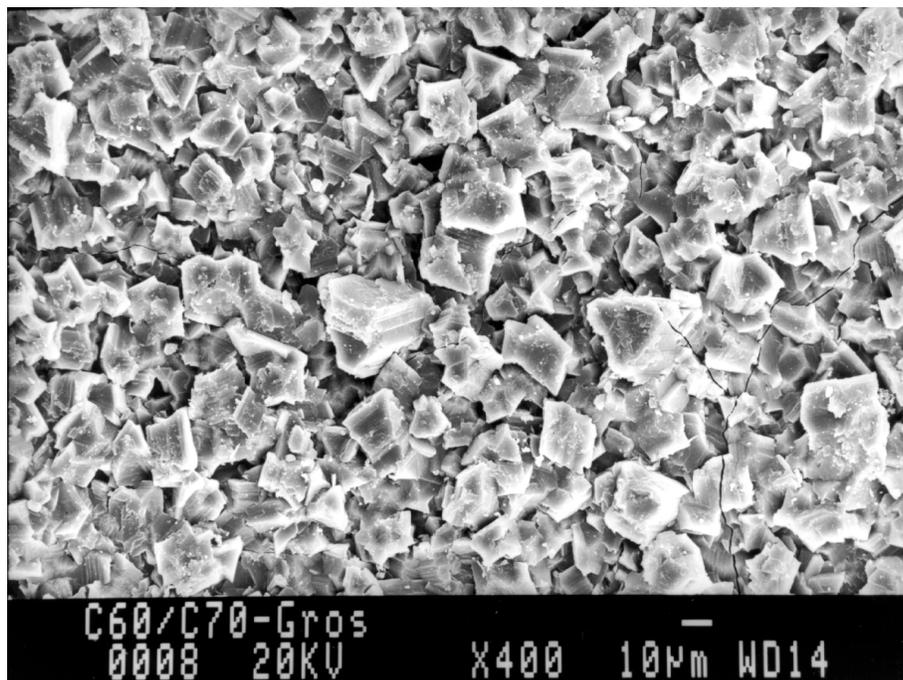


Figura 2.19a Micrografia MEV de um filme grosso de fulerenos com aumento de 400. Os blocos apresentam algumas faces planas mas com formato irregular e com tamanhos maiores do que nos filmes fino e médio.

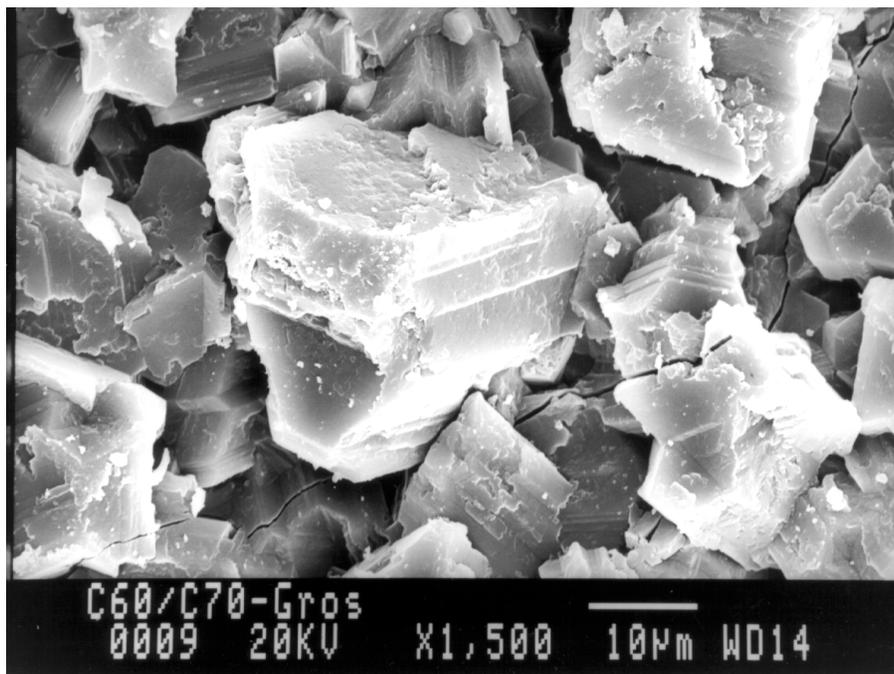


Figura 2.19b Micrografia MEV do filme grosso com aumento de 1500. Observam-se blocos bastante grandes apresentando um crescimento por camadas com bordas planas, com tendência a um formato hexagonal. O crescimento dos blocos fica restrito pela presença dos outros, causando a formação de muitas faces.

2.7 Síntese e Caracterização de Fulerenos Endoédricos

Seguindo a rotina experimental para a síntese de fulerenos C_{60}/C_{70} , foi utilizado o mesmo reator denominado Forarco II para produzir fulerenos endoédricos.

Foram realizadas diversas experiências de síntese, a partir de varetas de grafite ultra puro (*Carbon of America*) de 6,35 mm de diâmetro e 0,1 m de comprimento (similares às utilizadas na síntese de fulerenos ocos). Nelas foram feitos furos de 80 mm de profundidade e 2 mm de diâmetro, os quais foram preenchidos com diversos compostos (para experiências diferentes) em forma de óxidos e de carbetos. Na Tabela 2.2 são indicados os tipos de compostos utilizados e os parâmetros experimentais de síntese mais importantes. Em todos os casos, foi utilizado o gás hélio para a formação do plasma. Os óxidos foram utilizados em forma de pó e os outros compostos foram

obtidos no Forarco I (Seção 2.2). A pressão base é a pressão estabelecida no início da síntese. Ela aumenta entre 100 e 140 Torr quando o processo termina, devido à expansão do gás com o aumento da temperatura. A corrente DC é mantida constante durante a experiência. d representa a distância entre os extremos dos eletrodos mantida aproximadamente constante durante o processo.

Tabela 2.2 Parâmetros experimentais e compostos utilizados na síntese de fulerenos endoédricos.

Nº	Compostos	Pressão Base (Torr)	Corrente (A)	Voltagem (V)	d (mm)
1	Ni+Y ₂ O ₃	200	110	32	3
2	Gd ₂ O ₃	120	120	39	4
3	GdC ₂	120	120	40	3
4	ThC ₂	100	120	30	1
5	Th ₇ Co ₃	100	120	29	1
6	UPt	100	120	30	3
7	ThPt	100	120	29	1

A caracterização do material obtido não foi concluída. Entretanto, foi utilizada a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para caracterizar o material obtido a partir de GdC₂. O espectro respectivo é mostrado na Figura 2.20. A frequência de ressonância foi de 9,4761 GHz, e o centro de simetria está situado em $H = 3388,15$ G para as duas ressonâncias observadas no espectro. O fator de Lande, g , fica aproximadamente igual ao seu valor teórico ($g = 2$) correspondente ao estado fundamental do íon Gd⁺. Na literatura tem sido proposto o estado de oxidação +3 para o Gd quando ele é encapsulado no fulereno C₈₂ formando o composto Gd @ C₈₂ [27,28]. Também foi relatado que no mesmo estado de oxidação o Gd forma o composto Gd₂C₃. Para esclarecer o encapsulamento do Gd é necessário utilizar outras técnicas de separação e caracterização dos fulerenos endoédricos, tais como a extração e a espectrometria de massa, respectivamente.

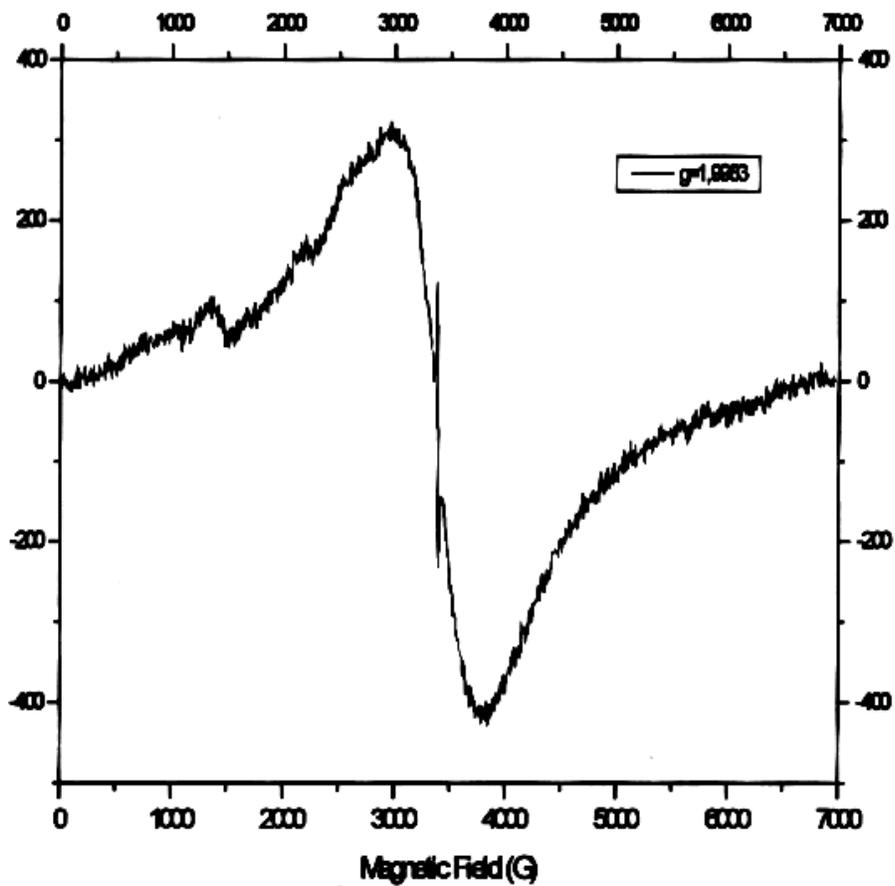


Figura 2.20 Espectro RPE da fuligem obtida a partir de GdC_2 .

Bibliografia

- [1] Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Nature* (London), **347**, 384, (1990).
- [2] Haufler R.E., Chai Y., Chibante L.P.F., Conceição J., Jin C., Wang L.S., et. al., *Mat. Res. Soc. Symp., Proc. Boston* **206**, 627 (1990).
- [3] Holt B.H., Dias J.V., Huber J.G, Luengo C.A, *Revista Brasileira de Fisica*, Vol 8, N 1, 155 (1978).
- [4] Coutinho A.R., Luengo C.A. *Advanced Thermochemical Biomass Conversion, Interlaken, Switzerland*, May, 1992.
- [5] Coutinho A.R, *Tese de Doutorado*, IFGW, UNICAMP, 1992.
- [6] Masser W.K., Bernier P., Lambert J.M., Stephan O. , Ajayan P.M. Colliex C., Brotons V., Planeix J.M. Coq B., Mollinie P. Lefrant S., *Synth. Met.*, **81**, 2435 (1996).
- [7] Huffman D.R., *Physics Today*, November, 1991.
- [8] Taylor R.et. al. , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1423 (1990).
- [9] Manolova N., et.ál. *Carbon*, Vol 33, 209 (1995).
- [10] Inukai Y., et. al. *Fuel*, Vol 74, 83 (1998).
- [11] Zhou X., et.al. *Carbon*, Vol 32, 935 (1994).
- [12] Wu Y., et. al. *Carbon*, Vol 32, 1180 (1994).
- [13] Bandon S., Kitagawa H., Mitani T., Inokuchi H., saito Y., Yamaguchi H, Hayashi N., Sato H., Shinohara H., *J. Phys.Chem.*, **96**, 9609 (1992).
- [14] Fuchs D. Rietschel H., Michel R., Fischer A, Weis P., Kappes M., *J.Phys.Chem.*, **100**, 725 (1996).
- [15] Sueki K., Akiyama K., Kikuchi K., Nakahara H., *Chem. Phys. Lett.*, **291**, 37 (1998).
- [16] Yerezian Ch., Wilwy J.B., Holezer K., Su T., Nguyen S. Kaner R., Whetten R., *J. Phys. Chem.*, **97**, 10097 (1993).

- [17] Seraphin S., Zhou D., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2087 (1994).
- [18] Lambert J., et. al. *Chem. Phys. Lett*, **226**, 364 (1994).
- [19] Journet C., et. al. *Nature*, **388**, 756 (1997).
- [20] Liu X., et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 181 (1994).
- [21] Dong Z.H., et.al. *Phys.Rev.B*, **48**, 2862 (1993).
- [22] Tsu R., Gonzales J., Hernandez T., Luengo C., *Solid State Commun.*, **24**, 809 (1977).
- [23] Aksibrod L., Byrne H.J., Sutto T.E., Roth S., *Chem.Phys.Lett*, **233**, 436 (1995).
- [24] Eom C.B., et. al. *Science*, **259**, 1887 (1993).
- [25] Valsakumar M.C. Subramanian N., Yousuf M., Sahu P.Ch., Hariharan Y., Bharathi A., Saukara Sartry V., Tanaki J., Rao G.U.V., Radhakrishnan T.S., Sundar C.S., *Phys. Rev.B*, **48**, 9080 (1993).
- [26] Scanlon J.C., Ebert L.B., *J.Phys.Chem.*, **97**, 7138 (1993).
- [27] Funasaki H., Sakurai K., Yamamoto K., Takahashi T., *Chem.Phys.Lett.*, **232**, 273 (1995).
- [28] Funasaki H., Sergiyama K., Yamamoto K., Takahashi T., *J.Phys.Chem.*, **99**, 1826 (1995).

Capítulo 3

Construção de um Equipamento Tipo Tocha para Tratamento Térmico de Sólido Particulado

3.1 Introdução

Visando produzir fulerenos e/ou materiais relacionados com fulerenos, foram realizadas várias tentativas para construir um equipamento que permite utilizar como material de partida sólidos particulados (grafite, carbono amorfo, negro de carbono, carbono poroso, ou materiais com um elevado conteúdo de carbono em geral). Estes materiais são arrastados por transporte pneumático até uma região de alta temperatura ($\sim 3000^{\circ}\text{C}$) produzida por um arco de plasma onde ocorre uma transformação estrutural.

Existem muitos processos industriais relacionados com o contato e interação sólido - fluido (gás ou líquido), por exemplo: combustão, gaseificação de combustíveis sólidos, secagem de partículas, calcinação, aquecimento de partículas, trocadores regenerativos de calor, tratamentos de superfícies metálicas, craqueamento catalítico e térmico, etc.

Dentro da grande variedade de plantas industriais que atualmente estão em funcionamento relacionadas com o contato sólido-fluido, estão os transportadores pneumáticos e hidráulicos de sólidos, onde o fluido cumpre a função de portador de massa, e o sólido, de alimentador não reativo. O caminho mais fácil para melhorar este processo é fazer escoar o fluido através de um leito de partículas sólidas, escoando através dos interstícios entre as partículas. A configuração mais comum consiste de um recipiente, em particular um tubo, com uma base porosa através da qual o fluido escoar. Assim, o fluido faz contato com a superfície das partículas e o fluxo contínuo do fluido garante a exposição contínua da superfície da partícula a um fluido fresco. A natureza do fluxo do

fluido (por exemplo, laminar, turbulento ou transitório) influi sobre a taxa de interação entre o fluido e a partícula (por exemplo, a taxa de transferência de massa ou de calor, ou a taxa de reação química na interface). Os sistemas mais comuns de por em contato o fluido com a superfície das partículas são: o leito fixo, a atomização das partículas através de um duto vertical pelo qual passa o fluido, agitação mecânica, o leito fluidizado, e o leito de jorro, entre outros. No presente trabalho, tem particular interesse o leito fluidizado e o leito de jorro. Cada um destes sistemas que permitem pôr em contato o fluido e a superfície das partículas, têm seus méritos e suas deficiências. Decidir qual deles é o mais adequado para uma situação em particular, não é geralmente fácil, e além do mais, depende do custo e conveniência do processo [1].

No GCA foi desenvolvido um equipamento baseado justamente no princípio de arraste das partículas através de um leito fluidizado, com um regime de funcionamento inicial tipo leito de jorro. O material produzido foi separado mediante filtros do tipo utilizados durante a extração *soxhlet*.

3.2 Leito Fluidizado [1]

Um leito fluidizado é formado pela passagem de um fluido, pode ser líquido também em direção vertical de baixo para cima, através de um leito de partículas localizadas sobre um distribuidor. É conhecido que, ainda acima da velocidade mínima de fluidização, as partículas estão em contato entre si a maior parte do tempo. Com a exceção dos sólidos coesivos; o atrito entre partículas é tão pequeno que o conjunto fluido/sólido se comporta como um líquido tendo uma densidade igual à densidade *bulk* do pó. A pressão aumenta linearmente com a distância a partir da superfície da coluna dos sólidos, os objetos mais densos afundam, os mais leves flutuam e é observado um movimento ondulatório longitudinal das bolhas de gás formadas. Os sólidos podem ser removidos ou adicionados ao leito de maneira contínua, resultando o processo com grandes vantagens. Todos os tipos de pó finos têm uma área superficial grande, por exemplo, 1 m^3 de partículas de 100 μm de diâmetro médio, tem uma área superficial de 30.000 m^2 . Comparado com um leito fixo do mesmo tipo de pó e com a mesma profundidade do leito e igual velocidade do gás na entrada, a pressão de escoamento num leito fluidizado é menor, e isto, junto com a maioria das características descritas acima, fazem do leito fluidizado, uma ferramenta atrativa para processos

físicos e químicos. No entanto, existem algumas desvantagens nas aplicações, pois a uniformidade e estabilidade do transporte é difícil de atingir. O conjunto básico de um leito fluidizado consiste do distribuidor de gás, o sólido em forma de partículas e uma fonte de gás. Elementos adicionais podem ser utilizados dependendo do tipo de aplicação.

3.3 Leito de Jorro [2]

Se for considerado um recipiente aberto na parte superior (usualmente cilíndrico), contendo partículas com superfícies não suaves, supondo que o fluido é injetado verticalmente através de uma abertura pequena na sua base, e que a taxa de injeção do fluido é relativamente alta, então, o jato resultante causa um feixe de partículas crescendo rapidamente num núcleo central oco dentro do leito. Estas partículas depois de subir além do nível do leito, caem de volta sobre a região anular entre o núcleo central oco e a parede da coluna, onde elas viajam lentamente para baixo, e em alguma região, como em um leito quase fixo. O leito em conjunto é constituído por um núcleo central de fase diluída com sólidos movimentando-se para cima devido a um fluxo co-corrente do fluido, e uma região anular de fase densa com um movimento contracorrente do fluido (Figura 3.1).

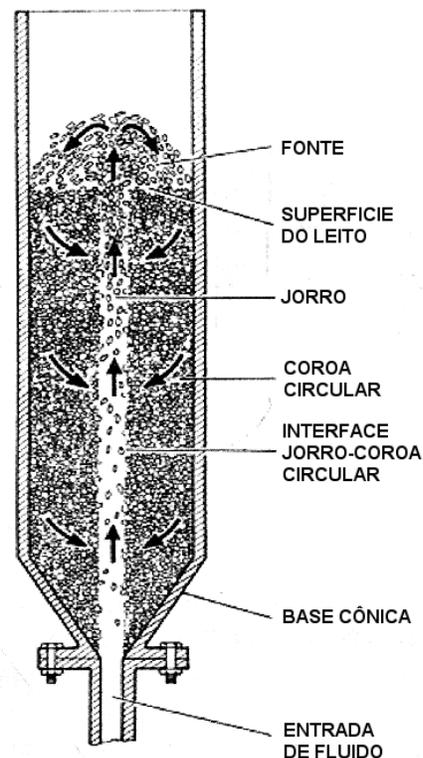


Figura 3.1 Diagrama esquemático de um leito de jorro. As setas indicam a direção de movimento dos sólidos [2].

O sistema é chamado de leito de jorro, o núcleo central é chamado jorro e a região anular periférica é chamada *annulus*. Para melhorar o movimento dos sólidos e eliminar os espaços mortos no fundo do recipiente, é comum usar uma base cônica divergente, com a injeção do fluido pelo vértice do cone.

3.4 Descrição dos Tipos de Pó

Existe uma grande variedade de leitos fluidizados comerciais nos quais, são usados diversos tipos de pó com diâmetro das partículas que variam de 15 μm a 6 mm , com diâmetro de leito de 0,1 m até 10 m , com profundidades de leito de poucos centímetros até 10 m e com velocidades de arraste de 0.01 m/s até 3 m/s ou inclusive 10 m/s para leitos circulantes de alta velocidade. O comportamento dos sólidos particulados no leito fluidizado depende, principalmente da combinação entre o tamanho e a densidade das partículas. A seguir, uma breve descrição dos tipos de pó e seu comportamento durante sua fluidização [3].

Em algumas das experiências realizadas no presente trabalho, foram utilizadas partículas ultra-puras com diâmetro médio de 40 μm , e em outros casos, foi utilizada a fuligem residual do processo de separação térmica de fulerenos cujas partículas apresentaram diâmetro médio entre 10 μm e 40 μm .

As partículas com diâmetros médios menores que 20 μm são considerados sólidos “coesivos”. A fluidização “normal” destes sólidos é extremamente difícil, o pó se levanta como uma rolha em tubos de diâmetro pequeno (em nosso caso o diâmetro do leito é de 4 cm), quando o gás passa se expandindo desde o distribuidor até a superfície do leito. A dificuldade durante a expansão do leito aumenta, devido às forças entre partículas que são maiores que aquelas que agem sobre as partículas devido ao fluido, e isto acontece, devido ao tamanho muito pequeno das partículas, às grandes cargas eletrostáticas, à umidade e à viscosidade da superfície das partículas (as partículas podem ter um formato muito irregular). No leito se experimenta uma queda de pressão muito grande (peso do leito por unidade de área transversal). A dureza das partículas tem uma forte influência sobre a fluidização. Por exemplo, os materiais suaves contribuem para uma queda de

pressão grande já que estes são mais coesivos (estes se deformando facilmente oferecendo uma área maior de contato entre partículas).

A fluidização é possível ou melhorada, usando agitadores mecânicos ou vibradores, os quais quebram os canais estáveis de gás; ou em outros casos, adicionando sílica de tamanho sub-micrométrico. As partículas porosas tendem a ser não condutoras e a aglomeração pode acontecer devido à excessiva carga eletrostática induzida por atrito. Em transportadores pneumáticos, as partículas podem fluidizar durante muitos minutos. No presente trabalho foi construído um agitador mecânico a partir de um motor e acessórios de uma máquina de costura (ver Seção 3.5.2)

No caso de partículas com diâmetros médios entre $20 \mu m$ e $60 \mu m$, no início da fluidização, dependendo da velocidade do gás na entrada ao leito, podem se formar ar bolhas, já que este tipo de pó é ligeiramente coesivo.

A circulação grossa do pó (similar à corrente de convecção em líquidos), acontece quando ainda tem poucas bolhas, produzindo-se uma mistura rápida fazendo lembrar o comportamento de um líquido em ebulição. O tamanho da bolha depende do tamanho da partícula, da fração de massa de partículas com diâmetro menores a $45 \mu m$, da pressão e da temperatura.

Quando a velocidade do gás na superfície do leito é suficientemente alta e o diâmetro do leito é suficientemente pequeno, formam-se rolhas de gás axial – simétricas. Para velocidades do gás na superfície do leito entre $0,5 m/s$ e $1,5 m/s$, o fluxo de rolhas é interrompido e se produz uma transição para o transporte. Para velocidades maiores do gás, surge a fluidização rápida.

No caso de partículas com diâmetro médios entre $60 \mu m$ e $500 \mu m$, as forças entre partículas são desprezíveis e as bolhas no leito começam a aparecer unicamente quando a velocidade do gás é ligeiramente maior que a velocidade mínima de fluidização (a velocidade necessária para levantar o material contido no leito sem arraste). A expansão do leito é pequena e colapsa muito rapidamente quando o gás aplicado é cortado subitamente.

Existe pouca ou nenhuma circulação de pó na ausência de bolhas, e elas borbulham na superfície do leito como entidades discretas. A velocidade de crescimento da maioria das bolhas resulta maior que a velocidade do gás intersticial e o tamanho da bolha cresce, quando se incrementa a altura do leito e o excesso da velocidade do gás em relação à velocidade mínima de fluidização em cujo caso o escoamento é o fenômeno predominante. A transição para o transporte acontece para velocidades entre $1 m/s$ e $3 m/s$.

3.5 Desenvolvimento e Montagem

Considerando os princípios e mecanismos dos processos físicos de transporte do material em forma de pó, assim como seus resultados experimentais relatados na literatura, mencionados anteriormente, foram projetados os seguintes elementos:

(a) moinho de bolas, para obter uma granulometria adequada, do material usado como potencial precursor de fulerenos e materiais relacionados;

(b) transportador pneumático de leito de jorro, o qual, se comporta como leito fluidizado de alta velocidade (vazões elevadas) em regime estacionário;

(c) tocha, que proporciona o contato entre as partículas e o arco de plasma a temperaturas elevadas (da ordem de 3000°C), que daria como resultado a formação das novas estruturas relacionadas com fulerenos;

(d) separador de partículas, mediante filtro;

(e) separador de partículas maiores, com diâmetro médio de 10 – 40 μm . Em particular, seriam separadas as partículas que foram injetadas provenientes do transportador pneumático e que não foram pirolisadas e

(f) separador de partículas menores, com tamanhos menores que 10 μm , e que seriam principalmente, aquelas que sofreram a transformação estrutural.

3.5.1 Moinho de Bolas

Com o propósito de obter partículas com diâmetro médio apropriados (menor que 40 μm) a partir de barras de grafite disponíveis no GCA, foi construído um moinho de bolas. As partículas obtidas seriam utilizadas como material de partida no reator tipo tocha de plasma. Elas seriam arrastadas mediante um transportador pneumático descrito na seção 3.5.2.

Seguindo as recomendações da literatura sobre o tamanho das partículas para atingir um regime aproximadamente estável e uniforme no transporte pneumático do material, foram escolhidas

partículas do grupo A descrito no texto, acima. O moinho de bolas construído está mostrado nas Figuras 3.2a e 3.2b.

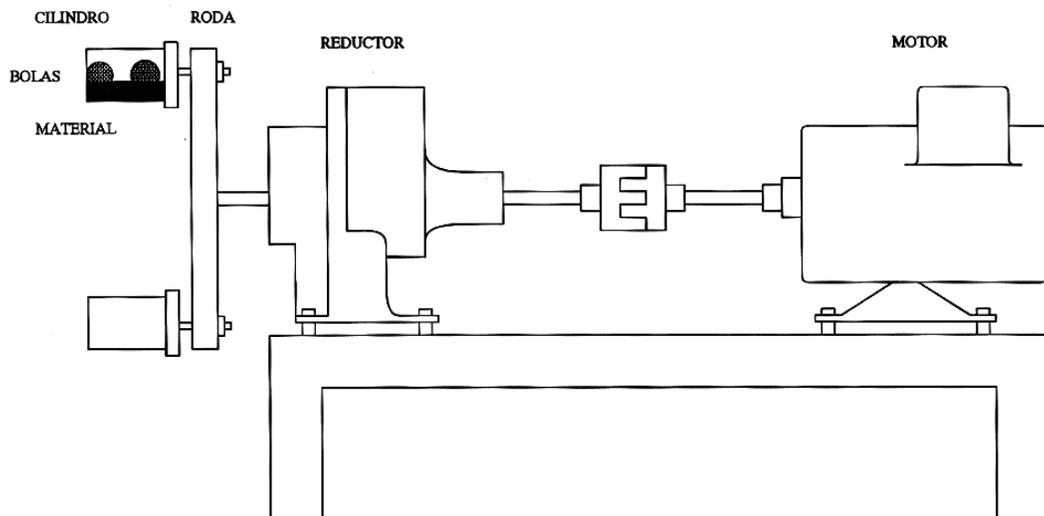


Figura 3.2a Esquema simplificado do moinho de bolas.

Ele está constituído por um motor de 3 / 4 CV , um redutor de velocidade de rotação do eixo do motor conectados entre si mediante um acoplamento. Um suporte metálico giratório de 45 cm de diâmetro, 5 copos cilíndricos de aço inox de 12,5 cm e 7,5 cm de diâmetro, contendo bolas de aço inox com diâmetro de 2 cm e 4 cm.



Figura 3.2b Vista geral do moinho de bolas.

O conjunto tem dimensões de aproximadamente 0,8 cm x 100 cm x 100 cm. Para os propósitos do presente trabalho são necessárias partículas com diâmetro médio de até 40 μm . A partir de partículas com diâmetro médio de 500 μm , a moagem pode demorar aproximadamente 1 hora até obter as partículas com tamanho desejado. A seleção das partículas é realizada com peneiras. Aproximadamente 10% das partículas de partida apresentam diâmetro maior que 40 μm .

3.5.2 Transportador Pneumático

Depois de várias tentativas para conseguir um sistema de transporte uniforme e estável do material para a zona do arco de plasma, finalmente, optou-se por construir um leito fluidizado o qual, se comporta como um leito de jorro no período inicial de seu funcionamento até atingir um regime estacionário.

O leito está constituído por um tubo cilíndrico de vidro, o qual permite visualizar o arraste das partículas durante o processo, em cuja base foi colocada uma malha muito fina com diâmetro médio das aberturas da ordem de 10 μm . O perfil da base do tubo é cônico para eliminar os espaços mortos durante o processo de fluidização e de jorro. Na Figura 3.3, mostra-se um esquema simples do sistema transportador pneumático.

Durante as primeiras experiências foi colocado dentro do tubo do leito, pó de grafite ultra puro (*Carbon of América*). O diâmetro médio das partículas foi de 40 μm , e a altura do leito foi de, aproximadamente, 10 cm (altura de material particulado dentro do tubo). Os resultados obtidos indicaram que depois do tratamento térmico das partículas na zona do arco de plasma, elas não sofreram transformação estrutural alguma. Tendo em consideração a energia elétrica máxima disponível na fonte (aproximadamente 3 KW), foi decidido utilizar partículas de menor tamanho. Em tal sentido, foi utilizada a fuligem residual do processo de separação térmica de fulerenos, pois ela tinha partículas com diâmetro médio entre 10 μm e 40 μm .

Devido à aglomeração das partículas finas, causada pelas forças coesivas (típico em partículas com diâmetro menor que 500 μm), foi construído um agitador mecânico a partir de um

motor com controlador da rotação de seu eixo. O agitador permitiu evitar e quebrar as aglomerações das partículas mais finas e com isto, homogeneizar a bifase sólido-gás dentro do tubo do leito.



(A)



(B)

Figura. 3.3 Transportador pneumático de partículas para a zona do arco de plasma.

Na Figura 3.3A, mostra-se o transportador completo e na Figura 3.3B, observa-se uma vista ampliada do tubo do leito. Nesta última figura se observa na parte superior direita o motor do agitador mecânico. Quando o eixo do motor gira, um mecanismo simples produz batimentos sobre o tubo, com uma frequência controlada. Para evitar a quebra do tubo do leito, este foi apoiado em dois pontos com molas colocadas em direção radial em relação a seu eixo.

3.5.3 Tocha

O corpo principal da tocha é constituída por um conjunto de peças de cobre para satisfazer requerimentos de condução elétrica e para facilitar a sua refrigeração durante a geração do arco de plasma que atinge temperaturas da ordem de 3000°C. O corpo da tocha está apoiado sobre um disco de cobre refrigerado (ânodo) do tipo do Forarco I mediante um suporte de latão. A configuração geométrica da entrada da tocha foi escolhida de tal forma que permita a entrada suave e uniforme do

material para a zona do arco. Depois de várias tentativas a melhor configuração foi a de uma cavidade cônica antes da região do arco. Em seguida, uma cavidade cilíndrica onde se produz o arco. Para garantir o contato gás-partícula na zona do arco, foi instalado um solenóide para estabilizá-lo (o campo magnético estático gerado pelo solenóide é da ordem de 600 *Gauss* na região do arco, e é produzido por uma fonte de corrente contínua de 60 ampères). Um esquema simplificado da tocha é mostrado na Figura 3.4a.

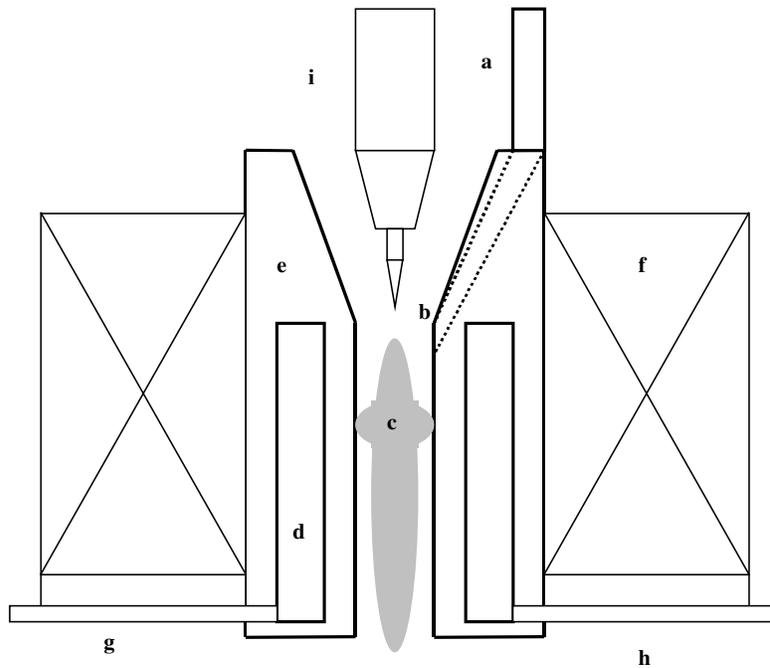


Figura 3.4a - Esquema simplificado do corpo principal da tocha, (a) tubo de cobre para a entrada do material particulado; (b) saída do canal que direciona as partículas para a região do arco; (c) arco de plasma estabilizado; (d) cavidade preenchida com água para refrigerar o corpo da tocha; (e) corpo da tocha (ânodo); (g) tubo para a entrada de água; (h) tubo para a saída de água e (i) cátodo constituído por dois tubos coaxiais entre os quais passa o gás para expandir o arco. A ponta do cátodo é de tungstênio toriado. O arco de plasma é expandido até o comprimento desejado, e simultaneamente, preenche toda a seção transversal da cavidade cilíndrica pela ação do campo magnético estático gerado pelo solenóide. O início do arco é realizado por contato e separação brusca entre a ponta do cátodo e o corpo da tocha.



(A)



(B)

Figura 3.4b Na Figura A aparece o cátodo e na Figura B, o extremo superior do corpo principal da tocha.

Entre a tampa (disco de alumínio) e a ponta do cátodo foi colocado um espelho para visualizar a rotação do arco. Sobre a tampa foi instalado um mecanismo que permite deslocar verticalmente o cátodo. Na fotografia da direita aparece o extremo superior do corpo principal da tocha feito de cobre e um tubo para a condução das partículas até a região do arco. O solenóide mostrado foi feito com tubo de cobre de 4,8 mm de diâmetro e aproximadamente 30 metros de comprimento enrolado em 5 camadas em volta da tocha. Pelo interior do tubo do solenóide passa água para refrigeração.

3.5.4 Separação Sólido-Gás

A separação sólido-gás pode ser interpretada como degaseificação de sólidos e como lavagem de gás. Na operação de lavagem de gás podem ser distinguidas três fases: transporte das partículas para a superfície de separação, coleta das partículas separadas desde a superfície de separação para os receptores de descarga, e a remoção do material recolhido. Os seguintes princípios estão relacionados só com as duas primeiras fases.

Na primeira fase de lavagem do gás, as forças são aplicadas sobre as partículas para levá-las a uma superfície coletora, e os princípios de separação de partículas usualmente são classificados segundo a natureza das forças atuantes. Elas podem ser [4]:

(a) Forças externas, devido aos campos de aceleração, os quais, são externos à suspensão gasosa, tais como força de gravidade, eletrostático, forças magnéticas, entre outras;

(b) Forças internas, as quais aparecem dentro da própria suspensão, devido às forças inerciais ou centrifugas, difusão, coagulação, efeitos eletrostáticos de partículas carregadas, termoforésis, e outras.

Na classificação mais comum dos equipamentos para lavagem de gás consideram-se os grupos seguintes [4]:

(A) Separadores aeromecânicos secos, nos quais, os efeitos da gravidade e/ou inerciais predominam. Este grupo inclui ciclones, câmaras de sedimento, separadores inerciais, separadores de vórtice duplo, e coletores de paleta (ou “ciclones mecânicos”);

(B) Separadores aeromecânicos molhados (scrubbers), os quais, usam efeitos difusionais e inerciais;

(C) Precipitadores eletrostáticos, os quais, dependem das forças eletrostáticas e de gravidade e

(D) Filtros, os quais, usam efeitos difusivos e inerciais.

Já que na última versão do equipamento foi estabelecido um jato de plasma com pressão dinâmica de gás (hélio), foi construído um filtro para reter as partículas aproveitando o efeito difusivo do gás e inercial das partículas. As partículas que saem da região do arco são resfriadas por um refrigerador colocado numa das saídas da base do equipamento. Posteriormente, as partículas são separadas por retenção num filtro do tipo utilizado durante o processo típico de extração no *Soxhlet* (Figura 3.5).

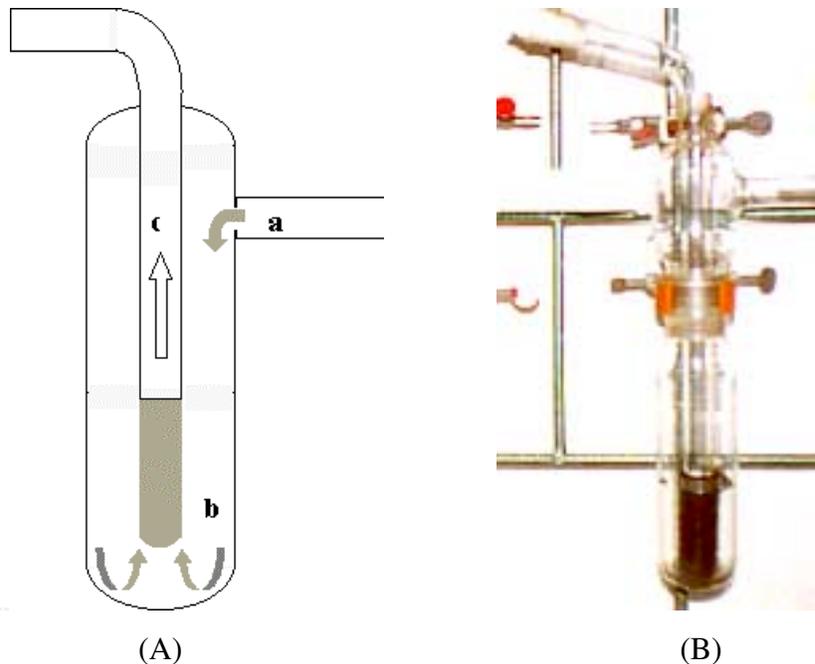


Figura 3. 5 Na Figura A é mostrado um esquema simplificado do separador mediante filtro das partículas arrastadas pelo gás que sai do arco de plasma. (a) entrada da mistura sólido – gás; (b) filtro com as partículas retidas e (c) saída do gás limpo. Na Figura B é mostrada uma vista geral do separador.

Durante as experiências realizadas foram observadas várias vantagens do equipamento:

- No estágio estacionário de funcionamento do equipamento o transporte pneumático foi uniforme (para uma vazão fixa de gás na entrada do leito de 70 *ml/s*) e suficientemente estável (com pequenas flutuações da mistura gás – sólido na saída da tocha).
- O material retido na tocha e no filtro pode ser facilmente retirado.
- Embora o equipamento seja por batelada, o transportador pneumático pode ser facilmente desmontado para novos suprimentos de material. A capacidade do tubo do leito com diâmetro de 5 cm, é de aproximadamente 15 cm de altura.

O equipamento completo aparece na Figura 3.6.

Para aumentar a velocidade de arraste das partículas pode ser instalado um injetor na saída do tubo do leito, na fotografia aparece no ramo horizontal antes da entrada à tocha. A mistura gás – sólido que sai da tocha é resfriada por um dispositivo refrigerador instalado na sua saída. O gás limpo que sai do filtro é expulsado para o meio ambiente através de uma válvula de alívio colocada no extremo final da linha de separação.



Figura 3.6 Vista geral do equipamento completo usado para tratamento térmico de sólido particulado.

Visando obter materiais relacionados com fulerenos, foram realizados vários testes de funcionamento do equipamento, em particular, foi utilizado o material residual da separação térmica de fulerenos.

Os parâmetros de funcionamento de uma experiência típica foram os seguintes: 1140 Torr de pressão dinâmica de hélio, 250 *l/h* de vazão de argônio, 250 A de corrente DC (a máxima corrente da fonte utilizada), 7 cm de altura da coluna de material no tubo do leito, 0,4-0,6 *kg/h* de vazão de arraste de material para a região do arco. O tempo de duração da experiência foi de 1 hora.

O material retido no filtro foi analisado mediante MET. Infelizmente não houve formação de estruturas relacionadas com fulerenos e sem estruturas similares as de carbono ativado com elevada área superficial específica BET, apresentando unidades estruturais básicas tipo lamelas com orientação aleatória. Esta estrutura é típica dos carbonos porosos relatados na literatura [5].

Embora o equipamento apresente um funcionamento estável com um regime de transporte pneumático uniforme, é preciso assinalar que o processo de tratamento térmico proposto neste trabalho poderia apresentar os resultados desejáveis se a corrente aplicada fosse maior (por exemplo 400-500 A), e com isto, aumentar significativamente a potência elétrica entregue ao equipamento, suficiente para produzir transformações estruturais das partículas durante o contato com o arco. Uma outra alternativa seria aumentar o tempo de residência das partículas na região do arco, e conseqüentemente, diminuir a velocidade de arraste das partículas, mas isto significaria a quebra da estabilidade e uniformidade do funcionamento do equipamento na entrada (transportador pneumático) e na saída da tocha.

3.6 Outras Tentativas de Construção

Durante o período de realização dessa pesquisa foram realizadas outras tentativas para construir um equipamento que satisfizesse os objetivos propostos. Assim, até conseguir a configuração mencionada anteriormente, foram construídos os seguintes equipamentos relatados em ordem cronológica inversa:

3.6.1 Forno a Arco Tipo Tocha com Injeção de Partículas Usando Leito Fluidizado com Separadores Tipo Ciclone e Inercial.

Este equipamento foi uma versão imediatamente anterior àquele apresentado no início. A diferença entre eles é a separação sólido-gás na saída da tocha. Nesta versão foi instalado um separador tipo ciclone para separar as partículas maiores (com diâmetro médio entre 10 e 40 μm), e na saída deste, um separador inercial para reter as partículas menores (com diâmetro médio menor que 10 μm) com um filtro antes da entrada da bomba como seu elemento de proteção. Foram escolhidos ambos tipos de separadores por sua simplicidade e facilidade de construção, além disso, sua combinação em série resulta ser mais eficiente.

3.6.1.1 Separador Tipo Ciclone

As vantagens dos ciclones, e inclusive de todos os separadores secos são: desenho simples, baixo custo, conveniência para altas temperaturas, baixo consumo de energia, o produto é seco e confiável [4].

A principal desvantagem é a eficiência relativamente baixa para partículas muito finas.

Existem basicamente dois tipos de desenhos de ciclones disponíveis: o ciclone de fluxo reverso e o ciclone de fluxo único, o último sendo usado mais frequentemente. Em ambos tipos, o gás ingressa tangencialmente para a seção cilíndrica, criando-se dentro do corpo do ciclone um vórtice bem pronunciado. Durante o fluxo, as partículas estão sujeitas a forças centrífugas, as quais, obrigam a movê-las radialmente para as paredes internas do ciclone onde finalmente são separadas.

Na figura 3.7 é ostrado o separador tipo ciclone.

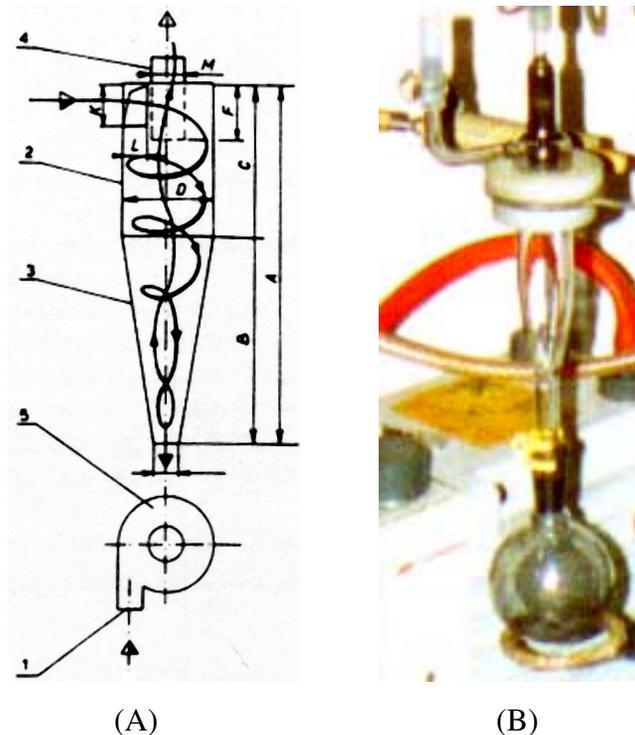


Figura. 3.7 Na Figura A é mostrado um diagrama esquemático de um ciclone de fluxo reverso com entrada tangencial: (1) entrada do gás; (2) parte cilíndrica; (3) parte cônica; (4) saída do gás e (5) vista de cima. As letras maiúsculas indicam as dimensões típicas. Na Figura B é mostrada uma vista geral do ciclone feito em vidro *pyrex* permitindo assim uma visualização direta do processo de separação. O extremo inferior do ciclone está conectada a um balão de 150 ml também de vidro *pyrex* para a coleta do material.

Um ciclone típico de fluxo reverso (Figura 3.7), consiste de uma seção cilíndrica acoplada a uma seção cônica, e a entrada do gás pode ser tangencial, espiral, helicoidal, ou axial. Tipos

diferentes de entrada não levam a variações vantajosas na eficiência de separação, de tal forma que a trada tangencial é preferível por sua construção simples.

Como pode ser visto na Figura 3.7, o vértice externo criado pela entrada tangencial é helicoidal, movimentando-se para baixo, com isto, as partículas aglomeram-se numa camada sobre a parede e ela é empurrada para baixo em direção do vértice do cone. A remoção do pó da superfície coletora é devida ao fluxo do gás e não à gravidade; a gravidade têm unicamente um efeito pequeno sobre a eficiência de separação.

O vértice externo reverte sua direção axial perto do vértice do cone criando um vórtice interno para cima, o qual, leva o gás para o tubo de saída.

Pelas recomendações dadas na literatura indicadas no texto, optou-se pelo ciclone separador de partículas. Durante seu funcionamento ele permite separar as partículas maiores formadas pela aglomeração das pequenas e eventualmente, aquelas que passam pelo arco de plasma sem experimentar transformação.

3.6.1.2 Separador Inercial

O funcionamento deste tipo de separador se baseia na mudança brusca da direção do fluxo de gás causada por um obstáculo; devido à inércia das partículas, elas continuam movendo-se na direção original. As partículas retidas na superfície do obstáculo separam-se da mistura gás-sólido. Em alguns tipos de separadores a separação inercial acontece devido à mudança de 180° da direção do fluxo de gás, ajudada pelas forças de gravidade.

Muitos tipos de separadores inerciais estão baseados na divisão do fluxo mediante um número de canais pequenos onde a mudança na direção do fluxo pode ser brusca, resultando numa elevada eficiência de coleta[4].

Seguindo o princípio de funcionamento dos separadores inerciais e considerando uma construção fácil e simples, optou-se por construir um separador inercial constituído pelas seguintes partes: um tubo de 5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento (fabricado em vidro para facilitar a visualização do material retido), discos de *teflon* de 2 mm de espessura separados 2 cm entre si com um furo fora do centro de 4 mm de diâmetro em cada disco. Foi colocado um filtro de segurança na saída do separador para proteger a bomba de vácuo constituído por esferas de vidro de 0,5 mm de

diâmetro colocadas entre duas malhas metálicas (ver Figura 3.8). O vidro pyrex permite uma visualização direta do material retido nos discos. Entre as tampas de latão e o tubo foram colocados anéis *o'rings* para manter a vedação antes e durante seu funcionamento.

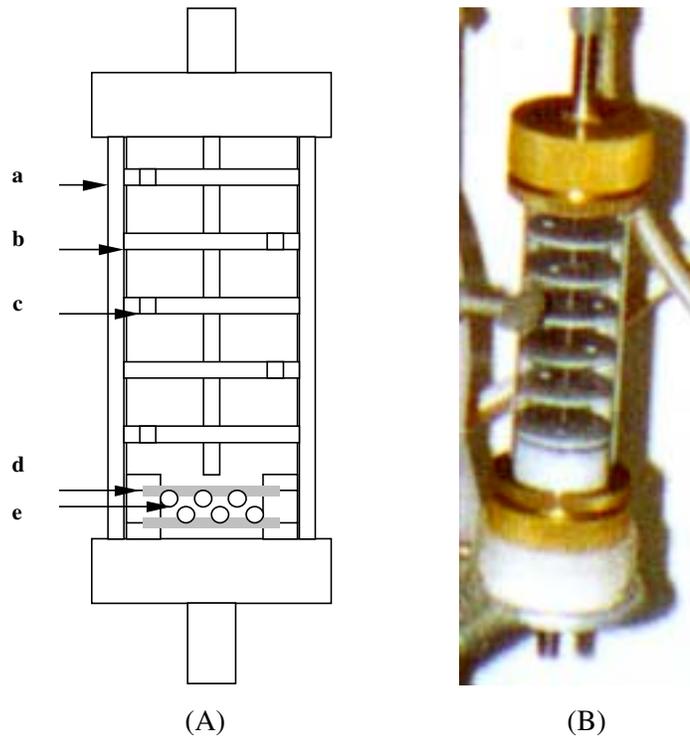


Figura 3.8 Na Figura A é mostrado um esquema simplificado do separador inercial de partículas finas com diâmetro médio da ordem de $10 \mu\text{m}$. (a) tubo de vidro *pyrex*; (b) disco de teflon; (c) furo no disco para a passagem do gás; (d) malhas metálicas finas e (e) esferas pequenas de vidro. Na Figura B é mostrada uma vista geral do separador.

Na Figura 3.9 mostra-se um esquema simplificado do conjunto transportador pneumático, tocha, separador tipo ciclone e separador inercial.

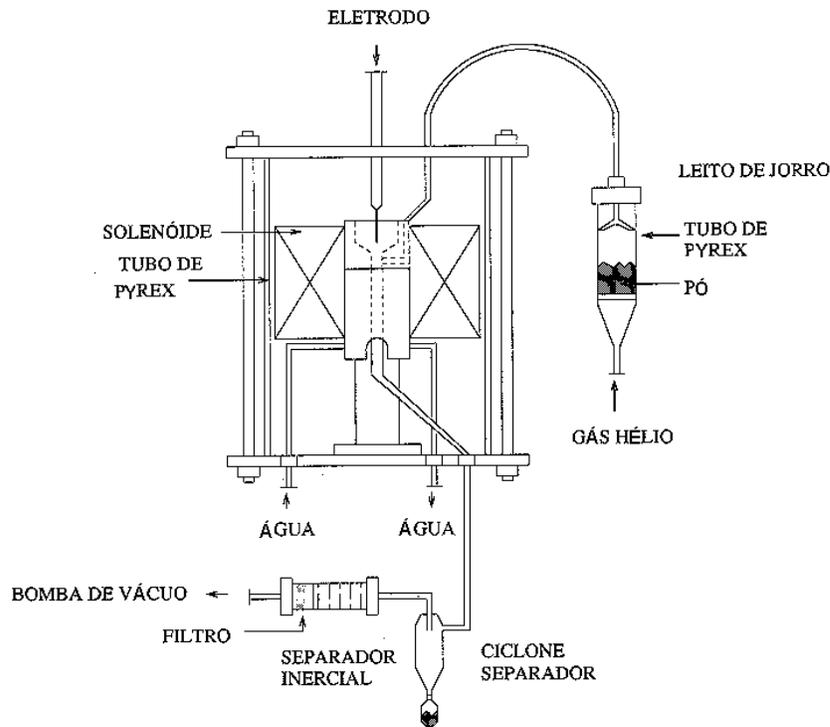


Figura 3.9- Esquema simplificado do equipamento para tratamento térmico de partículas sólidas com separadores tipo ciclone e inercial. Observa-se que nesta versão o material que sai do arco é direcionado imediatamente para os separadores.

Foram observadas as seguintes vantagens:

- O percurso do material a partir do arco até os separadores é relativamente curto (40 cm aproximadamente).
- As partículas maiores podem ser separadas no separador tipo ciclone e as partículas menores no separador inercial.

Entre as desvantagens podemos mencionar as seguintes:

- O transporte do material a partir do leito não é completamente uniforme nem estável, devido principalmente às flutuações na vazão da bomba de vácuo. Depois de atingir a velocidade mínima de fluidização no leito, estabelece-se um regime de jorro o qual cai aleatoriamente devido às flutuações na vazão da bomba de vácuo para um regime borbulhante.
- A desmontagem do equipamento para fazer a limpeza e a coleta do material no interior da tocha é trabalhosa.

3.6.1.3 Caracterização do Material Tratado

A fuligem residual de um processo típico de separação de fulerenos foi utilizada no equipamento aqui descrito. A pressão dinâmica de argônio de 200 Torr e uma corrente DC de 250 A (corrente máxima da fonte disponível no GCA) foram mantidas durante 40 minutos.

Uma das técnicas mais comuns para estudar as propriedades porosas dos materiais é a adsorção de gases. Neste caso o mesmo material utilizado antes e depois da pirólise foi analisado com um analisador de adsorção de gás em alta velocidade do tipo *NOVA 1200 High Speed Gas Sorption Analyzer, Versão 3.70*, com nitrogênio como adsorbato a temperatura de 77K.

Os resultados indicam que a fuligem apresenta, antes da pirólise, uma área superficial específica média BET (ASE) de $221 \text{ m}^2/\text{g}$ com diâmetro médio dos poros de 0,982 nm, enquanto que depois de passar pelo arco, sua ASE média aumenta significativamente para $1228 \text{ m}^2/\text{g}$ com diâmetro médio dos poros de 0,991 nm.

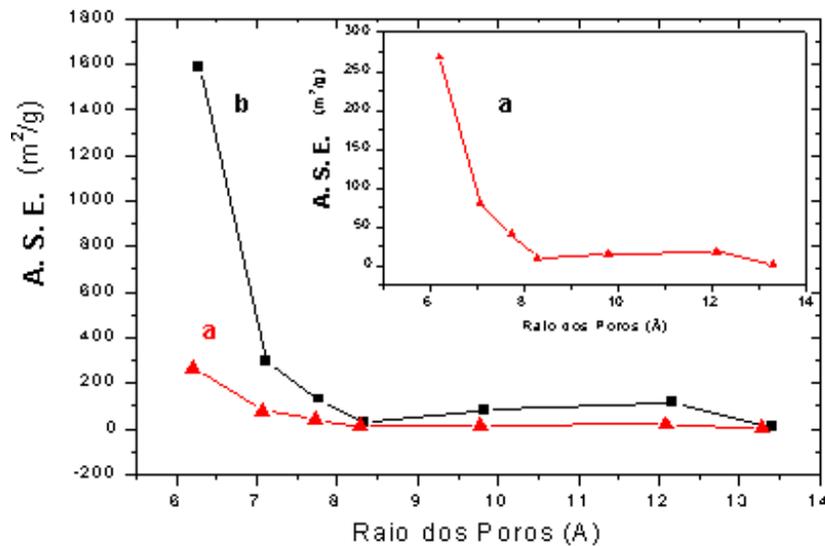


Figura 3.10 - Distribuição do tamanho dos poros do material antes e depois da sua passagem pelo arco. O gráfico **a** corresponde ao material antes da pirólise e o gráfico **b** ao material depois da pirólise.

A distribuição dos poros foi obtida a partir de 7 pontos de adsorção BET mostrada na Figura 3.10. Podemos concluir então que o tratamento térmico de partículas de carbono mediante a técnica desenvolvida no GCA, é de grande interesse para modificar suas propriedades porosas e gerar

elevadas áreas superficiais específicas com potenciais aplicações na produção de materiais carbonosos ativados[6].

3.6.2 Forno a Arco com Injeção de Partículas por Arraste Gasoso.

Nesta primeira versão do equipamento, já tinha sido considerado o arraste das partículas mediante o próprio gás utilizado para gerar o arco. O material particulado foi colocado num dosador de líquidos e com ajuda de uma válvula de orifício, ele descia para um tubo horizontal onde era arrastado pelo gás (argônio ou hélio) até a zona do arco. Tal como pode ser observado na Figura 3.11, as partículas entram em direção axial ao eletrodo positivo e saem pelo seu centro analogamente como a água sai de um bebedouro.

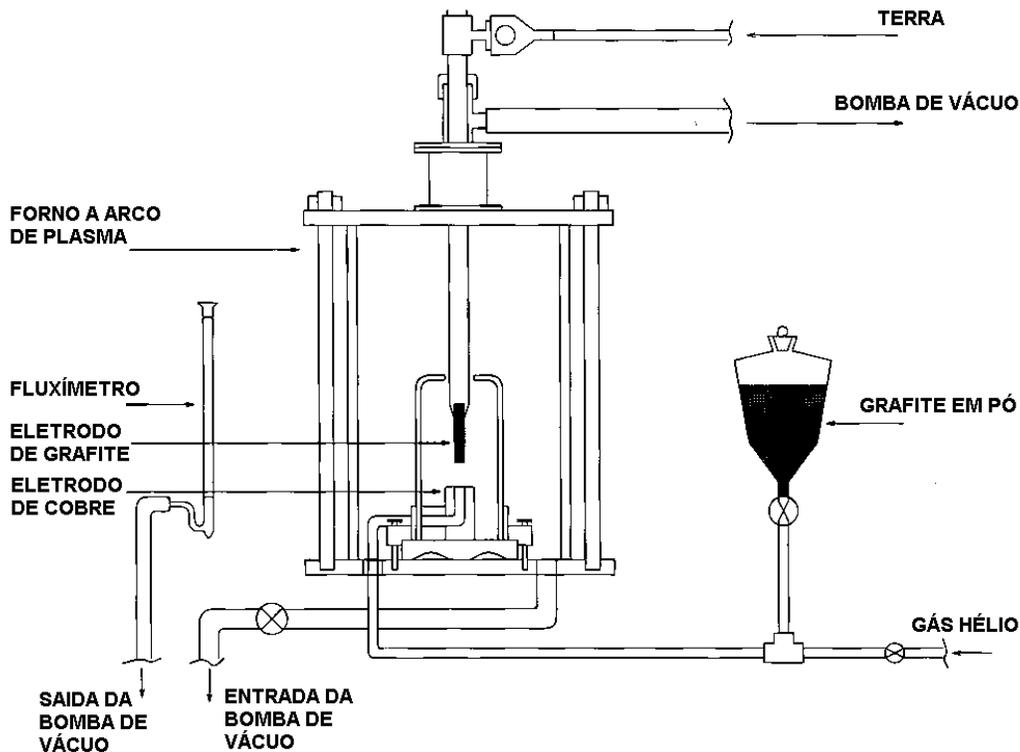


Figura 3.11 -Representação esquemática da primeira versão do equipamento para tratamento térmico de partículas sólidas. Nota-se que o equipamento de partida é similar ao Forarco I utilizado para produzir fulerenos. A pressão dinâmica foi mantida com a ajuda da bomba de vácuo. Praticamente todas as partículas ficavam depositadas no reator, no entanto foi colocado um filtro na entrada da bomba para sua proteção. A vazão do gás na saída do reator foi medido mediante um fluxímetro colocado na saída da bomba de vácuo.

Na Figura 3.12, mostra-se o ânodo feito de cobre de forma cilíndrica.



Figura 3.12- A vista geral mostra os eletrodos da primeira versão do equipamento para tratamento térmico de partículas sólidas.

Na tentativa de melhorar a saída do material pelo ânodo, ele foi modificado com uma entrada tangencial e caminhos em espiral no seu interior. Com isto, as partículas foram obrigadas a inverter seu percurso saindo pelo centro do ânodo por ação exaustora da bomba de vácuo. Sua parte superior tem um formato cônico. O eletrodo superior (cátodo) com ponta de tungstênio toriado, e o eletrodo inferior (ânodo) construído com entrada tangencial para as partículas, através de um tubo de cobre com diâmetro de 6,35 mm. Dentro do ânodo as partículas fazem um percurso em espiral saindo pelo seu centro (de baixo para cima).

Nesta primeira versão foram observadas várias desvantagens:

- O arraste das partículas foi muito instável e não uniforme pois a válvula do dosador entupia com frequência, motivo pelo qual foi projetado um arraste gasoso radicalmente diferente (leito fluidizado) tal como foi relatado nas primeiras seções do presente Capítulo.
- A saída das partículas foi não uniforme, observando-se um caminho preferencial que produzia uma quebra do arco.
- A coleta do material era muito difícil devido ao seu espalhamento por todo o interior do reator.

Bibliografia

- [1] Pell B., "Gas Fluidization", *Handbook of Powder Technology*, Vol.8, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1990.
- [2] Mathur K.B. and Epstein N., "*Spantiel Beds*", Academic Press, New York, USA, 1974.
- [3] Geldart D., *Powder Technology*, **7**, 285 (1973).
- [4] Svarovsky L., "Solid-Gas Separation", *Handbook of Powder Technology*, Vol 3, Elsevier Scientific publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1981.
- [5] Dresselhaus M.S. Dresselhaus G., Eklund P.C., "*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*". Academic Press, San Diego, California, USA 1996.
- [6] Dresselhaus M.S., Fung A.W.P., Rao A.M., di Vittorio S.L., Kuriyama K., Dresselhaus G., Endo M., *Carbon*, **30**, 1065 (1992).

Capítulo 4

Nanotubos de Carbono

4.1 Introdução

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 [1] durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Inicialmente, foram denominados no jargão inglês como “buckytubes” (buckytubos). Atualmente, a denominação mais utilizada é de nanotubos de carbono. A síntese de nanotubos a escala macroscópica abriu horizontes para seu estudo mais completo [2]. Os esforços sistemáticos para caracterizar e desenvolver novas técnicas de síntese, tem aberto o caminho para medir e controlar as propriedades dos nanotubos de carbono individuais. Nos últimos anos a pesquisa sobre nanotubos se tornou extremamente ampla abrindo novos campos de estudo e grandes perspectivas de aplicação, gerando assim, novos conceitos e uma grande variedade de experiências. Diversas propriedades importantes tem sido mostradas com aplicações concretas, por exemplo, os nanotubos de carbono estão sendo utilizados como emissores de campo em painéis eletrônicos, nanosondas em microscopia de varredura, microeletrodos em reações bioeletroquímicas, trilhas condutoras em nanotransistores, meios para estocagem de hidrogênio, e recentemente como fibras para a elaboração de “músculos” artificiais.

4.2 Estrutura

Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: Os nanotubos de carbono de parede simples (NCPSs) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPMs)

4.2.1 Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NCPSs)

Uma maneira simples de representar os NCPS é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma camada simples são fechados nos seus extremos com hemisférios de fulerenos. Os NCPSs observados nas experiências de síntese confirmam este fato.

Os NCPSs apresentam características físicas de sólidos e por tanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos NCPSs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrômetros.

Uma característica importante da estrutura dos NCPSs é sua “helicidade” (ou “chiralidade”) [1] da rede bidimensional do grafite em relação ao eixo do tubo. Devido à simetria hexagonal dos átomos de carbono em cada folha do grafite, a curvatura da rede, e a soldagem das bordas da folha para evitar os *dangling bonds* e assim formar um cilindro perfeito, levam a diferentes maneiras de orientar cristalograficamente os anéis hexagonais de carbono sobre a superfície dos tubos. Neste sentido, a helicidade pode ser utilizada para representar a desviação dos anéis hexagonais em relação à direção paralela ou perpendicular do eixo do tubo.

Como é mostrado na Figura 4.1, os NCPSs podem ser construídos enrolando uma folha grafite de tal modo que dois sítios cristalograficamente coincidam. O vector \mathbf{C} que define a direção de enrolamento, denominado vetor “chiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros (n,m) (segundo a notação de Hamada [3]) :

$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2 . \quad (4.1)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de graffite. Quando $n = m$ são formados os nanotubos “armchair”, quando $m = 0$ são formados os nanotubos “zigzag”, e quando $n \neq m \neq 0$ são formados os nanotubos “chiral”.

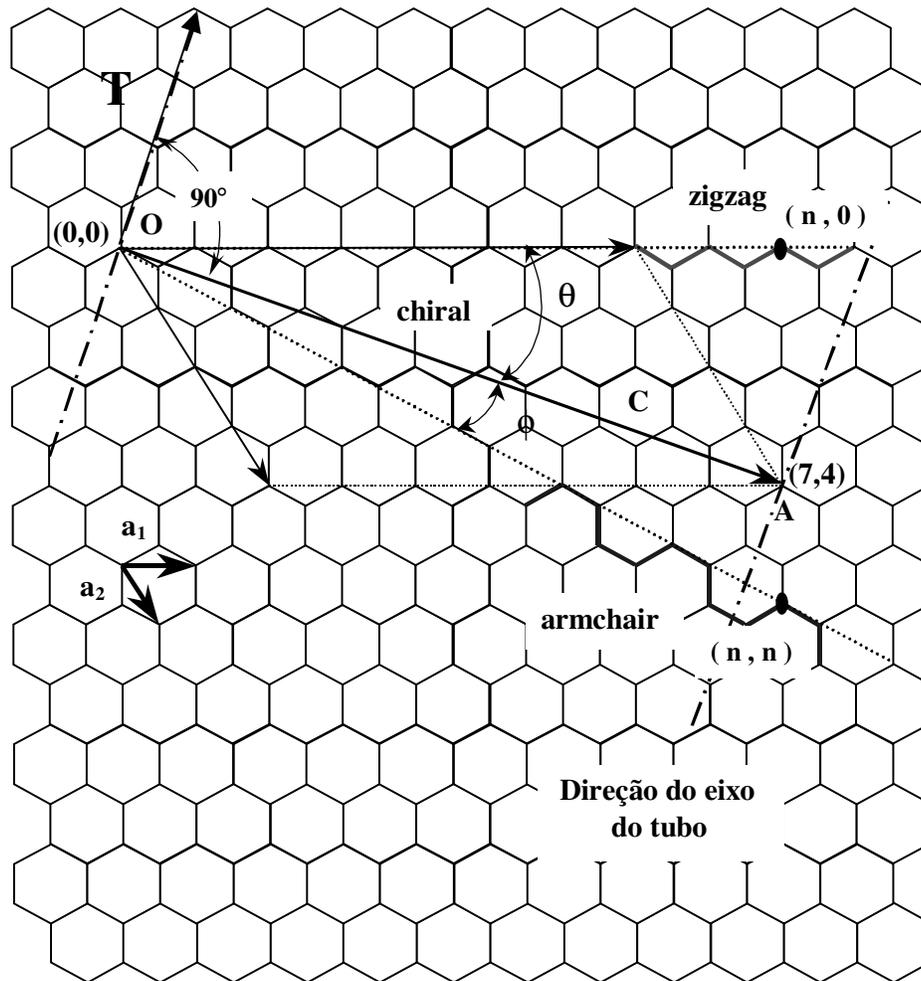


Figura 4.1 Representação esquemática da construção de um NCPS. Enrolando a folha grafite na direção do vetor chiral \mathbf{C}_h , forma-se um cilindro, onde os pontos com coordenadas $(0,0)$ e $(7,4)$ coincidem (ou seja, os sítios O e A são equivalentes). Neste caso, seria formado um nanotubo chiral com $n=7$ e $m=4$. A direção do vetor chiral \mathbf{C}_h pode estar definida em relação à direção de dos vetores correspondentes aos nanotubos zigzag (ângulo θ), ou em relação à direção dos vetores correspondentes aos nanotubos armchair (ângulo $\phi = 30^\circ - \theta$). Em qualquer um dos casos, o ângulo é denominado “chiral”. Na maioria dos trabalhos relatados na literatura, é utilizado o ângulo θ , por tanto, para os nanotubos zigzag $\theta = 0^\circ$, para nanotubos armchair $\theta = 30^\circ$, e para nanotubos chiral $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Na Figura 4.2 são mostrados esquematicamente, exemplos dos 3 tipos de nanotubos mencionados anteriormente. Na Figura 4.2a, o nanotubo é do tipo armchair com índices (5,5) e na Figura 4.6b, o nanotubo é do tipo zigzag com índices (9,0). Considerando que seus diâmetros são aproximadamente iguais ao diâmetro de uma molécula C_{60} , seus extremos são formados por dois hemisférios obtidos ao cortar esta molécula na direção perpendicular ao seu eixo de simetria C_5 , para o primeiro caso; e na direção normal ao eixo de simetria C_3 , no segundo caso. Na Figura 4.6c, é mostrado um nanotubo chiral. Em geral, para nanotubos armchair, zigzag ou chiral com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seus extremos tipo “hemisfério”, pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros.

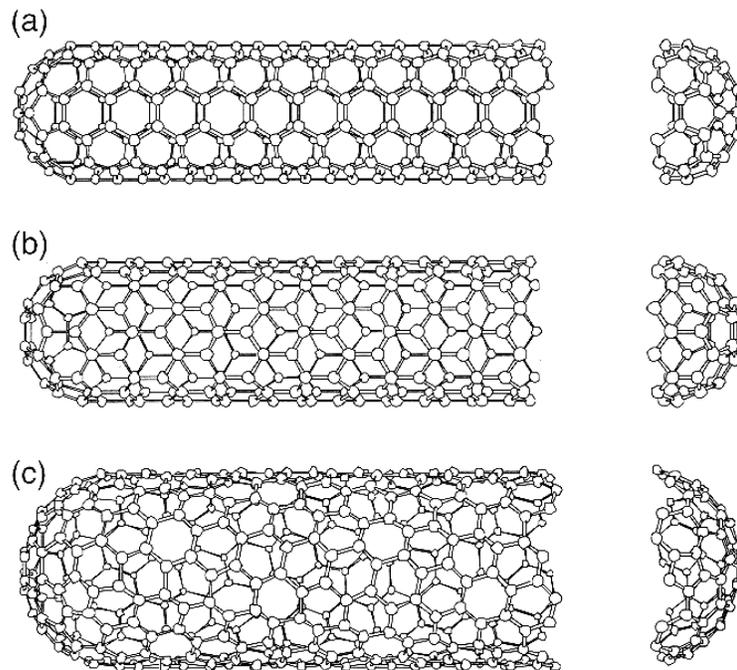


Figura 4.2 Estruturas geométricas de NCPSs. (a) nanotubo armchair (5,5), (b) nanotubo zigzag (9,0) e c- nanotubo chiral (10,5) [4].

Em termos dos inteiros (n,m) , os diâmetros dos tubos estão definidos por [5]:

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}. \quad (4.2)$$

onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos vizinhos mais próximos ($1,42 \text{ \AA}$). O ângulo chiral θ , está definido por [5]:

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right]. \quad (4.3)$$

Para estudar as propriedades dos nanotubos de carbono como sistemas unidimensionais, é necessário definir o vetor de rede \mathbf{T} ao longo do eixo do tubo e perpendicular ao vetor chiral \mathbf{C}_h . O vetor \mathbf{T} define a cela unitária de um nanotubo unidimensional. Seu módulo T corresponde ao primeiro ponto da rede da folha bidimensional do grafite, pelo qual passa a vetor \mathbf{T} . A partir da Figura 4.1, para um nanotubo chiral, o vetor \mathbf{T} pode ser escrito da seguinte maneira [5]:

$$\mathbf{T} = [(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2] / d_R \quad (4.4)$$

cujo módulo é igual a:

$$T = \sqrt{3}C_h / d_R. \quad (4.5)$$

onde o comprimento C_h é dado pela equação (4.2), e d_R é definido pela seguinte relação [5]:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (4.6)$$

onde d é o máximo comum divisor de n e m .

A partir do tamanho da cela unitária de um nanotubo bidimensional definido pelos vetores ortogonais \mathbf{T} e \mathbf{C}_h , o número de hexágonos, N , por cela unitária de um nanotubo chiral resulta [5]:

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (4.7)$$

sendo que por cada hexágono são considerados 2 átomos de carbono, ou seja, em cada cela unitária existem $2N$ átomos de carbono.

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, os trabalhos teóricos tem mostrado que suas propriedades físicas dependem fortemente do seu diâmetro e chiralidade [6]. Já que a relação entre o comprimento e o diâmetro dos nanotubos é grande (100-1000), o movimento dos elétrons está confinado ao longo do eixo do tubo. Em tal sentido os nanotubos mais finos podem ser considerados como fios quânticos, mostrando densidades de estados eletrônicos unidimensionais com singularidades acima e abaixo do nível de Fermi, E_F . Em geral, os nanotubos são metálicos (ou semicondutores com gap estreito) quando $n - m$ é divisível por 3, em caso contrário, são semicondutores (com gap largo). Todos os nanotubos armchair são metálicos, enquanto que os nanotubos zigzag e chiral podem ser metálicos ou semicondutores. Na Figura 4.3 é mostrado um mapa parcial dos tipos de nanotubos.

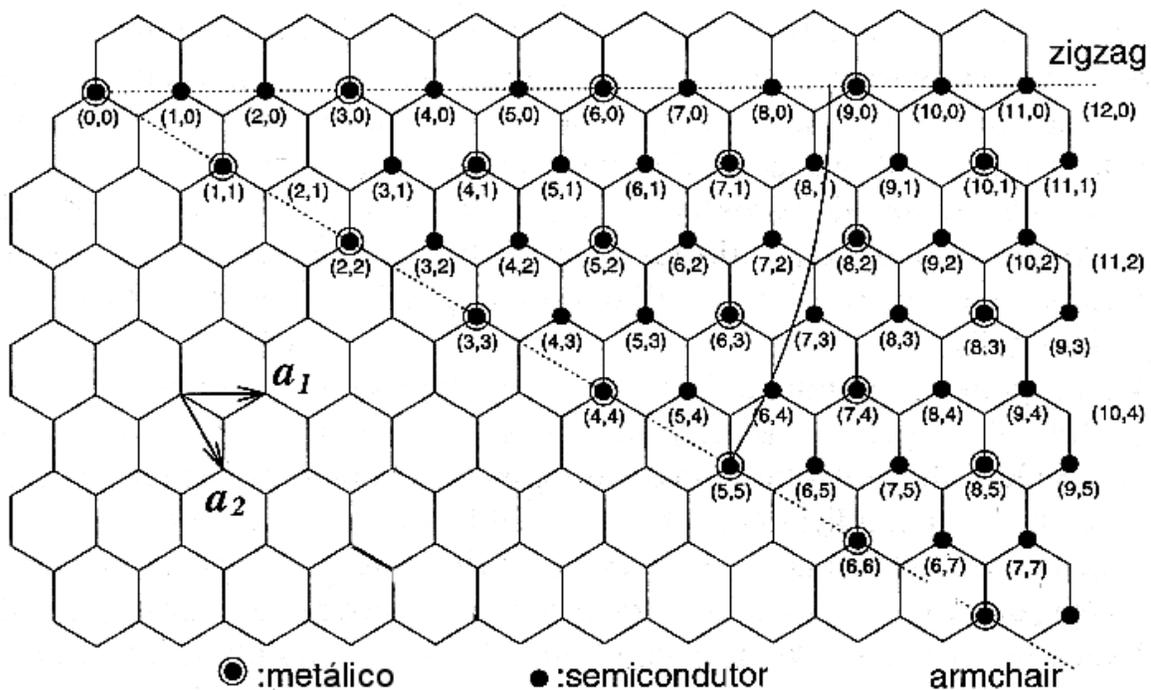


Figura 4.3 Mapa parcial de nanotubos metálicos e semicondutores. Os círculos com circunferências em volta, representam os nanotubos metálicos, e sem circunferências, os nanotubos semicondutores. Observa-se que os pontos com diferentes índices (n,m) que pertencem a um mesmo arco de circunferência, correspondem a NCPSs com igual diâmetro. Por exemplo, os nanotubos $(5,5)$ e $(6,4)$ apresentam aproximadamente igual diâmetro [5].

4.2.2 Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (NCPMs)

Os nanotubos constituídos por dois ou mais camadas simples de cilindros coaxiais, (obtidos enrolando uma folha de grafite). fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os quais em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPMs). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas do grafite de aproximadamente 0,339 nm). Os NCPMs obtidos no processo a arco de plasma, apresentam diâmetros externos que variam entre 2 e 30 nm, diâmetros internos entre 1 e 3 nm, e comprimentos que atingem vários micrômetros [7]. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000, e por tanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais. Com ajuda da Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução pode ser medida a distância intercamada, resultando da ordem de 0,34 nm, de acordo com o valor de 0,339 nm para a separação de equilíbrio média intercamada obtida por cálculos teóricos [8]. Na Figura 4.4 são mostradas as primeiras observações de NCPMs [1]

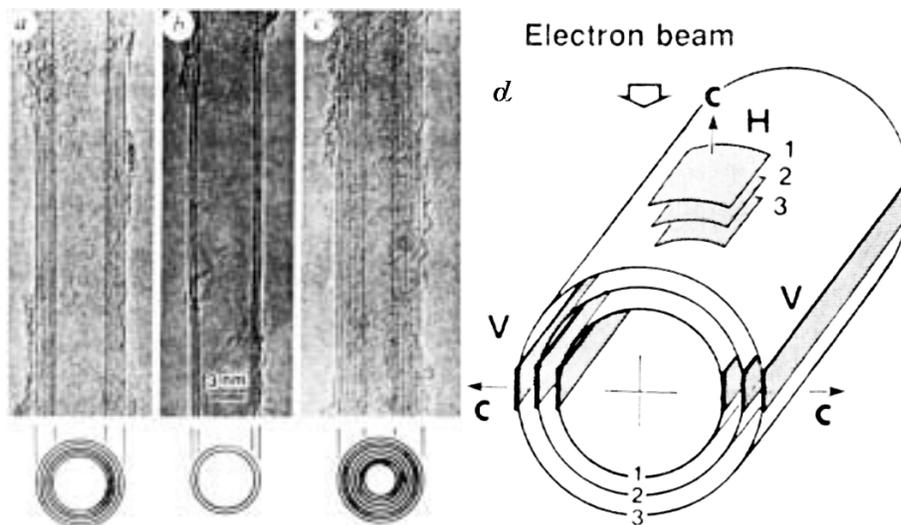


Figura 4.4 Observações de NCPMs com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos, d_i e externos, d_e . (a) $N = 5$, $d_i = 6,7$ nm, (b) $N = 2$, $d_e = 5,5$ nm e (c) $N = 7$, $d_i = 2,3$ nm $d_e = 6,5$ nm, (d) No esquema é mostrado como são usados os planos paralelos H nos padrões de interferência para determinar o ângulo chiral θ , o qual por sua vez é determinado pela orientação de eixo do tubo em relação ao eixo dos tubos zigzag (ver Figura 4.1). Os padrões de interferência denotados por V, determinam a distância interplanar [1].

4.3 Propriedades Vibracionais dos NCPs

As propriedades de simetria dos nanotubos zigzag e armchair altamente simétricos podem ser descritos pelos grupos simórficos (symmorphic groups); e dos nanotubos chiral, mediante os grupos não simórficos. Nos grupos simórficos, as translações e rotações podem ser desacopladas, podendo tratar as rotações mediante operações do grupo pontual. Nas considerações de simetria dos nanotubos, é assumido que o comprimento do nanotubo é muito maior que seu diâmetro, e por tanto, eles podem ser descritos no limite unidimensional onde seus comprimentos são infinitos e as contribuições dos átomos de carbono dos extremos podem ser despreziados.

Os grupos de simetria para tubos armchair ($n=m$) simórficos, podem ser D_{nh} ou D_{nd} quando n é par ou ímpar, respectivamente [9]. O modo vibracional que descreve a rotação ao redor do eixo cilíndrico tem simetria A_{2g} , o modo de translação ao longo do eixo cilíndrico tem simetria A_{2u} , enquanto que as translações correspondentes ao longo das direções perpendiculares ao eixo, tem simetria E_{1u} . Os modos que se transformam segundo as transformações irreduzíveis A_{1g} , E_{1g} ou E_{2g} , são ativos Raman, e as que se transformam como A_{2u} ou E_{1u} , são ativos infravermelho, resultando 16 frequências do modo ativo Raman ($4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$) e 8 frequências ativas infravermelhas não nulas ($A_{1u} + 7E_{1u}$). Entre as frequências restantes, duas são nulas e as outras silenciosas.

Para tubos armchair com simetria D_{nd} ($n = \text{ímpar}$), existem 15 modos ativos Raman, 7 modos infravermelhos com frequências não nulas, duas frequências nulas e as restantes são silenciosas.

Os tubos zigzag também podem ser descritos por grupos com simetria D_{nh} ou D_{nd} dependendo se n é par ou ímpar, respectivamente.

Todos os tubos zigzag apresentam 15 modos ativos Raman, 7 modos ativos infravermelhos, duas frequências nulas e as restantes são silenciosas.

Para tubos chiral, quando $n \neq m \neq 0$, o número de modos depende do número de hexágonos, N , na cela unitária unidimensional do tubo. Os modos ativos Raman são aqueles que se transformam como A , E_1 e E_2 , e os modos ativos infravermelhos são aqueles que se transformam como A ou E_1 . Assim, resultam 15 frequências não nulas do modo ativo Raman e 9 frequências não nulas do modo ativo infravermelho. As frequências restantes são nulas e silenciosas.

Embora o número de modos de vibração aumenta quando n e m aumentam, o número de modos ativos Raman e infravermelho permanece constante para cada tipo de nanotubo.

O número de modos ativos Raman não depende do diâmetro do nanotubo mas sim do tipo de nanotubo. Na Tabela 4.1 são indicados apenas os modos ativos Raman e infravermelho segundo o tipo de NCPS.

Tabela 4.1 Modos ativos Raman e infravermelhos de primeira ordem dos NCPSs.

Estrutura do nanotubo	Modos ativos Raman	Modos ativos IV
Armchair (n,n) , n par.	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
Armchair (n,n) , n ímpar.	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag $(n,0)$, n par.	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag $(n,0)$, n ímpar.	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Chiral (n,m) , $n \neq m \neq 0$.	$4A + 5E_1 + 6E_2$	$4A + 5E_1$

Como exemplo, na Tabela 4.2 são mostradas as frequências calculadas [10] do nanotubo armchair $(10,10)$ com diâmetro esperado de 1,357 nm (a partir de dados experimentais mediante difração de raios X, o diâmetro medido é da ordem de 1,36 nm). Este tubo é especial entre todos os tubos armchair, pois apresenta uma elevada simetria, tendo como extremos hemisférios do fulereno C_{240} , o qual tem a mesma simetria que o C_{60} . As experiências de síntese por vaporização laser, indicam que o nanotubo armchair $(10,10)$ é produzido em maior concentração em relação aos outros tipos de nanotubos.

Tabela 4.2 Frequências calculadas dos modos ativos Raman de primeira ordem de um nanotubo armchair $(10,10)$ e sua correspondente simetria [10].

Simetria	E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	A_{1g}	E_{2g}	E_{1g}	E_{2g}
ω (cm ⁻¹)	22	117	165	368	371	670	722	766	866
Simetria	E_{2g}	A_{1g}	E_{1g}	E_{2g}	E_{2g}	A_{1g}	E_{1g}	E_{2g}	
ω (cm ⁻¹)	1152	1252	1374	1543	1531	1585	1584	1590	

A maneira de ilustração, na Figura 4.5, são mostrados esquematicamente os deslocamentos dos átomos de carbono da rede do nanotubo armchair $(10,10)$ correspondentes às frequências calculadas mais intensas dos modos ativos Raman de primeira ordem (vide Tabela 4.2).

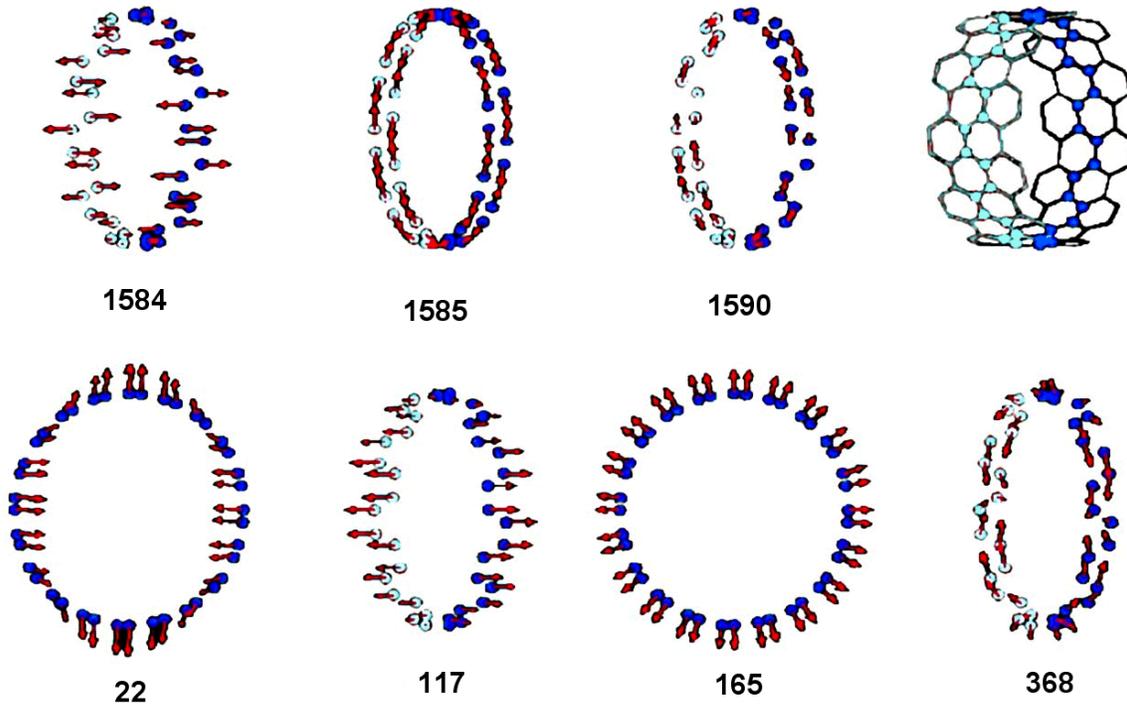


Figura 4.5 Representações esquemáticas dos modos vibracionais teóricos ativos Raman mais intensos do nanotubo armchair $(10,10)$ [10]. As setas (em vermelho) indicam a magnitude e direção do deslocamento dos átomos de carbono. Na parte superior direita são mostradas duas celas unitárias do nanotubo (por cada cela unitária existem $N=20$ hexágonos, e por cada hexágono 2 átomos de carbono).

4.4 Síntese

Já que os nanotubos de carbono são de grande interesse para futuras aplicações, é necessário ter grandes quantidades de nanotubos purificados. A diferença dos fulerenos C_{60} que podem ser achados na poeira interestelar, os nanotubos de carbono não podem ser achados em forma natural nem no espaço e nem na terra. Entretanto, podem ser produzidos por vários métodos. A seguir, serão descritas brevemente as principais técnicas de síntese relatadas na literatura comparando seus resultados.

4.4.1 Descarga por Arco Elétrico

É a técnica mais utilizada para produzir nanotubos, assim como fulerenos. O método baseia-se numa descarga de arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de hélio ou argônio [11], tal como acontece para produzir fulerenos.

Em geral, a síntese pode ser realizada de duas formas:

- (a) Por vaporização do grafite puro: neste caso podem ser formados dois tipos de produtos no reator: um depósito que cresce no extremo do cátodo e a fuligem que se condensa sobre as paredes do coletor. O depósito consiste de um núcleo duro de cor cinza e um caroço fibroso preto. Várias observações microscópicas tem mostrado que o caroço está composto por nanopartículas fusionadas com NCPMs, enquanto que o núcleo contém aproximadamente 1/3 de nanopartículas grafíticas poliédricas e 2/3 de NCPMs [7]. Os NCPMs consistem de poucas dezenas de folhas grafíticas coaxialmente enroladas, separadas igualmente entre as camadas, com uma distância igual à aquela entre as camadas do grafite (aproximadamente 0.34 nm). O diâmetro mais interno varia entre 1 nm e 3 nm e o diâmetro externo entre 2 nm e 25 nm dependendo do número de camadas. Geralmente, o comprimento é da ordem de 1 μm . Em sua grande maioria, os NCPMs tem seus extremos fechados pela presença de pentágonos na rede hexagonal.
- (b) Vaporização simultânea de grafite com metais: fazendo um furo no centro do ânodo e preenchendo-o com uma mistura de um metal catalisador e pó de grafite, a estrutura microscópica e macroscópica dos produtos muda. Como no primeiro caso, cresce um depósito no extremo do cátodo, que contem NCPMs, nanopartículas grafíticas ocas e outras encapsulando o metal catalisador, e partículas esféricas metálicas. Já foram testados os seguintes elementos: Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y, e Lu [14-27]. Às vezes, tem sido observado que os NCPMs no depósito do cátodo resultaram preenchidos com Sn, Te, Bi, Ge, Sb, Pb, Al, In, S, Se, Cd, Gd, ou Hf [12,13].

Em condições típicas de síntese, é formado um “colar” macio em volta do núcleo do depósito. Isto foi observado com Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu e Ni/Fe [14-22]. Neste colar, encontram-se o carbono amorfo, nanopartículas metálicas esféricas, algumas folhas grafíticas, e uma elevada densidade de NCPSs. A diferença dos NCPMs, os NCPSs estão compostos de uma única folha grafítica. Eles podem estar isolados ou organizados em feixes de NCPSs denominados “bundles” (no jargão inglês) que consistem de alguns e até dezenas de

tubos simples ordenados numa rede triangular (ver figuras 4.6 e 4.7). A maioria dos tubos tem diâmetros entre 1,2 nm e 1,4 nm e comprimentos de até vários μm . Os extremos dos tubos individuais geralmente, são fechados como nos NCPMs. O colar não é formado com os seguintes elementos: Ni, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Y, Lu [14-17, 19-21, 23-27].

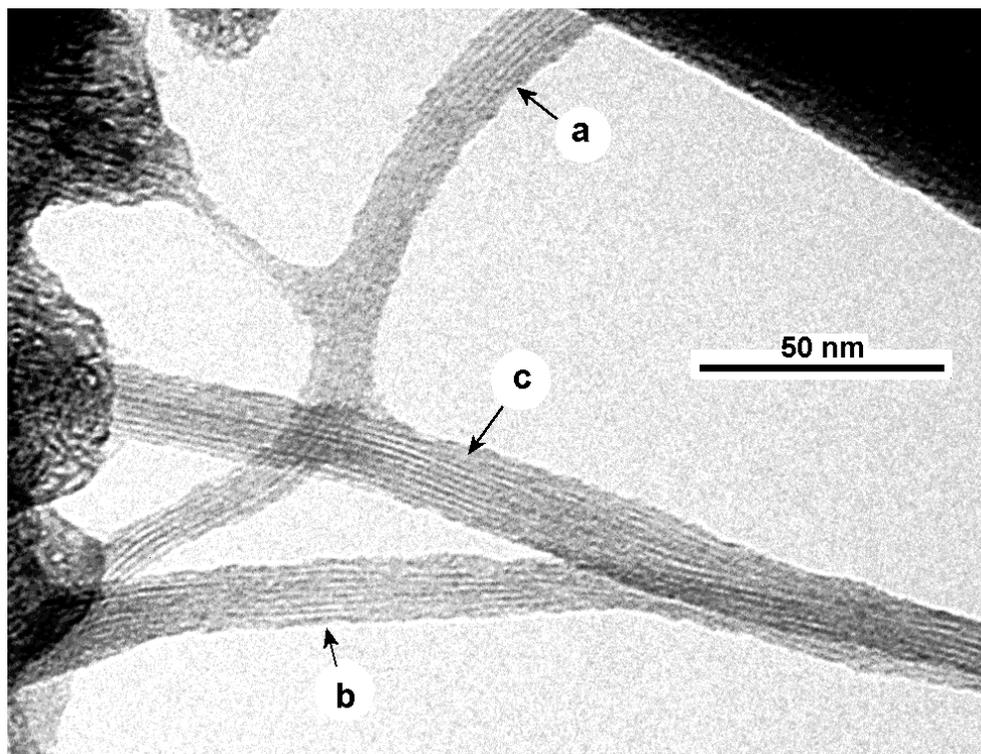


Figura 4.6 Fotografia MET mostrando NCPSs organizados em forma de feixes (“bundles”), obtidos no GCA pelo método do arco, a partir do catalisador metálico CeNi_2 (os detalhes da experiência são descritos na seção 4.6.2). Os bundles a e b apresentam diâmetros externos similares e ligeiramente menores que o bundle c. Em todos os bundles se observa uma camada externa de grafite amorfo.

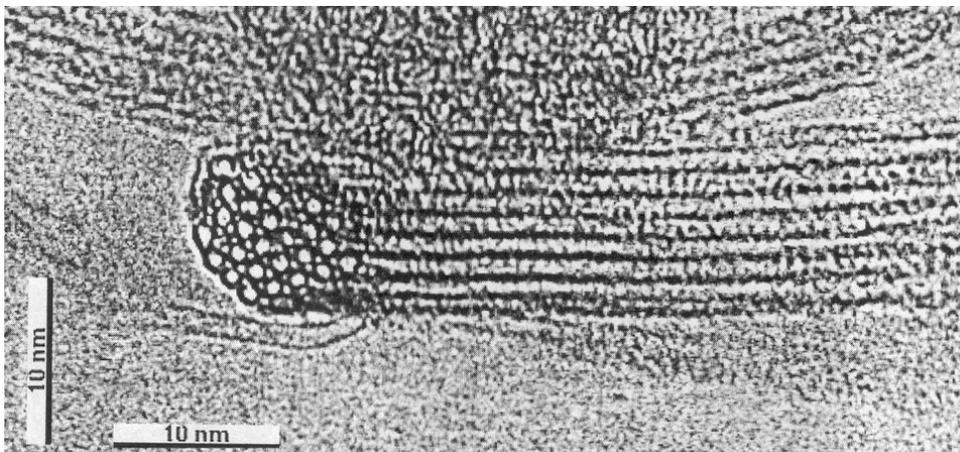


Figura 4.7 Imagem MET de alta resolução de um bundle de NCPSs mostrando um empacotamento triangular dos tubos [28].

Também são encontradas fibras crescendo a partir do cátodo até as paredes do coletor, como teias de aranha. Estas estruturas contêm: fulerenos, carbono amorfo, algumas folhas grafiticas, e baixa densidade de NCPSs quando são utilizados os seguintes elementos: Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Co/Pt, Ni/Y, Ni/Lu, e Ni/Fe [14-22]. Em alguns casos as fibras podem não aparecer com: Co/Ru, Co/Cu, Ni, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Lu [14-17, 19-21, 23-27].

A fuligem pode variar em aparência de esmigalhado a esponjoso e é formada por algumas estruturas do tipo encontradas nas fibras. Dependendo do elemento catalisador a fuligem pode conter NCPSs (Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Co/Pt, Co/Cu, Co/Bi, Co/Pb, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/Mg, Ni/Fe, Ni/Cu, Ni/Ti, Fe) [14-22, 25,29] ou NCPSs curtos, crescendo radialmente a partir das partículas catalíticas como ouriços de mar (La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Lu, Gd) [14,26,30], ou NCPMs preenchidos com o metal (Mn) [16, 17, 24], ou sem nenhum nanotubo (Co,/Ru, Ni/B, Cu, Ti) [14, 16, 20, 22, 24].

A quantidade e qualidade dos nanotubos dependem principalmente da mistura metal catalisador/carbono. Os resultados variam de um autor para outro já que as condições experimentais dependem de vários parâmetros como: concentração do metal [14-30], pressão do gás inerte, natureza do gás [31], corrente, e geometria do sistema utilizado para a síntese.

4.4.2 Ablação por Laser

Este método consiste em vaporizar o grafite mediante radiação laser numa atmosfera de gás inerte. Historicamente, a ablação laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos em fase gasosa [32].

O carbono é vaporizado com um feixe laser focalizado e pulsado, a partir da superfície de um disco de grafite num fluxo de hélio (ou argônio) de alta densidade [33,34]. O alvo de grafite é situado na região central de um tubo de quartzo, montado num forno com temperatura controlada (ver Figura 4.8).

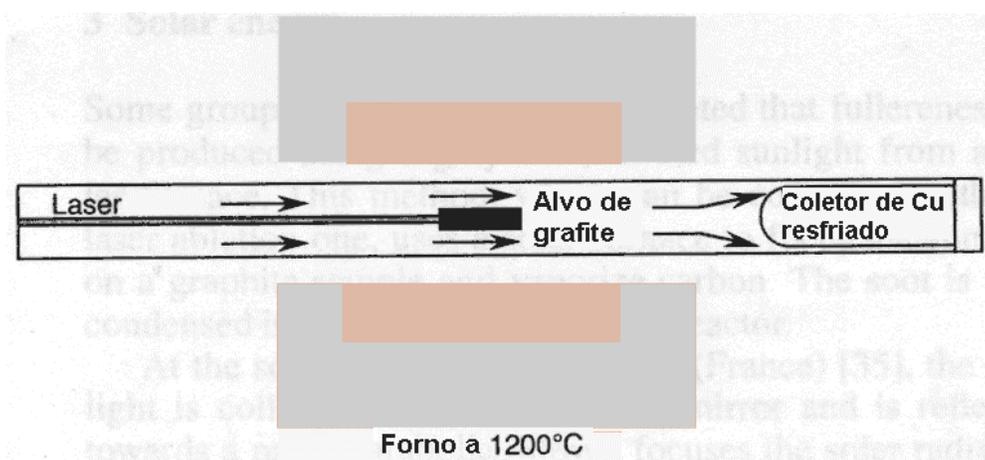


Figura 4.8 Representação esquemática do equipamento de vaporização por laser utilizado na Rice University (Houston, Texas, USA).

Quando o forno atinge 1200 °C, o laser faz uma varredura pela superfície do alvo para manter uma vaporização suave e uniforme, produzindo espécies carbonosas que são molhadas pelo fluxo do gás e depositadas sobre um coletor de cobre cônico e resfriado. Com fins de aprimorar o método, Thess e colaboradores. [35], propuseram aplicar um segundo laser para uniformizar mais a vaporização do alvo. Neste caso, resulta uma quantidade minimizada de carbono depositado como fuligem, já que o segundo laser quebra as partículas maiores vaporizadas pelo primeiro, facilitando o crescimento de nanotubos.

Como no caso do arco, podem ser obtidos dois tipos de produtos:

- (a) Quando é utilizado somente grafite como alvo se obtém unicamente NCPMs [33]. Estes nanotubos estão formados de 4 a 24 camadas gráficas e com comprimentos até de 300nm. O rendimento e qualidade depende da temperatura do forno. Em 1200°C, todos os nanotubos estão

livres de defeitos e fechados nos seus extremos. Se a temperatura é diminuída para 900°C o número de defeitos aumenta, e quando a temperatura é menor que 200°C, não são produzidos nanotubos.

- (b) Quando é adicionada uma pequena quantidade de metais de transição, são produzidos os NCPSs. Entretanto, a superfície do alvo fica enriquecida com metal, diminuindo o rendimento de NCPSs. Para resolver este problema Yudasaka e colaboradores [36] utilizaram dois alvos: um deles feito de pó de grafite e o outro uma liga de metais de transição. Estes alvos estão situados frente a frente e são irradiados simultaneamente como foi descrito acima. Os rendimentos de NCPSs sempre aumentam com a temperatura, tendo diâmetros uniformes e organizando-se em feixes cristalinos com diâmetro de 5-20 *nm* e algumas centenas de *µm* de comprimento. Em geral, os feixes são constituídos de 100-500 NCPSs.

Um elevado rendimento de NCPSs é obtido com Ni, Co e misturas de Ni ou Co (Co/Pt, Ni/Pt) [34]. Uma mistura de Co/Cu da uma pequena quantidade de NCPSs [33]. Os catalisadores que produzem baixos rendimentos, favorecem a formação de tubos individuais antes que bundles. Os extremos de todos os NCPSs aparecem fechados com hemisférios sem as partículas catalisadoras. Eles também aparecem limpos sem ser cobertos por camadas de carbono amorfo.

4.4.3 Deposição Química por Vapor

Desde a formação em quantidades macroscópicas de nanotubos de carbono no cátodo durante a vaporização do grafite como ânodo no arco elétrico, um dos desafios tem sido a síntese de nanotubos de carbono a grandes escalas. Além do refinamento da técnica de descarga elétrica, posteriores desenvolvimentos tem gerado diversas técnicas alternativas como a vaporização por laser, pirólise de gases hidrocarbonosos utilizando benzeno (C₆H₆) [37], acetileno (C₂H₂) [38], metano (CH₄) [39,40], etc [41,42].

A deposição química por vapor (DQV) para obter nanotubos de carbono (NCPSs e NCPMs) é o método mais barato, comparado com o método do arco e vaporização laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas (aproximadamente 1000°C), menor que na técnica de descarga elétrica (entre 3000°C e 20000°C, dependendo das condições de operação) e que na técnica de vaporização laser (4000°C-5000°C). O método DQV permite obter nanotubos de carbono (NCPSs e NCPMs) verticalmente alinhados com diferentes diâmetros e comprimentos

aproximadamente iguais crescidos sobre um substrato em presença de um fluxo de gás hidrocarbonoso. Os nanotubos de carbono alinhados teriam diversas aplicações potenciais, por exemplo, como emissores de campo em painéis eletrônicos (vide seção 4.5 sobre aplicações de nanotubos).

No crescimento DQV utilizando a pirólise de materiais hidrocarbonosos é necessário um catalisador metálico de tamanho nanométrico, para a decomposição dos hidrocarbonetos gasosos e como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos. Resultam importantes o processo de formação do catalisador em tamanho nanométrico antes da pirólise hidrocarbonosa e o fenômeno de deformação do catalisador durante a reação. Entretanto o mecanismo de crescimento dos nanotubos ainda não é claro. Atualmente existem diversas variantes do método de DQV, por exemplo, podemos mencionar as seguintes:

DQV térmica [43,44,45]- os nanotubos de carbono de parede múltipla são sintetizados sobre substratos de silício, revestidos com ligas de metais de transição (Co,Ni) ou apenas um filme de Co, agindo como catalisadores, com espessuras de 2-100nm, em presença de C_2H_2 (ou da mistura de C_2H_2 com H_2) com um fluxo de 15-40 sccm durante 10-20 minutos (ou inclusive 1 hora) na temperatura de 800-900°C com ajuda de um forno comum. Os nanotubos resultam verticalmente alinhados sobre uma área grande do substrato ($20 \times 30 \text{mm}^2$) quando a densidade de domínios do metal atinge determinados valores. Para obter um alinhamento vertical dos nanotubos é fundamental fazer um pre-tratamento da liga Co-Ni (Co/Ni, na relação atômica 1/1,5) por imersão numa solução de HF durante 100-200 segundos e “etching” com o gás NH_3 com uma taxa de fluxo de $80 \text{cm}^3/\text{min}$ durante 5-20 minutos em 800-900°C, produzindo assim domínios de nanopartículas sobre o substrato, antes da deposição dos nanotubos. A taxa de crescimento resulta da ordem de $30 \mu\text{m}/\text{h}$ com diâmetros dos tubos da ordem de 200nm. Em outros casos [46] são utilizadas placas de quartzo como substratos e como catalisador FePc (Pc: phthalocyanine, composto orgânico) separados uma distância de 10-20cm, em presença da mistura de Ar/H_2 (na relação volumétrica v/v de 1/1, e uma vazão de $60-70 \text{cm}^3/\text{min}$) na temperatura de 850°C durante 10 minutos. Os nanotubos obtidos são constituídos por 2-3 camadas, com comprimentos aproximadamente iguais da ordem de $10 \mu\text{m}$ e diâmetros da ordem de 20 nm (vide Figura 4.9). Uma variante neste caso consiste em revestir a placa de quartzo com um filme fino obtido a partir da imersão da placa em $CH_3(CH_2)_{16}SH$ durante 30 minutos e secado num fluxo de nitrogênio. Os nanotubos são obtidos à temperatura de 900°C seguindo o procedimento mencionado anteriormente.

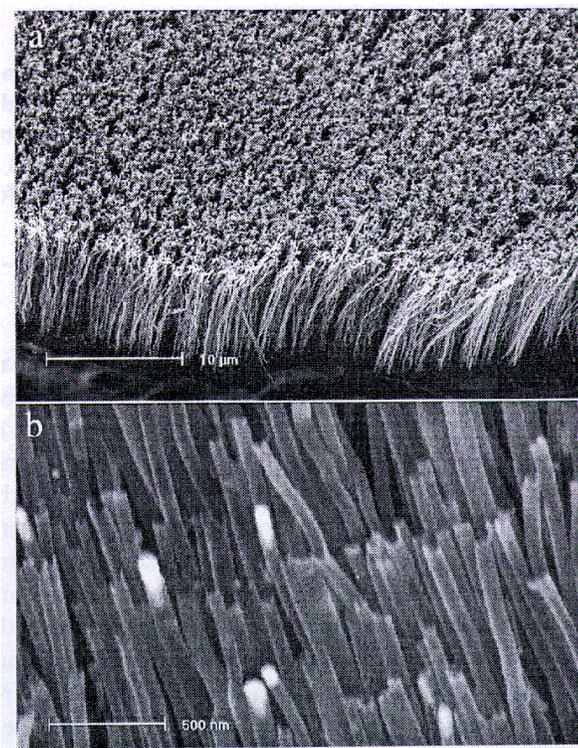


Figura 4.9 Imagem de MEV de NCPMs obtidos mediante a técnica de DQV térmica sobre substratos de quartzo. a- Nanotubos alinhados com comprimentos uniformes e normais à superfície do substrato, b- Imagem MEV dos nanotubos depois da remoção das partículas de Fe dos extremos dos tubos [44].

Existe outra variante do método DQV utilizando catalisadores metálicos em forma de óxidos (Fe_2O_3 , CoO , NiO , ou a mistura de NiO/CoO) e substratos de alumina e sílica, em presença de um fluxo de metano com $6150 \text{ cm}^3/\text{min}$, mantendo uma temperatura de 1000°C e uma pressão de $1,25 \text{ atm}$. Neste caso são obtidos bundles de NCPSs com diâmetros entre 4 e 47 nm , e comprimentos de até dezenas de micrômetros [47].

Na técnica de QV por plasma de microonda [48] são utilizados substratos de alumina revestidos com uma camada de partículas de Fe obtida a partir de uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As partículas de Fe são necessárias para a nucleação e posterior crescimento dos nanotubos, em temperaturas entre 850 e 900°C em presença de fluxos de 15 e $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de CH_4 e H_2 respectivamente, numa pressão total constante de 15 Torr . A potência do plasma de microonda é da ordem de 600W . Nestas condições são crescidos bundles de NCPSs com diâmetros de $10\text{-}50 \text{ nm}$ e comprimentos típicos de $20 \mu\text{m}$ distribuídos numa área de $25 \times 50 \text{ mm}^2$. Em outros casos [49] são utilizados substratos de silício poroso. Como catalisador é utilizado Pd nanocristalino obtido a partir

da imersão do substrato numa solução aquosa de PdCl₂ durante 40 min. É aplicado um plasma de microonda de 1100W de potência em presença de fluxos de CH₄ e H₂ com taxas de 0,4 e 80 cm³/min respetivamente, numa pressão total constante de 30 Torr. Os nanotubos resultantes são alinhados com paredes múltiplas com diâmetros de 40-90 nm e comprimentos 75-340 nm, com nanopartículas de Pd nos seus extremos e cristais de Pd preenchendo os nanotubos. Em outras experiências [50] são utilizadas de óxido de ferro (de 1 µm de diâmetro médio) revestidas sobre o substrato de silício.

A técnica de DQV por filamento quente [51] permite produzir NCPMs em forma de Y, nos extremos dos bicos de molibdênio (Mo), os quais são utilizados para fornecer H₂, durante a deposição de filmes de diamante. Esse gás é utilizado para formar bolhas de acetona necessária para manter uma relação atômica de 6-15% de carbono e 2-5% de oxigênio. A pressão total é mantida em 30-100 Torr e um fluxo de 250 sccm. A temperatura do filamento quente é mantida em 2200-2400°C durante 100h. As observações de MET indicam a presença de NCPMs com diâmetros internos de 4 a 10 nm e diâmetros externos de 30 a 60 nm, apresentando um formato de Y em sua grande maioria.

4.5 Mecanismos de Crescimento

O mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono (NCPSs e NCPMs) é atualmente amplamente debatido. Já que as condições experimentais variam significativamente de um método para outro, vários mecanismos de crescimento tem sido relatados na literatura. No entanto podem ser mencionadas duas escolas de pensamento. Uma escola assume que o mecanismo de crescimento envolve um processo de absorção de dímeros de carbono, C₂, através dos pentágonos presentes nos extremos dos tubos [52,53]. Outra escola assume que os tubos estão abertos durante o processo de crescimento e que nesse estado, os átomos são adicionados aos extremos [54-56]. O pensamento da primeira escola é aplicado a processos de síntese de relativamente baixa temperatura (aproximadamente 1100°C), e da segunda a processos de alta temperatura como no caso do arco elétrico.

No caso do método do arco elétrico é proposto que o crescimento dos nanotubos acontece nos extremos abertos [55,57] por exemplo, se um tubo tem chiralidade (figura 4.10) é fácil observar que a absorção de um dímero C₂ num sítio *dangling bond* da borda ativa resultará na formação de

um hexágono adicional no extremo do tubo. Assim, a adição contínua de dímeros resultará no crescimento contínuo do tubo chiral. Se os átomos de carbono fossem adicionados numa seqüência não apropriada, então a adição do dímero resultará na formação de um pentágono, e já que os pentágonos geram curvatura positiva, o extremo do tubo será curvado e finalmente fechado. O fechamento não acontece se é adicionado um trímero C_3 na seqüência apropriada (ver Figura 4.11a). No caso de uma borda armchair a adição de um dímero C_2 resulta na adição de um hexágono (ver Figura 4.11b). Adições múltiplas de C_2 resulta a adição contínua de hexágonos. Finalmente para o caso da borda zigzag o início do crescimento requer a adição de um trímero C_3 (ver Figura 4.11c) o qual gera um sítio para o crescimento de um anel de hexágonos mediante a adição posterior de dímeros, exceto para o último hexágono que requer a adição de apenas um átomo de carbono para fechar o anel de hexágonos. Se pelo contrário é adicionado inicialmente um dímero na borda zigzag, então será formado um pentágono com o conseqüente fechamento do extremo do tubo por causa da curvatura produzida pelos pentágonos.

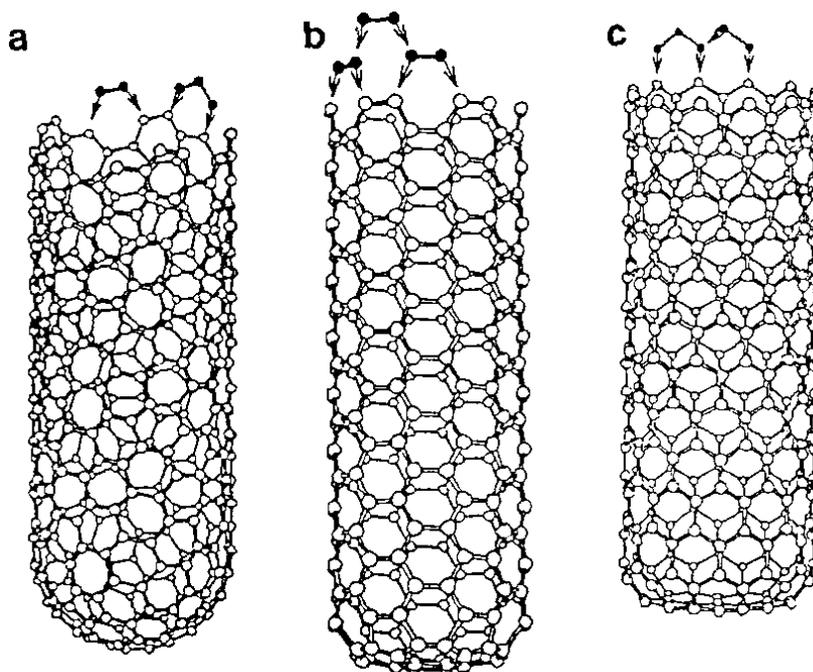


Figura 4.10 Mecanismo de crescimento proposto para tubos com extremo aberto, pela adição de dímeros C_2 e trímeros C_3 . (a) absorção de um dímero e de um trímero nos sítios ativos da borda de um tubo chiral, resulta na adição de um hexágono, (b) absorção de dímeros no extremo aberto de um tubo armchair, (c) absorção de um trímero C_3 e posteriormente de um dímero C_2 , no extremo aberto de um nanotubo zigzag.

No processo de síntese por arco, a temperatura de crescimento é da ordem de 3400°C, portanto é próximo do ponto de fusão do carbono. Nestas altas temperaturas, podem acontecer simultaneamente o crescimento do tubo e a grafitação dos depósitos, portanto, favorecendo o crescimento de tubos coaxiais.

Um assunto inexplicável ainda no mecanismo de crescimento é a função do gás hélio. É esperado que estudos posteriores forneçam uma explicação mais detalhada do mecanismo de crescimento especialmente considerando a função da temperatura, do gás utilizado, e dos campos elétricos aplicados. Entretanto, foi sugerido [57] que os extremos abertos dos nanotubos são estabilizados pelos campos elétricos que podem ser gerados próximos à superfície da vareta de grafite durante o arco. Devido à alta temperatura das partículas no arco (~3400°C) muitas das espécies na fase gasosa podem estar carregadas eletricamente, produzindo uma blindagem de voltagem aos eletrodos. Assim, os eletrodos experimentam uma queda de energia potencial numa distância de ~1µm ou menos, causando campos elétricos fortes. Esses campos seriam os responsáveis pela estabilidade dos extremos abertos dos tubos, os quais representam um estado de alta energia já que estão constituídos por um número grande de dangling bonds.

4.6 Aplicações

Os NCPSs e os NCPMs (em ambos casos, apenas um ou arrançados em forma de feixes), apresentam propriedades físicas e químicas interessantes que estão sendo estudadas para uma grande variedade de aplicações, tais como: nanobalança baseada num NCPM [58], limitadores ópticos de NCPSs [59], dispositivos nanoeletrônicos (diodos [60], transistores [61], comutadores, heterojunções [62]) a partir de NCPSs e de NCPMs, pontas para a sonda de um microscópio de força atômica [63] e como fonte de elétrons num microscópio eletrônico de transmissão, a partir de um NCPM, filtros e fibras ópticas a partir de NCPSs e NCPMs dopados com N e B, músculos artificiais, entre outros. Em seguida será descrito brevemente algumas das aplicações mais concretas dos nanotubos de carbono relatadas na literatura.

Dispositivos Eletrônicos

Em geral existem dois tipos de estruturas básicas de dispositivos: os dispositivos de dois terminais e de três terminais. O transistor é um dispositivo de 3 terminais com uma variedade de

estruturas, de materiais e mecanismos básicos de funcionamento. Um dispositivo típico de 2 terminais é o diodo, tendo uma variedade de estruturas e aplicações, tais como interruptores, retificadores e células solares. Collins e colaboradores [64] utilizaram um microscópio de tunelamento de varredura como manipulador do nanotubo para construir um nanodiodo. A ponta do microscópio foi usada para levantar um nanotubo e simultaneamente com um deslizamento pela superfície do tubo conseguiram medir sua condutividade elétrica em função de seu comprimento. Em determinadas posições bem definidas encontraram que a corrente elétrica flui numa única direção, denominada corrente de retificação a qual é a função fundamental de um diodo de 2 terminais.

Em materiais semicondutores, uma pequena quantidade de impurezas adicionada como dopante pode resultar em semicondutores de tipo *n* com excesso de elétrons, ou de tipo *p* com deficiência de elétrons. Uma junção entre semicondutores de tipo *n* e de tipo *p* funciona como um diodo. Uma junção retificadora também pode ser formada entre um metal e um semicondutor. No caso dos NCPSs, como já foi mencionado no primeiro parágrafo do presente capítulo, eles podem ser metálicos ou semicondutores dependendo de sua topologia. Experimentalmente, o comportamento observado de diodo dos NCPSs [64], pode ser explicado pela presença de uma junção entre dois nanotubos topologicamente ou eletronicamente diferentes. Tais junções podem ser desenhadas introduzindo defeitos na rede hexagonal dos nanotubos, constituídos por pares de pentágonos – heptágonos [65]. Também é conhecido que os fulerenos podem funcionar como junções entre dois nanotubos [66].

Um grande problema que os pesquisadores tem encarado para construir transistores a partir de nanotubos de carbono é que todos os métodos de síntese geram uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores, os quais podem apresentar-se em forma de feixes ou bundles. Isto compromete sua utilidade pois para construir transistores são necessários apenas os nanotubos semicondutores. Entretanto, os nanotubos podem ser separados mas mediante um processo bastante tedioso. Recentemente os pesquisadores da IBM tem contornado este problema mediante uma técnica denominada por eles: “destruição construtiva”, ela tem por objetivo destruir os nanotubos metálicos e ficar com os semicondutores. Para isto, os nanotubos metálicos e semicondutores, arranjados em forma de feixes, são depositados sobre um substrato de óxido de silício, e posteriormente com técnicas de litografia são depositados contatos metálicos sobre os extremos dos nanotubos. Considerando que os nanotubos semicondutores bloqueiam o passo da corrente numa determinada direção, os nanotubos metálicos podem ser destruídos por aquecimento quando por eles

passa uma corrente adequada. Com ajuda de técnicas de manipulação de nanotubos, os pesquisadores da IBM tem construído transistores para blocos de sistemas eletrônicos para chips de computador, com características elétricas bem definidas [67].

O grande desafio do presente século, na área de nanodispositivos eletrônicos é a construção de mecanismos que permitam a manipulação e desenho de materiais mecânico- quânticos baseados em carbono, elemento que provavelmente substituirá ao silício.

Sistemas de Memória [68]

Se a indústria de dispositivos de memória DRAM continua melhorando com uma taxa exponencial a densidade de memória, então haverá necessidade de fazer mudanças radicais na construção de dispositivos de memória. Já os dispositivos baseados em quantum dots, apontam nesta direção. Uma possibilidade diferente é a construção de dispositivos de memória de tamanho nanométrico baseados em NCPSs encapsulando fulerenos (C_{60}). Este dispositivo seria não volátil e com frequência de transmissão de dados da ordem de terahertz, Cada bit deste dispositivo precisaria apenas de 2nm^2 de área. Segundo o modelo proposto o fulereno dentro do NCPS por sua vez encapsularia um íon de K^+ , carregando assim negativamente o fulereno. Cada estado do dispositivo estaria definido pela posição do fulereno dentro do nanotubo. Por exemplo, se ele se encontra num extremo do nanotubo podemos considerar um estado “1” e se se encontra no outro extremo, um estado “0”, permanecendo nestas posições pela ação das forças do tipo Van der Waals. Os cálculos de energia potencial quando é aplicada uma diferença de potenciais de 2 volts entre os extremos dos nanotubo, indicam apenas um mínimo, ou seja, o fulereno permaneceria em repouso num dos extremos do nanotubo. Esta seria a maneira de armazenar dados no dispositivo. O valor da voltagem aplicada depende em geral, do comprimento do nanotubo. Um campo elétrico com intensidade de $0,1 \text{ volts}/\mu\text{m}$, seria suficiente para deslocar o fulereno encapsulado. Estes dispositivos de memória seriam posteriormente integrados em celas de memória RAM. Um tipo de cela consistiria em aplicar contatos metálicos de tamanho nanométrico, aos extremos de um feixe de nanotubos encapsulando fulerenos (bits “0”ou “1”), ou alternativamente, como contatos elétricos podem ser utilizados outros nanotubos. Assim, aplicando uma diferença de potenciais de 2 volts entre os contatos, por exemplo de +1V num contato e -1V em outro, o armazenamento de dados pode ser realizado. Considerando

que atualmente podem ser construídos transistores de nanotubos, esta tecnologia pode ser assimilada provavelmente dentro de 15 a 20 anos.

Supercondutores Baseados em NCPSs

Recentemente foi relatada [69] a supercondutividade induzida em temperaturas menores que 1K, em NCPSs com diâmetros de 1 nm e em bundles contendo 100 NCPSs. Foi mostrado que é possível construir junções supercondutoras de nanotubos de carbono entre dois contatos supercondutores. Quando a resistência do estado normal dos nanotubos resulta suficientemente baixa, a amostra apresenta um estado de baixa temperatura com resistência zero e elevadas supercorrentes críticas. O fenômeno poderia ser explicado pela existência de flutuações intrínsecas nos NCPSs. Num nanotubo infinito (considerando seu carácter unidimensional), não seria esperado o estado supercondutor a temperatura finita. Entretanto, o estado supercondutor poderia ser estabilizado pela supercondutividade macroscópica dos contatos. Em tal situação, resulta razoável esperar uma corrente crítica comparável a seu valor numa junção convencional semiconductor-metal-semiconductor. Os nanotubos suspensos entre dois contatos supercondutores constituem um novo tipo de junções Josephson com grandes possibilidades de aplicação. Por exemplo, devido a sua baixa densidade eletrônica, seria possível sintonizar suas propriedades supercondutoras com um “gate” metálico próximo ao tubo. Seu caráter de suspenso, oferece a possibilidade de ser aplicado em medições bolométricas.

Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono

Quando um campo elétrico de alta intensidade, da ordem de 10^7 V/cm é aplicado sobre uma superfície sólida com potencial elétrico negativo, os elétrons dentro do sólido são emitidos no vácuo pelo efeito de tunelamento mecânico-quântico. Este fenômeno é denominado “emissão de elétrons de campo”. Campos elétricos de elevada intensidade podem ser obtidos nas pontas de agulhas finas já que o campo se concentra nelas. No caso de nanotubos de carbono, o campo elétrico próximo das pontas, necessário para emitir elétrons é da ordem de 2-3 V/nm para emissores metálicos. Os nanotubos de carbono apresentam as seguintes propriedades que favorecem a emissão de elétrons de campo: (1) a relação comprimento/diâmetro é alta; (2) elevada estabilidade química; e (3) elevada

resistência à tração mecânica. Em 1995 foi relatado pela primeira vez o efeito de emissão de campo a partir de um único NCPM por Rinzler e colaboradores [70], e por De Heer e colaboradores a partir de um filme de NCPMs [71]. Posteriormente, muitos estudos experimentais sobre emissão de campo foram relatados na literatura, a partir de NCPMs [72] e a partir de NCPSs [73]. Foram utilizados diversos tipos de nanotubos, por exemplo: NCPMs sem purificar obtidos pelos métodos do arco elétrico, por vaporização laser e por deposição química por vapor, NCPMs purificados com extremos abertos, e bundles de NCPSs [74]. Alguns pesquisadores tem mostrado que as curvas características corrente-voltagem os nanotubos seguem a lei de Fowler-Nordheim (pelo menos numa certa faixa) e partir delas concluem que os nanotubos de carbono se comportam como emissores metálicos [75]. Seguidamente os pesquisadores estimaram a função de trabalho dos nanotubos a partir dos declives das curvas, resultando para o caso dos NCPMs com extremos abertos da ordem de 5 eV [76]. Foi demonstrado que apenas um NCPM emite elétrons monocromáticos durante períodos de tempo prolongados em campos elétricos aplicados de baixa intensidade. Fink e colaboradores desenvolveram um microscópio de projeção de elétrons de baixa energia onde os eletrons são extraídos aplicando uma voltagem entre a amostra e o emissor de NCPMs [77]. Não foi mostrado ainda que os nanotubos simples possam ser utilizados em microscópios eletrônicos de transmissão ou de varredura .

Arranjos de nanotubos também tem aplicações diversas. Em apenas três anos, Wang e colaboradores construíram o primeiro painel com uma matriz de 32x32 pixels numa configuração de diodo [78]. Recentemente Choi e colaboradores mostraram um display de emissão de campo de 4,5 polegadas com 3 cores, totalmente vedado, numa configuração de diodo [79]. Mais recentemente, os pesquisadores da Samsung mostraram um painel de 9 polegadas completamente colorido com 576x242 pixels [80].

Dispositivos mais simples os que painéis planos, tem sido mostrados. Uma possibilidade é utilizar nanotubos de carbono para produzir luz bombardeando com elétrons uma superfície revestida com fósforo. Este dispositivo denominado lâmpada jumbotron, foi desenvolvido por Saito e colaboradores e atualmente está disponível comercialmente [81]. O brilho é tipicamente duas vezes maior que nos dispositivos termoiônicos convencionais de luz podendo ser utilizados para painéis gigantes de publicidade com tempos de vida de 8000 horas [82].

Estocagem de Hidrogênio

O hidrogênio gasoso (H_2) vem atraindo muita atenção como fonte alternativa de energia, principalmente na substituição dos combustíveis convencionais. O H_2 é considerado um combustível limpo de “emissão zero” de gases nocivos. Entretanto, ainda não foram desenvolvidos meios eficazes para o seu armazenamento e transporte. Um dos grandes problemas a ser resolvidos para utilizar o H_2 como fonte de energia, é desenhar um sistema de estocagem fácil e barato. Recentemente, foi relatado a utilização de nanotubos de carbono como meios de armazenagem. Dillon e colaboradores [83], mediram pela primeira vez a capacidade de adsorção de H_2 da fuligem contendo de 0,1 a 0,2 % em massa, de NCPSs na temperatura de 133K, e por extrapolação, calcularam que os NCPSs purificados podem adsorver de 5 a 10% em massa de H_2 (massa de H_2 adsorvida dividida pela massa dos NCPSs mais a massa de H_2 adsorvida). Eles predisseram que os NCPSs com diâmetros entre 1,63nm e 2nm podem apresentar uma capacidade de adsorção de aproximadamente 6.5% em massa. Ye e colaboradores [84] mostraram que bundles cristalinos de NCPSs apresentam uma relação atômica, H/C de 1 a temperatura de 80 K e pressões maiores que 12Mpa. Mais recentemente, Chen e colaboradores [85], relataram uma capacidade de adsorção elevada de 20% e 14%, em quantidades de miligramas de NCPMs dopados com Li e K respectivamente a pressão ambiente. Os NCPMs dopados com K podem adsorver H_2 a temperatura ambiente mas resultam quimicamente instáveis, enquanto que os NCPMs dopados com Li são quimicamente estáveis em temperaturas elevadas (473-673 K) para atingir uma adsorção e desorção máximas. Lee e colaboradores [86] realizaram estudos de adsorção e armazenamento de H_2 em bundles de NCPSs e NCPMs experimentalmente mediante ciclos eletroquímicos de carga e descarga numa solução de KOH, e teoricamente mediante cálculos de simulação. Eles identificaram como sítios de adsorção dentro e fora das paredes dos nanotubos onde o hidrogênio é absorvido em forma de átomo H. A partir de espectroscopia Raman observaram que no espaço vazio dos nanotubos o hidrogênio existe na forma de moléculas H_2 , fato confirmado pelas simulações de dinâmica molecular. A capacidade máxima de estocagem de hidrogênio se incrementa linearmente com o diâmetro no caso dos NCPSs, sendo de 14,3% nos nanotubos (10,10). Nos NCPMs, a adsorção dos átomos de H é favorecida nas paredes externas dos tubos concêntricos, onde a capacidade de estocagem é independente do diâmetro. Eles concluíram que os NCPSs são melhores meios de estocagem que os NCPMs.

Baterias de Lítio

As baterias de lítio tem a densidade de energia mais alta entre todas as baterias recarregáveis e são aplicáveis onde é desejado um peso e volume pequenos, por exemplo: laptops, computadores, telefones celulares, e veículos elétricos. Uma de suas limitações é o custo elevado do cátodo baseado em LiCoO_2 . Atualmente existe grande interesse em substituir este material por outros com características similares de densidade de energia.

Frackowiak e colaboradores [87], relataram que os NCPMs obtidos por decomposição catalítica de acetileno a 900°C e tratados térmicamente a temperaturas de 1600°C , 2000°C , e 2800°C , para melhorar a sua organização estrutural e eliminar as nanopartículas residuais do catalisador utilizado, foram utilizados para estudar os processos de inserção e desorção de lítio. Eles estimaram a partir das curvas características de carga e descarga galvanostáticas, a capacidades específicas de inserção de lítio, que indicam o grau de inserção irreversível (500-100 mAh/g) e de inserção reversível (400-100 mAh/g). Eles consideraram a informação obtida a partir dos perfis de voltagem sobre as principais reações redox, decomposição eletrolítica, efeitos de capacitância devido à atração eletrostática entre os íons de lítio inseridos na cavidade central dos NCPMs e as outras espécies carregadas durante a inserção de lítio, e especialmente a diferença dos potenciais necessários para a inserção e desorção de lítio (denominada histerese de voltagem). Posteriormente, Gao e colaboradores [88], relataram a utilização de bundles de NCPSs obtidos a partir da vaporização de grafite por laser, para intercalar lítio. Os NCPSs tal como foram sintetizados apresentaram uma composição de saturação reversível de $\text{Li}_{1,2}\text{C}_6$ e uma capacidade específica de 450 mAh/g. Depois de remover as impurezas por filtração, a composição de saturação reversível aumentou para $\text{Li}_{1,6}\text{C}_6$ e uma capacidade específica de 600 mAh/g, significativamente maior que o valor ideal de 372 mAh/g para a composição de LiC_6 . Todas as amostras de bundles de NCPSs mostraram grandes capacidades irreversíveis e histerese de voltagem. Eles também mostraram que quando os NCPSs são submetidos a um processo de *ball-milling*, a capacidade reversível de Li aumentou para 1000 mAh/g, com uma composição de $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$, enquanto que a capacidade irreversível diminuiu para 650 mAh/g.

4.7 Síntese de Nanotubos de Carbono no GCA

Pouco tempo depois da descoberta dos nanotubos de carbono de parede simples [89], o GCA decidiu também obter dito material, a partir da experiência acumulada para sintetizar fulerenos a traves da descarga de um arco elétrico entre dois eletrodos (Capítulo 2). Antes de construir um reator especial para a síntese de nanotubos de carbono, foi utilizado o reator existente no GCA (Forarco) que foi modificado para obter fulerenos tal como é relatado no Capítulo 2. A técnica para produzir nanotubos de carbono pelo método do arco de plasma é muito similar á técnica para produzir fulerenos.

4.7.1 Modificações no Forarco II

A Figura 4.12 mostra as modificações realizadas no Forarco II para obter nanotubos de carbono de parede simples (NCPSs)[90]. As modificações numeradas são: (1) a sanfona de cobre-berílio foi substituída por um suporte rígido de latão com uma plataforma de celeron para fixar o motor de passo; (2) o eixo do motor de passo foi fixado ao tubo do cátodo com suportes de teflon; (3) a ponta de tungstênio toriado do cátodo, utilizada para fundir metais durante a obtenção de ligas, foi substituída por uma peça de grafite tipo copo (linha grossa na figura), para obter um melhor contato com o tubo do cátodo foi utilizada um pedaço de folha de tântalo ou zircônio; (4) para obter NCPS, o disco de cobre da base do Forarco foi invertido resultando com uma face plana, no centro dela foi feito um rebaixo para apoiar um cilindro maciço de cobre; (5) o cilindro maciço com um furo no seu centro permite fixar a vareta de grafite por um de seus extremos; (6) como parede coletora do material sintetizado foi utilizado um *beaker* de vidro *pyrex* de 22,5cm de altura e 11,8cm de diâmetro com furo central em sua base. O *beaker* foi invertido e apoiado sobre a base do ânodo e (7) para facilitar a colheita do material fora do coletor de pyrex, foi utilizada uma folha de alumínio colocada em volta do coletor. Adicionalmente essa folha permite evitar a passagem de fuligem pelos dutos de vácuo mostrado na figura.

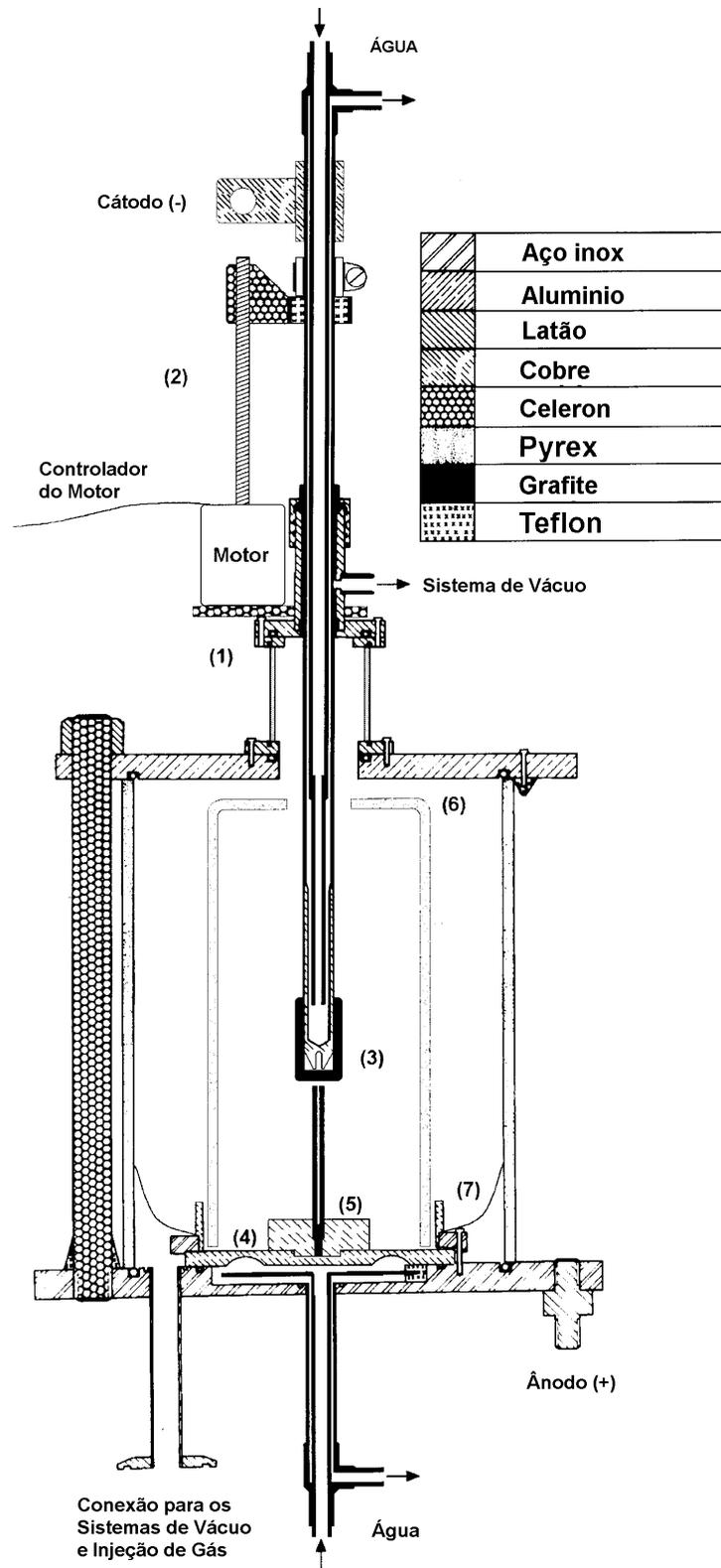


Figura 4.12 Esquema simplificado do Forarco II modificado para sintetizar NCPSs.

4.7.2 Procedimento para Obter NCPSs.

O procedimento para obter NCPSs foi o seguinte:

- Foram utilizadas varetas de grafite ultra puro (UF-4S da Carbon of America) com comprimentos de aproximadamente 10cm e 6,35 mm de diâmetro. Na vareta foi feito um furo no seu centro com aproximadamente 84mm de profundidade e 2mm de diâmetro para ser preenchido pelo catalisador.
- Tal como foi relatado na literatura, é necessário utilizar um catalisador, em particular os metais de transição, pois com eles se atingem o melhor rendimento de produção. Em algumas experiências foram utilizadas partículas com diâmetros médios entre 10 μ m e 40 μ m de Fe, Co, Ni, e suas combinações, em diferentes concentrações, por exemplo Fe:Co:Ni na proporção atômica de 1/1/1. Em outras experiências foram utilizados compostos metálicos preparados no próprio Forarco sem modificar (o Forarco II pode ser facilmente conversível à sua configuração original, a qual tem a finalidade de obter compostos e ligas). Em particular, para preparar os compostos foram utilizados os elementos metálicos tais como Fe, Ni, Zr, Ce em diferentes proporções (por exemplo $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$ e $Zr(Co_{0,5}Ni_{0,5})$ [91]). Os compostos obtidos em forma de grãos são pulverizados num almofariz de ágata até atingir o diâmetro médio apropriado das partículas. O fato de utilizar compostos dos metais comercialmente disponíveis em forma de pó, é importante pois eles poderiam ser utilizados no reator tipo tocha de plasma descrito no Capítulo 3 com a finalidade de obter eventualmente, NCPSs.
- O catalisador em forma de pó pode ser misturado com pó de grafite para atingir a relação atômica desejada. A mistura catalisador-pó de grafite, é colocada no furo da vareta de grafite com uma ligeira pressão se for necessário.
- A vareta preenchida com o catalisador foi fixada no cilindro de cobre, e o conjunto foi colocado na base da câmara do reator. O tubo de pyrex foi colocado numa posição central da base da câmara e a folha de alumínio ao seu redor. O reator foi fechado com o devido cuidado para obter um bom alinhamento entre o tubo do cátodo e a vareta de grafite (ânodo). Para uma melhor fixação da tampa foram utilizadas as porcas de ajuste das hastes de celeron.
- Para degaseificar a vareta de grafite e a câmara, depois de fazer vácuo até atingir pressões da ordem de 10mTorr (a pressão ideal seria de 1mTorr, mas a configuração do reator não o permite, pois ele está constituído por peças de latão, soldas e outros acessórios não próprios para sistemas

de vácuo), o ânodo e cátodo são colocados em posição de curto-circuito fazendo um contato firme entre seus extremos. Mantendo aberta a válvula da bomba de vácuo e mantendo um fluxo de água no interior dos eletrodos, é aplicada uma corrente DC no posição mínima da fonte (da ordem de 60A). A vareta adquire uma cor vermelha e a pressão começa a cair. Transcorridos entre 10 e 15 minutos a corrente é aumentada entre 10 A e 20 A, cada vez com a mesma pausa de 10 a 15 minutos até atingir 100 A ou 120 A Quando é utilizado óxido de elementos metálicos em forma de pó como catalisador, é desejável atingir correntes de degaseificação maiores de 120 A. A degaseificação termina quando a pressão de vácuo se estabiliza no valor desejado, a fonte e a bomba de vácuo são desligadas.

- Depois da degaseificação, a câmara é preenchida com gás hélio ultra puro (usualmente com pressões da ordem de 400 Torr para obter melhores rendimentos de produção).
- Com a posição mínima de corrente na fonte, o arco é iniciado fazendo contato entre os extremos dos eletrodos e logo separando-os bruscamente, criando uma distância de separação de aproximadamente 2 mm entre eles. Após a formação do arco a corrente é aumentada imediatamente até o valor escolhido (geralmente entre 80A e 120A para varetas de 6,35 mm de diâmetro). Simultaneamente a vareta começa a ser consumida. Muitas partículas saem da região do arco em todas as direções laterais ao arco, as quais se depositam finalmente, nas superfícies do coletor (*beaker*), na base da câmara (dentro do *beaker*), e outras inclusive em direção tangente ao arco saindo em forma de vapor pelo furo do beaker, condensando finalmente na superfície do tubo do cátodo.
- Com o propósito de manter constante a distância entre os extremos dos eletrodos enquanto a vareta é consumida, foi feito um controle da diferença de potencial entre os eletrodos, mantendo a voltagem em aproximadamente 30V. O motor de passo é acionado para deslocar o cátodo com uma rapidez tal que seja mantida constante a diferença de potencial. A rapidez típica de avanço resultou de aproximadamente 1mm/min com uma duração total de consumo da vareta de 8 minutos.
- A pirólise finaliza quando a diferença de potencial entre os extremos dos eletrodos experimenta uma queda brusca atingido valores ao redor de 4V (sinal de quebra do arco por curto circuito entre eletrodos).
- Quando a câmara é resfriada com o fluxo de água em menos de uma hora, o hélio da câmara é retirado acionando a bomba de vácuo. Posteriormente o vácuo é quebrado com o ar.

Depois de realizada a experiência podemos observar o seguinte:

- Quase todo o material resultante se encontra confinado no coletor (paredes e base da câmara), fato que facilita a coleta. O coletor é retirado e o material é removido com um pincel e uma pinça
- No extremo do cátodo é formado um depósito duro mais leve, com um formato de cilindro com superfície lateral irregular de aproximadamente 1cm de altura e 1cm de diâmetro, e um depósito macio ao seu redor em forma de colar com aproximadamente 2cm de largura. É conhecido na literatura que no interior do depósito duro se encontra uma região em forma de pó rica em NCPMs, enquanto que o colar é rico em NCPSs.
- O material condensado nas paredes do coletor (*beaker*) resulta denso e esponjoso em forma de camada semelhante a uma teia mas muito frágil. Ela estaria constituída por uma mistura de partículas e fibras crescidas a partir do arco, como as fibras das teias de aranha. Algumas destas fibras podem ser observadas no momento de retirar o coletor. Este material resulta rico em NCPSs [92].
- Uma pequena fração do material resulta condensado na superfície do cátodo (tubo).
Na Figura 4.13 pode ser observada a distribuição do material produzido.

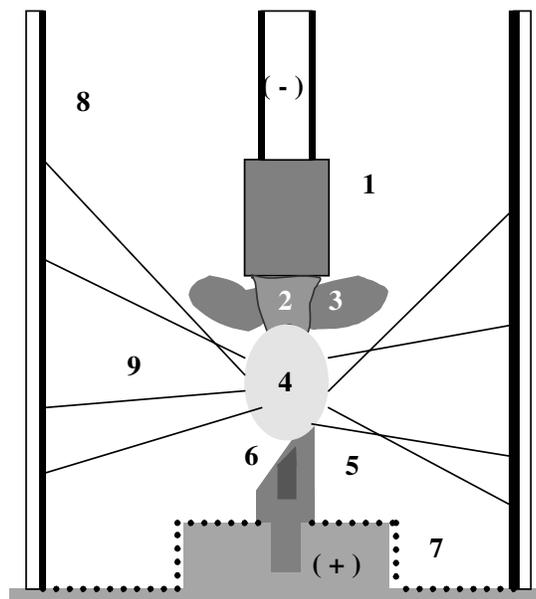


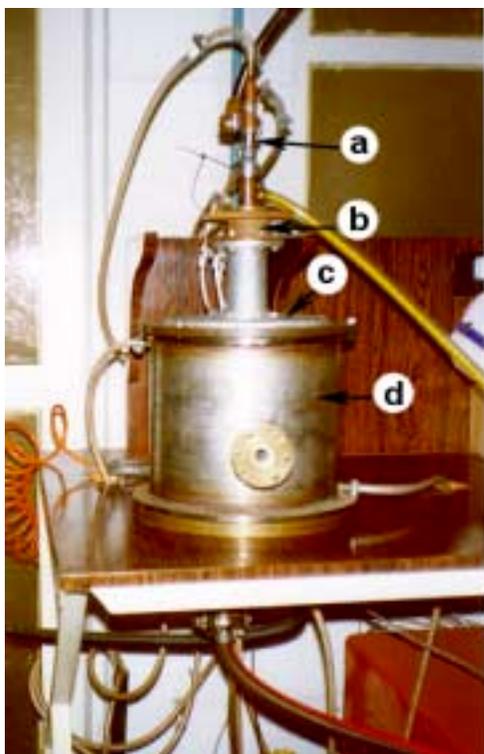
Figura 4.13 Representação esquemática simplificada do processo de síntese de NCPSs no Forarco modificado. (1) peça de grafite fixa no extremo do cátodo; (2) depósito duro formado no extremo do cátodo com formato cilíndrico e superfície lateral irregular; (3) colar macio em volta do depósito (2); (4) arco

elétrico com largura máxima (no centro) de aproximadamente 2 cm; (5) vareta de grafite consumida assimetricamente; (6) catalisador no furo central da vareta de grafite; (7) fuligem produzida e condensada na base da câmara; (8) camada constituída pela mistura de fibras e partículas, aderida à superfície do coletor e (9) fibras geradas durante a síntese de NCPs. Elas crescem a partir do arco e atingem a parede coletora. Quando elas se desligam do arco, resultam grudadas na superfície do coletor formando uma camada (8).

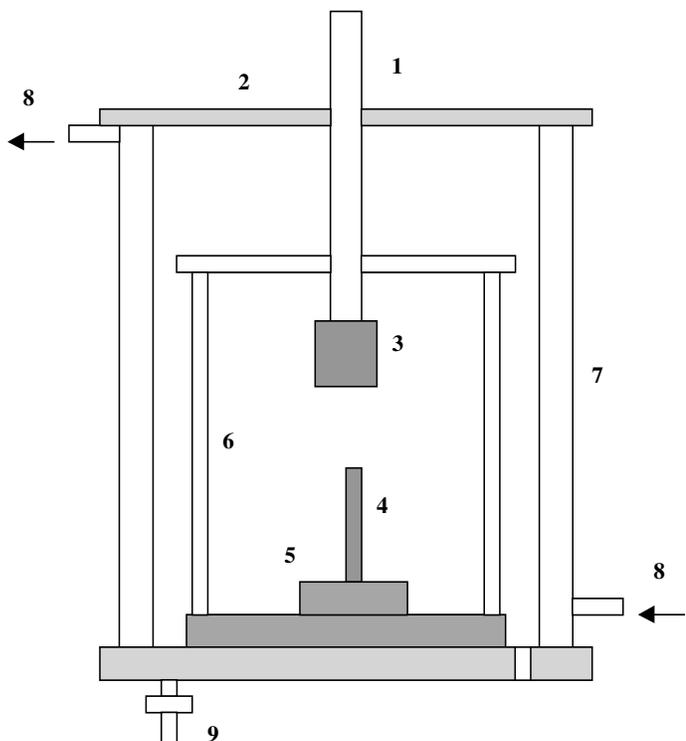
Como resultado de várias experiências com diferentes catalisadores, foi observado uma maior quantidade de fibras com a mistura de Fe, Co e Ni na proporção atômica de 1/1/1. Neste caso foi utilizada uma vareta de grafite ultra puro (UF-4S da Carbon of America) com uma massa aproximada de 4,8 g, o catalisador (mistura de Fe,Co,Ni em forma de pó) com 0,6 g por sua vez misturado com, aproximadamente, 0,2g de pó de grafite; e o segmento residual da vareta com 0,7 g, por tanto, pelo menos 4 g de grafite foi pirolisado.

4.7.3 Forno Alternativo a Arco de Plasma (Forarco III)

Com o propósito de produzir maiores quantidades de nanotubos de carbono em cada experiência de síntese, foi modificado um forno a arco de plasma existente no GCA utilizado para produzir eletrodos a partir de materiais grafitizáveis, o qual será denominado Forarco III. Na Figura 4.14, mostra-se uma fotografia da nova configuração do Forarco III. A modificação consistiu em instalar um novo cátodo (tubo de aço inox refrigerado com ponta de cobre, similar ao cátodo do Forarco II), peça conectora de celeron para isolar eletricamente o cátodo da tampa do reator feita de latão (nesta peça também pôde ser instalado um motor de passo, não mostrado na fotografia, para controlar o avanço do cátodo, de igual forma que no forarco II), e finalmente, no interior foi colocado um cilindro coletor em aço inox da fuligem produzida durante o processo de síntese. Esta configuração em princípio foi planejada para utilizar varetas de grafite de maior diâmetro (1/2") e maior comprimento (15-20 cm), e se fosse necessário aplicar correntes maiores de 120 A, pode ser facilmente instalado um novo cátodo com diâmetro maior. A refrigeração da tampa, parede e base do reator, garante um funcionamento por períodos longos. O funcionamento do Forarco III foi testado com varetas de grafite de 1/4" de diâmetro e 10 cm de comprimento, preenchidas com diferentes catalisadores para obter nanotubos de carbono. De maneira similar também foram realizados testes para obter fulerenos. Os resultados obtidos não são mostrados no presente trabalho.



(A)



(B)

Figura 4.14 Na Figura A é mostrada uma vista geral do Forarco III. (a) cátodo; (b) conector de celeron (isolante elétrico); (c) tampa refrigerada e (d) parede refrigerada de aço inox. Na Figura B é mostrado um esquema simplificado do reator. (1) cátodo; (2) tampa refrigerada; (3) peça de grafite fixa no extremo do cátodo; (4) vareta de grafite ultra puro contendo o catalisador; (5) base cilíndrica de cobre; (6) parede cilíndrica coletora de aço inox com tampa de alumínio; (7) parede refrigerada de aço inox do reator; (8) água fria e (9) conexão da base do reator (ânodo).

4.8 Caracterização do Material Produzido

4.8.1 Caracterização de NCPSs por Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman Ressonante é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar os nanotubos de carbono, em particular dos NCPSs, ela pode revelar tanto sua estrutura vibracional quanto sua estrutura eletrônica via o efeito Raman ressonante [93]. Esta técnica tem sido usada para estudar a distribuição dos diâmetros mostrando que as propriedades das amostras dependem da estrutura eletrônica dos NCPSs [94]. Neste sentido o espalhamento Raman pode fornecer informação complementar às medições diretas dos diâmetros via MET, MTV e outras técnicas. A

maioria dos estudos Raman, sobre a distribuição dos diâmetros dos NCPSs, estão baseados no comportamento do modo radial de respiro (MRR)[95-97], já que sua frequência para um tubo dado é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Por tanto a distribuição dos diâmetros tem sido aproximadamente estimada a partir do perfil e posição da banda Raman do MRR.

De outro lado, é bem conhecido que o efeito Raman resonante é muito forte em NCPSs devido às singularidades Van Hove na densidade unidimensional de estados dos elétrons (DOS-Electronic density of states)[98], e por tanto os NCPSs que manifestam o espalhamento Raman para um comprimento de onda dado, são aqueles que estão em ressonância com a luz incidente ou espalhada. Assim a intensidade dos picos individuais que compõem a banda do MRR reflete as propriedades eletrônicas dos tubos da amostra. Entretanto, a distribuição dos diâmetros a partir da banda do MRR pode ser útil em alguns casos, mas não é conclusiva, requerendo por tanto de uma verificação por outros métodos, por exemplo via MET ou MTV.

Existe outro procedimento para determinar a distribuição dos diâmetros a partir dos espectros Raman de NCPSs que está associado ao comportamento resonante dos modos tangenciais dos nanotubos metálicos. Foi mostrado [99,100] que os modos fónon especiais aparecem no espectro Raman quando o fóton incidente ou espalhado está em ressonância com a transição óptica mais baixa (E_{11}) dos nanotubos metálicos, ou seja, com a transição entre as singularidades mais próximas nas bandas de valência e condução. Numa amostra de nanotubos, a distribuição gaussiana dos diâmetros pode ser obtida a partir da região de energia do laser onde os modos metálicos são revelados no espectro Raman, já que E_{11} é inversamente proporcional ao diâmetro dos NCPSs.

Nesta parte, serão mostrados os resultados obtidos a partir das mesmas amostras indicadas no parágrafo 4.5.2, com catalisadores Ni/Fe/Co com relação atômica de 1/1/1, Ni/Fe com relação atômica de 1/1 e Ni/Co com relação atômica de 1/1.

A Figura 4.15 mostra os espectros Raman resonante obtidos com duas linhas laser com diferentes energias de excitação. A característica dominante em todos os espectros é presença da banda D em aproximadamente 1300 cm^{-1} , a qual está relacionada com o *overtone* em aproximadamente 2600 cm^{-1} da banda G', e uma banda forte na faixa de frequências entre 1500 e 1600 cm^{-1} , a qual está associada com os modos “stretching” tangenciais C-C. Nota-se que os espectros destas 3 amostras para $E_{\text{laser}} = 2,41\text{ eV}$, são muito similares entre si (em frequências e intensidade relativa), enquanto que suas diferenças podem ser reveladas quando as amostras são

excitadas com outro laser de energia $E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$. A diferença mais importante acontece na banda tangencial entre 1500 e 1600 cm^{-1} .

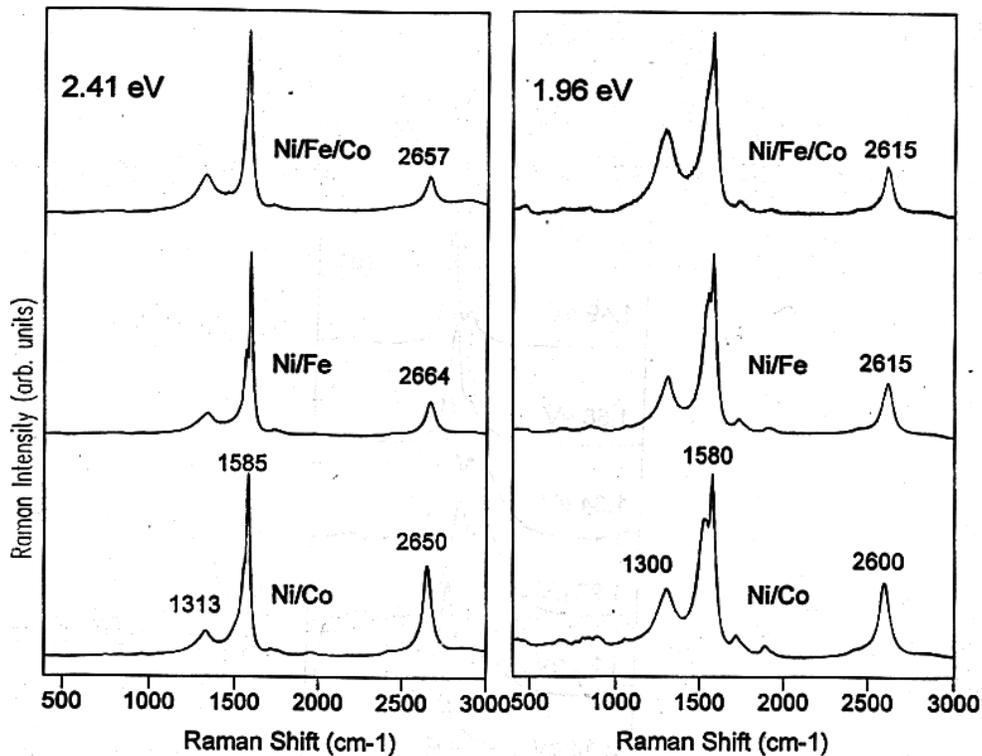


Figura 4.15 Espectros Raman ressonante das amostras contendo NCPSs com diferentes energias de excitação laser : 2,41eV e 1,96 eV.

A Figura 4.16 apresenta em detalhe o comportamento ressonante da banda tangencial Raman, obtidas com diferentes energias de excitação laser, das mesmas amostras. Nota-se que a banda tangencial Raman, em todas as amostras, apresenta uma forte dependência da energia de excitação laser, em particular, pode se observar em alguns espectros, o alargamento de algumas bandas, e o aparecimento de novos modos em outros. O novo modo mais importante aparece centralizado em 1540 cm^{-1} . Como foi descrito na literatura [100], estes novos modos estão associados com os nanotubos metálicos, e seu aparecimento é devido à ressonância do fóton incidente ou espalhado com a transição óptica mais baixa (E_{11}) entre as singularidades da DOS unidimensional nas bandas de valência e de condução dos nanotubos metálicos.

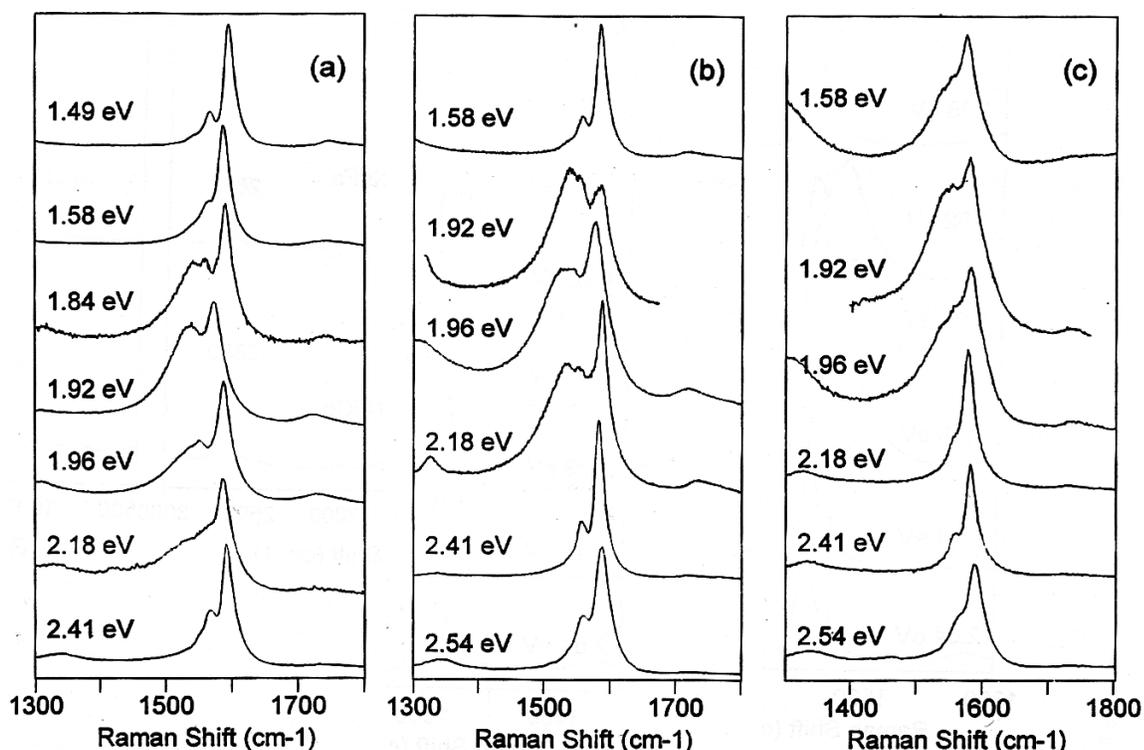


Figura 4.16 Espectros Raman ressonante da região do modo *stretching* tangencial C-C, obtidos com diferentes energias do laser, entre 1,49 eV e 2,54 eV. Os espectros correspondem às amostras com catalisadores: (a) Ni/Fe/Co com relação atômica 1/1/1; (b) Ni/Fe com relação atômica 1/1 e (c) Ni/Co com relação atômica 1/1.

Os picos de baixa intensidade ao redor de 1735 cm^{-1} não indicados nos espectros são associados com um processo Raman de segunda ordem envolvendo uma combinação dos modos radiais de respiro entre 156 cm^{-1} e 278 cm^{-1} e os modos tangenciais entre 1500 e 1600 cm^{-1} . Os MRR são apenas observados nos espectros de NCPSs e por tanto sua aparição nos espectros é um indicativo da presença de NCPSs.

Na Figura 4.16 a correspondente a NCPSs obtidos a partir de Ni/Fe/Co, pode-se observar que os espectros obtidos com várias energias do laser: 1,49 eV, 1,58 eV e 2,41 eV, são completamente similares e portanto, independentes da energia do laser, enquanto que os espectros obtidos com energias $1,84\text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 2,18\text{ eV}$ são diferentes. Um comportamento análogo acontece na Figura 4.16b para NCPSs obtidos a partir de Ni/Fe. Os espectros obtidos com energias do laser de 1,58 eV, 2,41 eV e 2,54 eV são completamente similar, enquanto que com as energias $1,92\text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 2,18$

eV os espectros são diferentes. No caso de NCPSs obtidos a partir de Ni/Co, os espectros da Figura 4.16c, são similares para as energias $2,18 \text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 2,54 \text{ eV}$ e diferentes para as energias $1,58 \text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 1,96 \text{ eV}$. Todos os espectros similares apresentam modos com frequências entre 1560 e 1600 cm^{-1} . (Nesta faixa é conhecido que eles são praticamente independentes do diâmetro dos NCPSs armchair [99]).

Os modos adicionais ao redor de 1520 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} com bandas largas apresentam uma maior dependência do diâmetro dos NCPSs. Estes modos aparecem quando são utilizados linhas laser com energias: $1,58 \text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 2,18 \text{ eV}$ ($1,58 \text{ eV}$ para Ni/Co na Figura 4.15c e $2,18 \text{ eV}$ para Ni/Fe/Co e Ni/Fe nas Figuras 4.16a e 4.16b respectivamente). É conhecido por experiências de Microscopia eletrônica de tunelamento por varredura [101] sobre amostras similares que os nanotubos metálicos apresentam uma separação de energia ($E_{11} = E_{c1} - E_{v1}$) entre o primeiro par de singularidades da DOS nas bandas de valência (v) e de condução (c) entre 1,7 e 2,0 eV, enquanto que os NCPSs semicondutores apresentam um gap de energia (E_{11}) entre 0,5 e 0,65 eV. Pode-se observar que a faixa de energias medidas (1,7 – 2,0 eV) é similar da faixa de energias $1,58 \text{ eV} \leq E_{\text{laser}} \leq 2,18 \text{ eV}$, com a qual aparecem modos adicionais nos espectros Raman. Na presente análise se considera apenas a transição $v_1 \rightarrow c_1$ pois a separação de energia entre as singularidades mais próximas da DOS $E_{22} = E_{c2} - E_{v2}$, é sempre maior que 3 eV para os tubos presentes nas amostras analisadas, e que as transições ópticas $v_1 \rightarrow c_2$ e $v_2 \rightarrow c_1$, envolvem em geral estados eletrônicos com diferentes números de onda e por tanto acontecem com muito pouca probabilidade [102].

Para um tubo metálico com diâmetro d , os picos Raman aparecerão sempre que o fóton incidente ou espalhado entre em ressonância com $E_{11} = E_{c1} - E_{v1}$. Considerando que as amostras de Ni/Fe/Co, Ni/Fe e Ni/Co contém diversos tipos de NCPSs metálicos com diâmetros aproximados entre 1,1 nm e 1,6 nm e que a distribuição dos diâmetros dos NCPSs metálicos segue uma distribuição gaussiana [100], o comportamento da intensidade relativa dos modos Raman é dado pela soma das contribuições de cada nanotubo individual com um diâmetro dado d com um peso segundo a distribuição de diâmetros. A intensidade relativa $I(E_{\text{laser}})$ dos modos metálicos podem ser descritos pela expressão da secção transversal Raman:

$$I(E_{\text{laser}}) = \frac{\sum_{d=1,1nm}^{1,6nm} A \exp\left[\frac{-(d - d_0)^2}{\Delta d^2/4}\right]}{\left[(E_{11}(d) - E_{\text{laser}})^2 + \gamma_e^2/4\right] \left[(E_{11}(d) - E_{\text{laser}})^2 + \gamma_e^2/4\right]}. \quad (4.8)$$

onde d_0 e Δd são respectivamente o centro e a largura da distribuição gaussiana de diâmetros, e $E_{\text{fôn}}$ é a energia média dos modos fônons tangenciais (0,197 eV). O fator de amortecimento γ_e evita a divergência da expressão de dupla ressonância para a seção transversal Raman [102] e leva em conta a largura das singularidades na DOS e o tempo de vida dos estados excitados. É preciso ressaltar que os diâmetros dos tubos metálicos nas amostras variam aproximadamente entre 0,8 e 1,4 nm, tal como será mostrado no próximo parágrafo. De outro lado, não foi obtida a distribuição dos diâmetros dos nanotubos a partir da MET, por tanto, os resultados obtidos a partir da expressão (1) representarão apenas um estimado.

Para a dependência do diâmetro de E_{11} pode ser utilizada a expressão calculada por White e Todorov [103] e por Charlier e Lambin [104]:

$$E_{11}(d) = \frac{6a_{C-C}\gamma_0}{d} \dots \quad (4.9)$$

onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono e γ_0 é a integral “overlap” dos elétrons.

A determinação da seção transversal Raman como uma função de E_{laser} envolve apenas 3 parâmetros ajustáveis: o fator de amortecimento γ_e , o fator arbitrário de normalização A , e γ_0 da equação (2). A partir de uma curva de ajuste para I_{1540}/I_{1593} versus E_{laser} , foi encontrado que $\gamma_0 = 2,95$ eV e $\gamma_e = 0,04$ eV [100]. O pico em 1540 cm^{-1} , foi utilizado no ajuste por ser o pico mais intenso entre aqueles que conformam os picos adicionais observados nos espectros da região de modos (stretching) tangenciais C-C entre 1560 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Segundo Pimenta e colaboradores,[100] pode ser considerado qualquer um outro pico das bandas largas obtendo os mesmos resultados. O pico mais intenso em 1593 cm^{-1} foi utilizado porque ele segundo os espectros obtidos por Pimenta e colaboradores, praticamente não depende da energia do laser incidente e corresponde aos NCPSs semicondutores.

Assumindo que as duas constantes $\gamma_0 = 2,95$ eV e $\gamma_e = 0,04$ eV, não variam de amostra para amostra, as relações (1) e (2) podem ser utilizadas para ajustar o comportamento ressonante dos modos metálicos numa amostra com distribuição desconhecida de diâmetros. Neste caso os parâmetros de ajuste são d_0 e Δd . O melhor ajuste dos dados experimentais para I_{1540}/I_{1593} versus a energia de excitação das linhas laser E_{laser} , deu os seguintes resultados: $d_0 = 1,25 \pm 0,20$ nm para os

NCPSs obtidos a partir de Ni/Co, $d_o = 1,35 \pm 0,20$ nm para os NCPSs obtidos a partir de Ni/Fe, e $d_o = 1,50 \pm 0,20$ nm para os NCPSs obtidos a partir de Ni/Fe/Co,

Os diâmetros dos NCPSs também podem ser inferidos a partir da região de baixas frequências no espectro Raman, onde os MRRs são observados.

Considerando que a frequência dos MRRs (ω_r) é inversamente proporcional ao diâmetro (d) de todos os NCPSs com diferente simetria: zigzag (n,0), armchair (n,n), e chiral (n,m) e que a seguinte relação é válida [105]:

$$\omega_r (\text{cm}^{-1}) = 223.75 / d (\text{nm}) \quad (4.10)$$

o perfil e a posição das bandas Raman associadas com os MRRs dos NCPSs presentes nas amostras permitirão estimar a distribuição dos diâmetros. A relação (3) indica que os NCPSs com diâmetros menores apresentarão MRRs com frequências maiores e inversamente, os NCPSs com diâmetros maiores apresentarão MRRs com frequências menores.

A Figura 4.17 mostra a região de MRRs dos espectros Raman de NCPSs obtidos a partir Ni/Fe/Co, Ni/Fe, Ni/Co, tal como foi mostrado no texto anterior, com 3 linhas laser de energias 1,96 eV, 2,19 eV, e 2,41 eV. É fácil observar que todos os espectros são diferentes indicando assim uma forte dependência com a energia do laser. Os espectros obtidos com a energia do laser $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV, as bandas para as amostras obtidas com Ni/Fe/Co, Ni/Fe, Ni/Co, estão centralizadas ao redor de 164 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , e entre 185 cm^{-1} e 204 cm^{-1} respectivamente. Quando são utilizadas as outras linhas laser com energias de 2,19 eV, e 1,96 eV, o comportamento do centro de gravidade das bandas é o mesmo, ou seja, ele resulta sendo deslocado para a região de frequências maiores. Este fato indica que os diâmetros médios dos NCPSs apresentam a seguinte relação $d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe/Co}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Co})$.

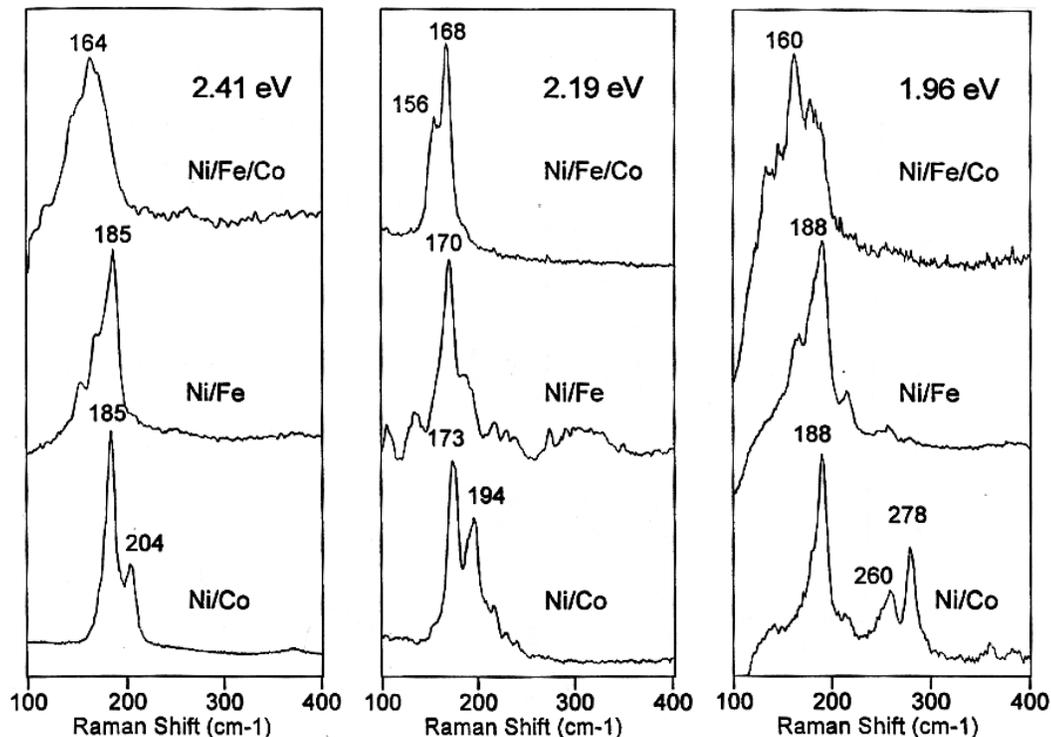


Figura 4.17 Espectros Raman ressonante na região dos MRRs das amostras contendo NCPSs obtidos a partir de diferentes catalisadores Ni/Fe/Co, Ni/Fe, Ni/Co.

Resulta interessante observar a presença dos picos em 260 cm^{-1} e 278 cm^{-1} , obtidos com a energia de excitação $E_{\text{laser}} = 1,96\text{ eV}$ correspondentes aos NCPSs obtidos a partir de Ni/Co. Considerando a relação (4.9), os diâmetros correspondentes seriam aproximadamente iguais a $0,8\text{nm}$.

A Figura 4.18 mostra as bandas Raman do MRR da amostra de NCPSs obtidos a partir de Ni/Co quando a energia de excitação do laser varia entre $2,41\text{ eV}$ e $2,60\text{ eV}$. Os espectro para $E_{\text{laser}}=2,41\text{ eV}$ está conformado por um pico forte em 185 cm^{-1} e outro menos intenso em 204 cm^{-1} . Nota-se que a intensidade do pico de menor frequência (185 cm^{-1}) diminui a medida que a energia do laser aumenta, enquanto que a intensidade do pico de maior frequência (204 cm^{-1}) aumenta quando a energia de excitação também aumenta. Este fato ilustra claramente a dependência da separação de energia entre as singularidades da DOS sobre o diâmetro dos NCPSs.

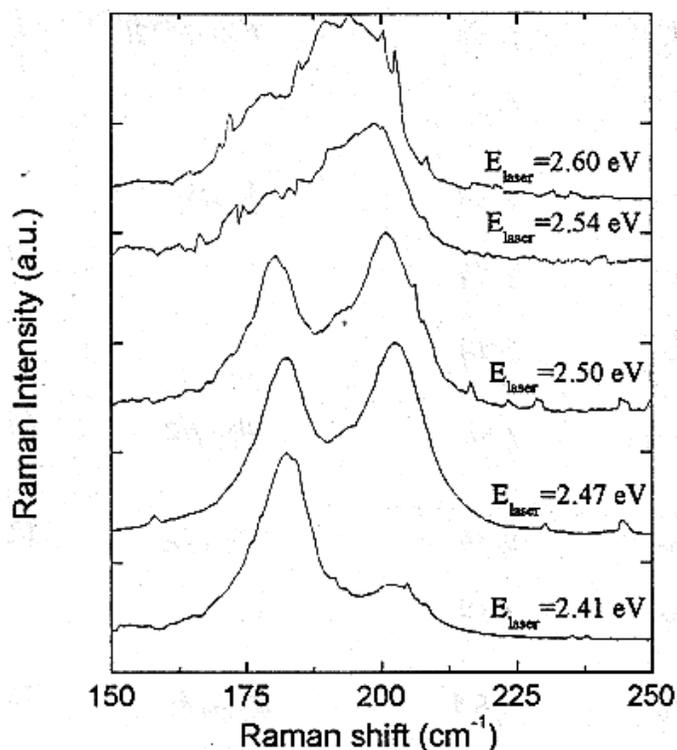


Figura 4.18 Bandas dos MRRs excitadas com energias do laser entre 2,41 eV e 2,60 eV, da amostra contendo NCPSs obtidos com Ni/Co.

Na Tabela 4.3 são mostradas as frequências observadas na região do MRR para todas as amostras obtidas com os catalisadores Ni/Fe/Co, Ni/Fe, Ni/Co. Nas três primeiras colunas aparecem as frequências observadas, e para comparar com os valores teóricos mais próximos, na quarta coluna são indicadas as frequências teóricas. Na quinta e sexta colunas são indicados os índices (n,m) e os diâmetros respectivamente, correspondentes aos valores teóricos das frequências.

Tabela 4.3 Frequências dos modos radiais de NCPSs, determinadas experimentalmente a partir de uma combinação de diferentes catalisadores: (1) Ni/Fe/Co; (2) Ni/Fe e (3) Ni/Co. As frequências teóricas foram obtidas a partir da relação (4.10). Os diâmetros foram determinados a partir da relação (4.2).

Experiência			Teoria	Índices	Diâmetro
$\lambda = 2,41$ eV	$\lambda = 2,19$ eV	$\lambda = 1,96$ eV	ω (cm ⁻¹)	(n,m)	d (nm)
		278 (3)	281,8	(9,2)	0,794

			274,8	(6,6)	0,814
		260 (3)	259,8	(11,0)	0,861
			205,8	(9,7)	1,087
204 (3)			204,1	(14,0)	1,096
			204,1	(10,6)	1,096
	194 (3)		194,0	(9,8)	1,153
			194,0	(13,3)	1,153
			193,2	(10,7)	1,158
			189,2	(14,2)	1,182
		188 (2),(3)	188,9	(12,5)	1,184
185 (2)			185,6	(13,4)	1,205
			184,1	(15,1)	1,215
			173,7	(10,9)	1,288
	173 (3)		173,0	(11,8)	1,293
			173,0	(16,1)	1,293
			171,1	(15,3)	1,307
	170 (2)		169,8	(13,6)	1,317
	168 (1)		168,1	(17,0)	1,331
			167,6	(14,5)	1,335
			167,3	(16,2)	1,337
164 (1)			164,7	(15,4)	1,358
			164,7	(11,9)	1,358
			163,9	(12,8)	1,365
			163,1	(17,1)	1,371
		160 (1)	160,8	(14,6)	1,391
			158,8	(18,0)	1,409
	156 (1)		156,6	(12,9)	1,428
			155,9	(16,4)	1,435
			155,7	(13,8)	1,437

Na Figura 4.19 é mostrado um mapa do vetor chiral C para todos os possíveis nanotubos com índices (n,m) indicados na Tabela 4.3. Pode-se observar uma clara tendência em relação aos diâmetros médios dos NCPSS obtidos com os três tipos de catalisadores (Ni/Fe/Co, Ni/Fe, Ni/Co) confirmando a relação $d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe/Co}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Co})$.

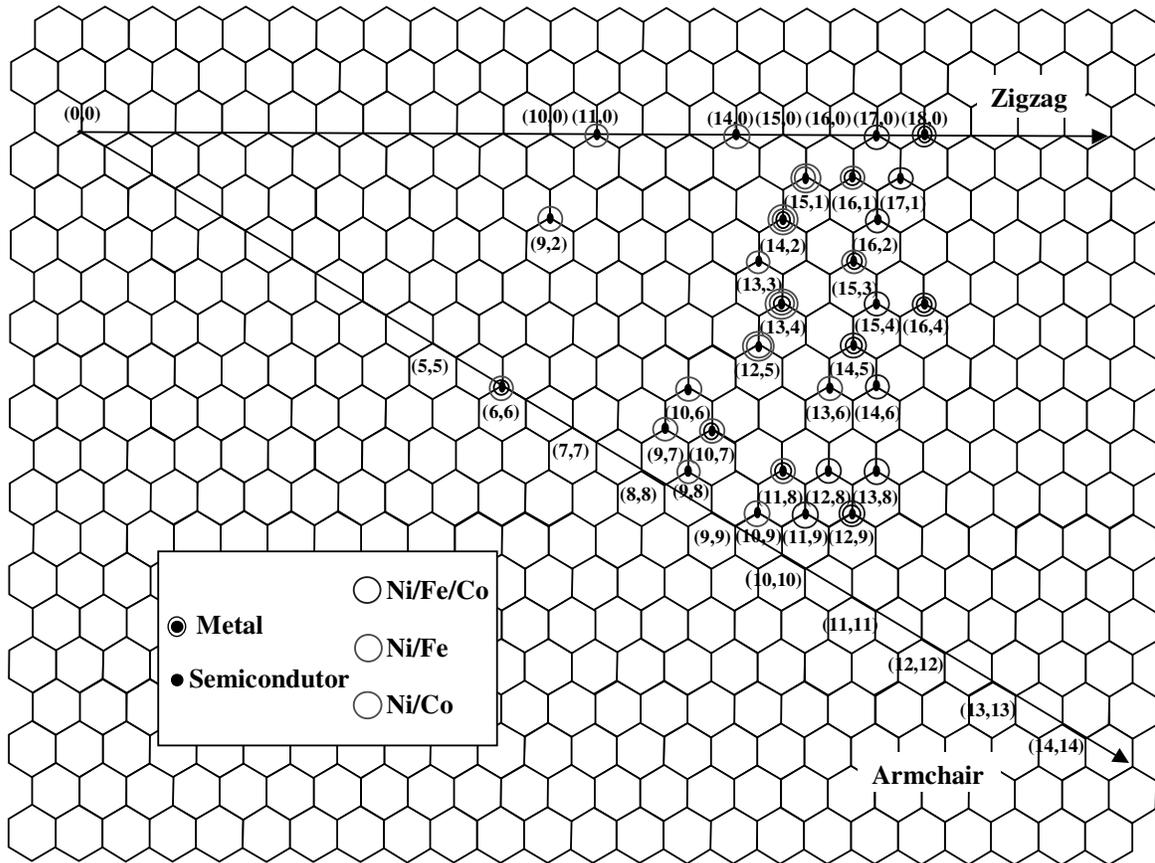


Figura 4.19 Mapa do vetor chiral correspondente a todos os possíveis NCPSS indicados na Tabela 4.1. Para um mesmo diâmetro existem vários NCPSS com diferentes índices (n,m) formando um arco de circunferência com centro em (0,0).

A natureza das misturas dos catalisadores utilizados (Ni, Fe, Co) na síntese de NCPSS, influencia suas propriedades eletrônicas e vibracionais. A diferença destas propriedades pode ser entendida a partir da distribuição dos diâmetros dos nanotubos. A amostra preparada com o catalisador Ni/Co apresenta um comportamento ressonante para os nanotubos metálicos quando os valores da energia de excitação são elevados, enquanto que para o catalisador Ni/Fe/Co, os valores da energia de

excitação são baixos, para o catalisador Ni/Fe os valores da energia de excitação são intermediários. Estes resultados também podem ser entendidos a partir da distribuição dos diâmetros dos nanotubos.

Utilizando a expressão da seção transversal Raman, foram ajustados os perfis de excitação Raman para os modos fônons tangenciais associados com os nanotubos metálicos. A partir deste ajuste foram estimados o diâmetro médio e a largura da distribuição gaussiana dos diâmetros resultando a seguinte relação: $d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe/Co}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Co})$.

O perfil e a posição do MRR também estão associados aos diâmetros dos nanotubos. Existe uma correspondência qualitativa entre o comportamento ressonante da banda dos MRRs obtidos a partir do espectro Raman utilizando diversas energias de excitação laser, e os modos tangenciais *stretching* C-C.

Os resultados mostram uma clara dependência entre o perfil de excitação Raman dos modos tangenciais e a distribuição dos diâmetros dos nanotubos.

Atualmente, as dependências entre o perfil dos modos tangencial e radial, e a distribuição dos diâmetros dos nanotubos, constituem uma base para a determinação das distribuições de diâmetros de NCPSs.

4.8.2 Caracterização de Nanotubos de Carbono por MEV e MET

4.8.2.1 Bundles de NCPSs

Outras das técnicas de caracterização de NCPSs muito utilizada são a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 4.20 é mostrada uma fotografia SEM de uma amostra não purificada contendo NCPSs arranjados em forma de feixes (confirmado por MET) obtidos com o catalisador Ni/Fe, na proporção atômica de 1/1 a partir de grafite ultra puro (Carbon of America), 400 Torr de pressão parcial de He e 100 A de corrente DC. Os feixes resultam cobertos por camadas não uniformes de grafite amorfo (confirmado por MET) e são curvados. Nos extremos livres dos feixes podem ser observadas manchas claras revelando a presença das partículas metálicas catalisadoras. Observa-se a alta densidade de nanotubos e as partículas do catalisador com formato esférico.

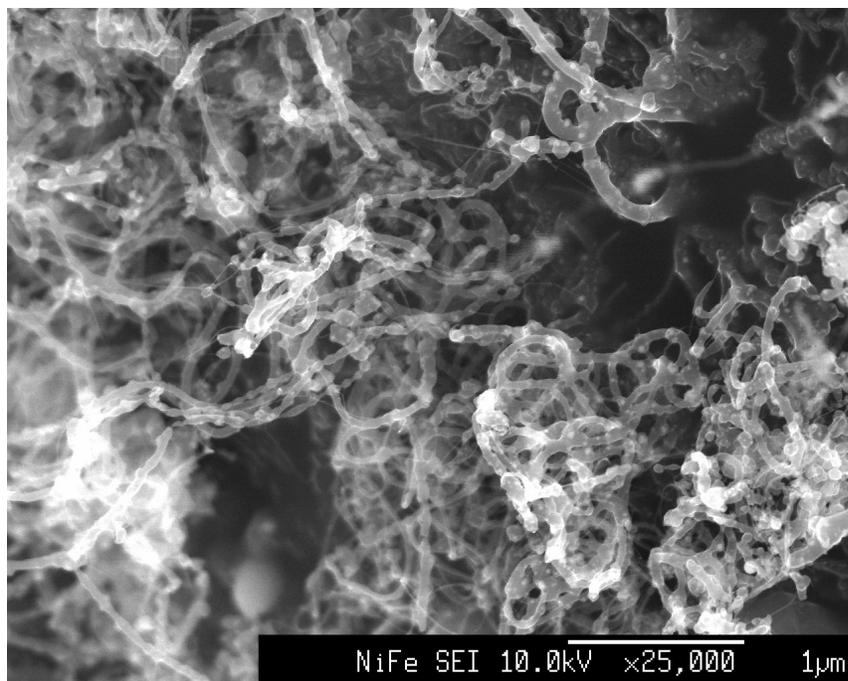


Figura 4.20 Fotografia de MEV da amostra contendo feixes de NCPSs obtidos a partir da mistura de catalisadores metálicos Ni/Fe na proporção atômica 1/1.

Para comparar, na Figura 4.21 é mostrada uma fotografia MEV também de bundles de NCPSs (confirmado por MET) obtidos a partir de uma vareta de grafite ultra puro (da Carbon of América), de aproximadamente 10 cm de comprimento e 6,35 mm de diâmetro, preenchida com o composto $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$, nas mesmas condições de operação como no caso do composto de NiFe da Figura 4.19, observa-se um quadro bastante similar, por tanto, pode-se inferir que, para todos os tipos de catalisador utilizados (foram utilizados os seguintes elementos: Fe, Ni, Co, Zr, Ce, e suas combinações com diferentes relações atômicas), o reator disponível no GCA (Forarco modificado) permite a obtenção de bundles de NCPSs (confirmado por MET, ver Figuras 4.22 e 4.23), revestidos com camadas de carbono amorfo, curvos, com comprimentos de pelo menos vários microns (Figuras 4.20 e 4.21), altamente densos, e com partículas do catalisador de tamanho nanométrico com formato esférico (confirmado por MET).

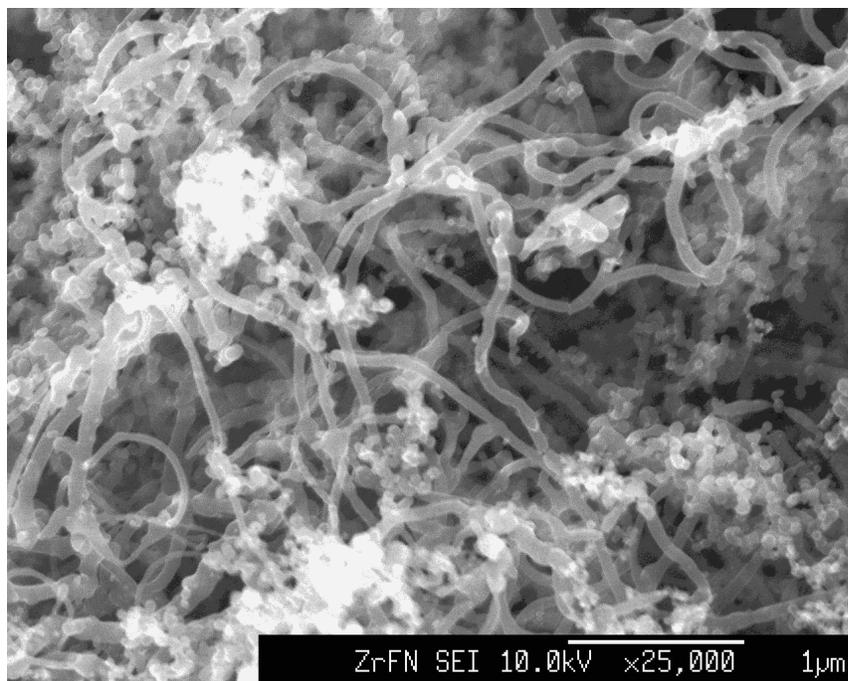


Figura 4.21 Fotografia MEV mostrando uma alta densidade de feixes de NCPSs obtidos a partir do catalisador $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$. [90].

Na Figura 4.22 é mostrada uma fotografia MET de um bundle curvo de NCPSs, obtidos a partir do catalisador $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$, mencionado anteriormente

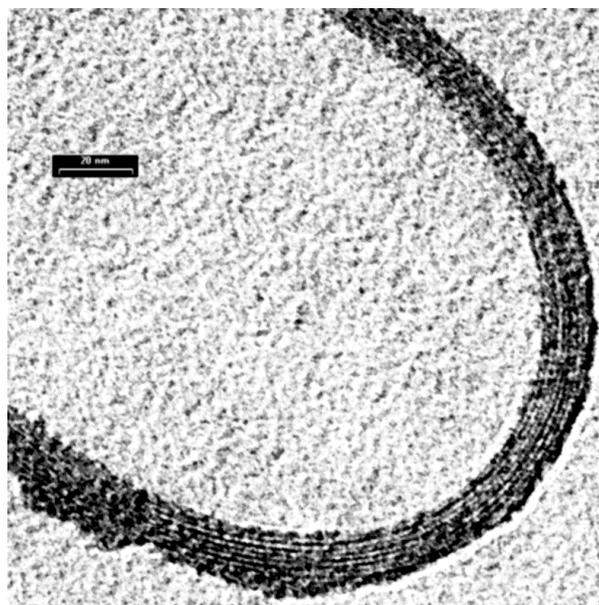


Figura 4.22 Fotografia MET mostrando um feixe de NCPSs obtido a partir do catalisador $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$. O traço da escala indica 20nm. [90].

Na Figura 4.23 é mostrada uma fotografia de MET de uma amostra de feixes de NCPSs obtidos a partir da mistura Ni/Co na proporção atômica de 1/1. Nela pode ser observado um feixe de nanotubos com diâmetros médios da ordem de 1,3nm.

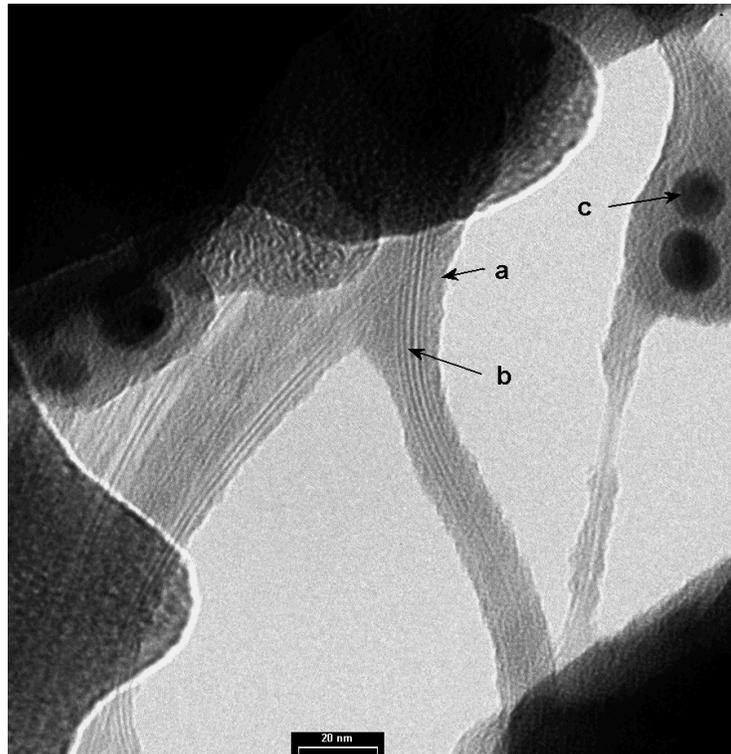


Figura 4.23 Fotografia de MET de feixes de NCPSs obtidos com o catalisador Ni/Co na proporção atômica 1/1. (a) camada de grafite amorfo cobrindo o feixe de nanotubos; (b) o diâmetro típico de um NCPS dentro do feixe é da ordem de 1,3nm. e (c) nanopartícula do catalisador metálico com diâmetro da ordem de 14nm. O traço da escala indica 20 nm

Durante o processo de síntese também podem ser produzidos bundles de NCPSs com poucos nanotubos, inclusive obter nanotubos com uma única camada (Figura 4.24).

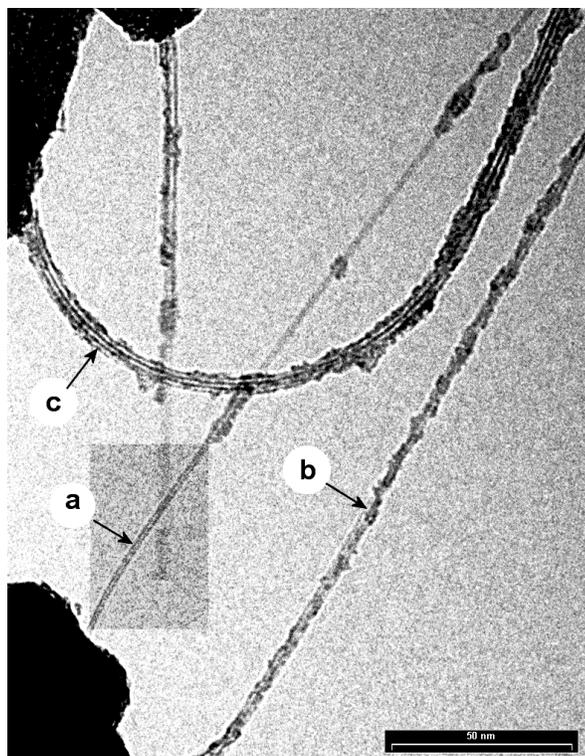


Figura 4.24 Fotografia MET de alta resolução de NCPSs, obtidos no Forarco II a partir do catalisador Ni/Co na proporção atômica de 1/1. (a) apenas um NCPS com superfície externa praticamente limpa; (b) Também apenas um NCPS mas com a superfície externa coberta por uma camada de carbono amorfo e (c) um feixe fino de NCPSs coberto por carbono amorfo.

4.8.2.2 NCPMs

Como já foi relatado anteriormente (vide Seções 4.22 e 4.41), durante o processo de síntese também podem ser obtidos NCPMs. Na Figura 4.25 é mostrada uma fotografia MET de alta resolução de uma amostra contendo NCPMs obtidos no Forarco III, seguindo o procedimento usual, a partir de varetas de grafite de 6,35 mm preenchidas com o catalisador $CeNi_2$, numa atmosfera de hélio a baixa pressão (400 Torr) e uma corrente DC de 120 A. A amostra foi retirada a partir da parede do cilindro coletor em forma de fuligem.

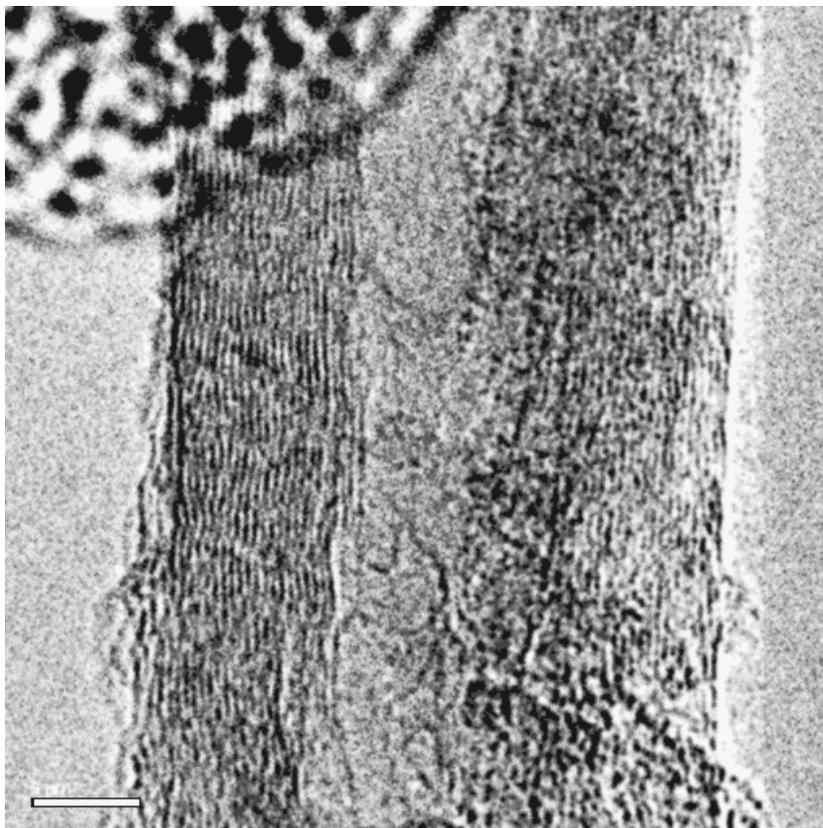


Figura 4.25 Fotografia de MET de alta resolução mostrando um tramo de nanotubo de parede múltipla com 22 camadas, obtido no Forarco III a partir de $CeNi_2$ (Os detalhes da experiência são relatados na Seção (4.7) as camadas mais internas são interrompidas ao longo do eixo do nanotubo, e são inclinadas em relação ao eixo do tubo. A distância entre camadas é da ordem de 0,35nm. O traço da escala indica 5nm.

Numa experiência realizada no Forarco II, utilizando varetas de grafite preenchidas com $ZrMn_2$, aplicando 400 Torr de pressão de He e 120 A de corrente DC, foram observados NCPMs também nas paredes do coletor do reator (Figura 4.26)

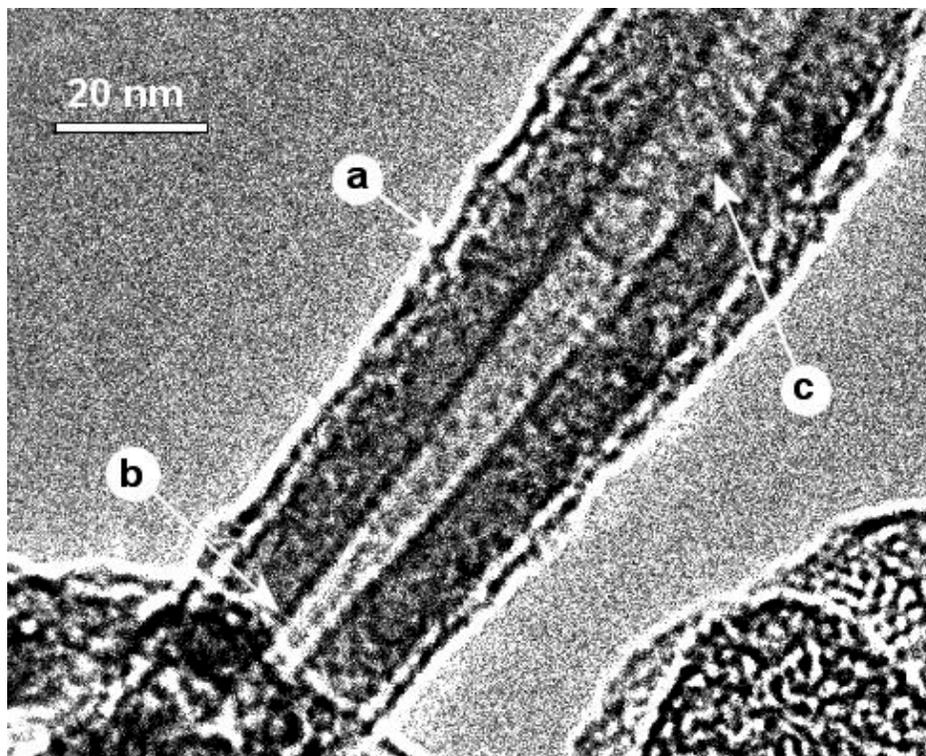


Figura 4.26 Fotografia MET de um NCPM obtido no Forarco III, a partir do catalisador $ZrMn_2$. (a) camada de grafite amorfo envolvendo o nanotubo; (b) diâmetro interno de aproximadamente 6 nm e (c) diâmetro interno de aproximadamente 11 nm.

4.8.2.3 Encapsulamento em NCPMs

Um aspecto muito interessante dos nanotubos é sua cavidade central, a qual pode ser preenchida por átomos ou moléculas, gerando-se assim uma nova classe de compostos nanoestruturados. Estas cavidades compridas podem ser utilizadas como moldes para nanoestruturas alongadas. O preenchimento dos nanotubos de carbono é um processo que acontece simultaneamente com sua síntese, e até agora resulta difícil separar ambos processos para ter um controle sobre eles. Entretanto, o enchimento dos nanotubos pode acontecer depois da síntese com métodos específicos, primeiro para abrir os extremos dos tubos, pois geralmente, eles são sintetizados com extremos fechados, e posteriormente forçar seu enchimento. Assim, o procedimento para preencher nanotubos pode ser classificado em dois grupos: o método químico utilizando a química do molhado [106], e o método físico onde as forças de capilaridade induzem o enchimento do material fundido [107]. Em ambos casos, para encher os tubos são utilizados

materiais com baixo ponto de fusão. No método químico, a abertura dos extremos dos tubos é produzida quando eles são submetidos a um fluxo de ácido nítrico e simultaneamente, a um banho salino com uma sal metálica para obter óxidos e partículas do metal utilizado. Com esta técnica tem sido encapsulados óxidos de Ni, Co, Fe e U [108]. No método físico o procedimento mais eficiente para abrir os extremos dos tubos é mediante um tratamento térmico de oxidação em ar ou num fluxo de oxigênio, a temperaturas da ordem de 700°C. Esta etapa resulta fácil de realizar num forno comum e também permite purificar os nanotubos, com baixa eficiência, eliminando por oxidação, as partículas grafíticas e as camadas de carbono amorfo depositado na superfície externa dos nanotubos. Seguidamente, os tubos são colocados em ar, na temperatura adequada, em presença do material a ser encapsulado, geralmente, com baixo ponto de fusão (por exemplo, Pb [109] e Bi [110]), O enchimento dos tubos é produzido pelo efeito de capilaridade sugerido pela primeira vez por Ajayan e Iijima [109]. Eles propuseram que durante a abertura dos extremos dos tubos acontece uma reação química entre o material de enchimento, o oxigênio, e o carbono do tubo. Estudos posteriores baseados em conceitos de tensão superficial [111], mostraram que o enchimento dos tubos também é possível por imersão em líquidos diversos (por exemplo, soluções de AgNO_3 [112]).

Uma maneira direta de encher os nanotubos consiste em introduzir as partículas metálicas nas varetas de grafite utilizadas durante a síntese de nanotubos,, tal como foi relatado no seção 4.6 Desta maneira tem sido encapsulados metais puros e em forma de carbetos por exemplo: Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Gd, Dy, Yb, La [113,114]. A caracterização do material encapsulado é geralmente realizada por MET, Difração de raios X e Análise de raios X de energia dispersiva.

Segundo a metodologia de encapsulamento direto durante a síntese de nanotubos, na Figura 4.27 é mostrada uma fotografia de NCPMs obtidos no Forarco II, a partir do catalisador ZrMn_2 , numa atmosfera de He com 400 Torr de pressão parcial e uma corrente de 120 A. Nela pode ser observado o enchimento descontínuo do material ao longo de tubo, e uma partícula metálica no extremo do tubo. Observa-se também mudanças bruscas na direção de crescimento do nanotubo e uma diminuição do diâmetro no tramo próximo a seu extremo, revelando um fechamento com formato cônico típico em NCPMs [115]. No presente trabalho não foi realizada a caracterização estrutural do material encapsulado.

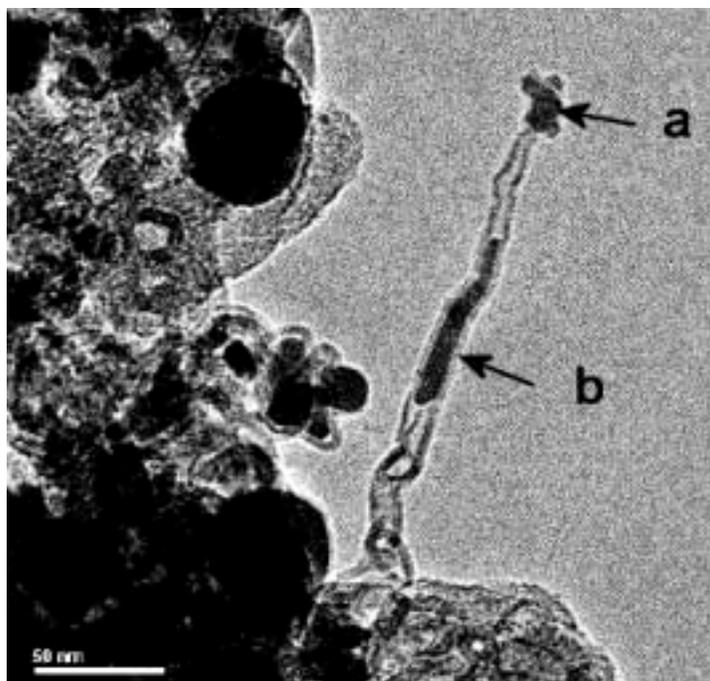


Figura 4.27 Fotografia de MET mostrando um NCPM obtido a partir de $ZrMn_2$. (a) o extremo livre do nanotubo uma partícula do catalisador e (b) No interior do nanotubo o material catalisador resulta encapsulado.

Na Figura 4.28 é mostrada outra fotografia do material obtido na experiência mencionada anteriormente, mostrando um encapsulamento pobre e descontínuo, com partículas nos extremos dos tubos. As mudanças bruscas (não suaves) na direção de crescimento dos tubos são provavelmente produzidas pela presença do material encapsulado e das condições de síntese.

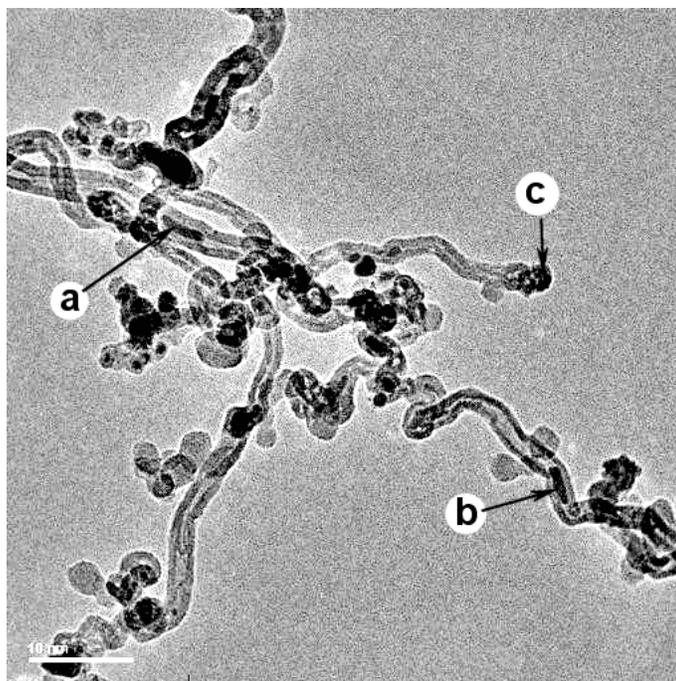


Figura 4.28 Fotografia MET mostrando o encapsulamento das partículas catalisadoras, em NCPMs obtidos a partir de $ZrMn_2$. (a,b) material encapsulado e (c) partícula metálica no extremo de um NCPM.

4.8.3 Partículas Grafíticas Tipo Cebola (“Onion”)

É conhecido que as partículas tipo cebola também são produzidas durante a síntese de nanotubos de carbono e elas apresentam diâmetros entre 10nm e 1 μ m. Em geral, existem várias maneiras de ser produzidas, por exemplo: por bombardeamento de elétrons [116], por fusão com laser do carbono a alta pressão [117], por recozimento de nanodiamantes a temperaturas de 1100°C a 1500°C [118], e a partir da fuligem exposta a uma tocha de plasma [119]. Em geral estas partículas são classificadas como negro de carbono [116]. Foi sugerido [116] que elas constituem outra forma de carbono consistindo de um fulereno no centro e de camadas concêntricas de carbono com crescimento epitaxial. Elas podem apresentar um formato externo esférico ou poligonal dependendo das condições de síntese. Assim como no caso dos NCPMs sua cavidade central pode ser utilizada para encapsular partículas. As experiências relatadas na literatura mostram que o material encapsulado é cristalino, na grande maioria dos casos em forma de carbetos [120].

Na Figura 4.29 é mostrada uma fotografia MET de uma partícula tipo cebola (“onion”) encapsulando uma partícula policristalina do catalisador utilizado para a síntese de nanotubos de

carbono, provavelmente em forma de carvão. Observa-se claramente dois conjuntos de linhas paralelas dentro da partícula, revelando o padrão típico de difração de uma estrutura policristalina.

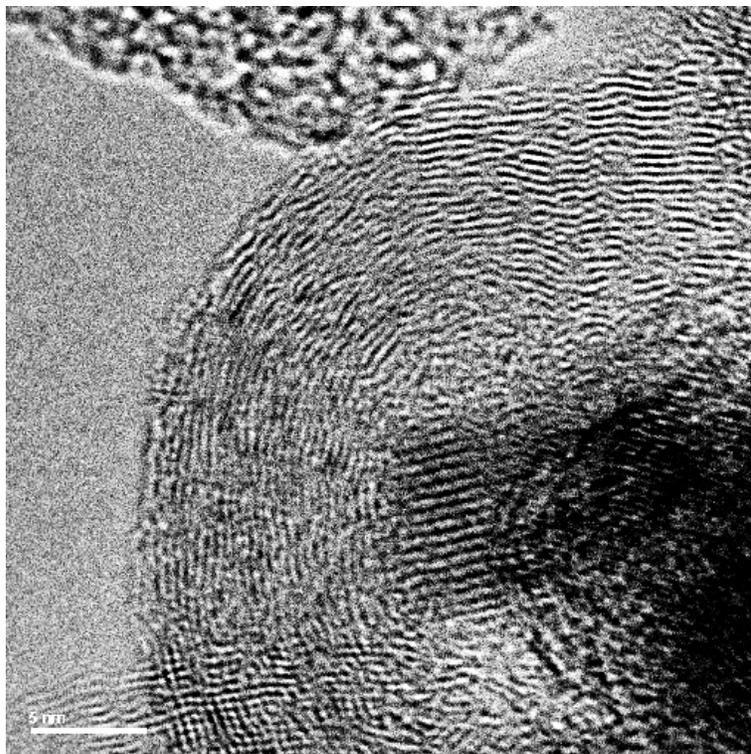


Figura 4.29 Fotografia MET mostrando uma partícula tipo “cebola” encapsulando uma partícula policristalina do material catalisador. Este material foi sintetizado no Forarco II modificado a partir do catalisador $ZrMn_2$, e retirado das paredes do reator. O traço de escala indica 5 nm.

Bibliografia

- [1] Iijima S., *Nature*, **354**, 56, (1991)
- [2] Ebbesen T.W. and Ajayan P.M., *Nature*, **358**, 220, (1992)
- [3] Hamada N., Sawada S., Oshiyama A, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- [4] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Saito R., *Carbon*, **33**, 883 (1995)
- [5] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., “*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*”, Academic Press, 1996 California USA.
- [6] Saito R., Takeya T., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, **57**, 4145 (1998).
- [7] Ebbesen T.W., *Annu Rev. Mater.Sci.*, **R4**, 235 (1994).
- [8] Charlier J.C. and Michenaud J.P. *Phys. Rev. Lett* **70**, 1858 (1993).
- [9] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Saito R., *Phys. Rev. B*, **45**, 6234 (1992).
- [10] Rao A. M., Richter E., Bandow S., Chase B., Eklund P.C., Williams K. A. , Fang S., Subbaswamy K. R., Menon M., Thess A., Smalley R.E., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Science*, **275**, 187 (1997).
- [11] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Nature* (London), **347**, 354 (1990).
- [12] Loiseau A., Pascard H., Chenn, *Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996).
- [13] Ata M., Hudson A. J., Yamaura K., Kurilara J., *Appl. Phys.*, **34**, 4207 (1995).
- [14] Maser W. K., Bernier P., Lambert J.M., Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Brotons V., Planeix J.M., Coq B., Molinie P., Lefrant S., *Synth. Met.*, **81**, 243 (1996).
- [15] Kiang C. H., Goddard W. A., Beyers R., Bethune D. S., *Carbon*, **33**, 903 (1995).
- [16] Ajayan P. M., Lambert J. M., Bernier P., Barbedette L., Colliex C., Planeix J.M., *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 509 (1993).
- [17] Lambert J.M., Ajayan P.M., Bernier P., *Synth. Met.*, **70**, 1475 (1995).
- [18] Kiang C. H., Goddard III W. A., Beyers R., Salem J.R., Bethune D.S., *J. Phys. Chem.*, **98**, 6612

- (1994).
- [19] Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., German G., Savoy R., Vasquez J., Beyers R., *Nature*, **363**, 605 (1993).
- [20] Seraphin S., Zhon D., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2087 (1994).
- [21] Lambert J.M., Ajayan P.M., Bernier P., Planeix J.M., Brotons V., Coq B., Castaing J., *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 364 (1994).
- [22] Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E., *Nature*, **388**, 756 (1997).
- [23] Lin X., Wang K., Dravid V. P., Chang R.P.H., Ketterson J.B., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 181 (1994).
- [24] Ajayan P.M., Colliex C., Lambert J.M., Bernier P., Barbedette L., Tencé M., Stephan O., *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1722 (1994).
- [25] Seraphin S., Zhon D., Jiao J., Minke M. A., Wang S., Yadav T., Withers J.C., *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 191 (1994).
- [26] Saito Y., Kawabata K., Okuda M., *J. Phys. Chem.*, **99**, 16076 (1995).
- [27] Loiseau A., Pascard H., *Chem. Phys. Lett.* **256**, 246 (1996).
- [28] Journet C., Bernier P., *Appl. Phys. A*, **67**, 1 (1998).
- [29] Kiang C.H., Goddard III W.A., Beyers R., Salem J.R., Bethune D.S., *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 35 (1996).
- [30] Subramoney S., Ruoff R.S., Lorents D.C., Malhotra R., *Nature*, **366**, 637 (1993).
- [31] Zhao X., Ohkohchi M., Wang M., Iijima S., Ichihashi T., Ando Y., *Carbon*, **35**, 775 (1997).
- [32] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [33] Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tománek D., Colbert D.T., Smalley R.E., *J. Phys Chem.*, **99**, 10694 (1995).
- [34] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995).
- [35] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Daí H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G., Tománek D., Fischer J.E., Smalley R.E., *Science*, **273**, 483 (1996).
- [36] Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T., Iiima S., *Chem. Phys. Lett.*, **278**, 102 (1997).
- [37] Endo M., Takeuchi K., Igarashi S., Kobori K., Shiraishi M. and Kroto M. W., *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841 (1993).

- [38] Ivanov V., Nagy J.B., Lambin Ph., Lucas A., Zhang X.B., Zhang X.F., Bernaerds D., Van Tandelov. G., Amelinx S. and Van Landuyt J., *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 329 (1994).
- [39] Qin L.C., *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 457 (1997).
- [40] Qin L.C. and Iijima S., *Mater. Lett.*, **30**, 311 (1997).
- [41] Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J.P., Terrones H., Kordatos K., Hsu W.K., Hare J. P., Townsend P. D., Prassides K., Cheetham A. K. Kroto H.W. and Walton D.K.M., *Nature* (London), **388**, 52 (1997).
- [42] Li Y.L., Yu Y.D. and Liang Y., *J. Mater. Res.*, **12**, 1678 (1997).
- [43] Lee C.J., Kim D.W., Lee T.J., Choi Y.C., Park Y.S., Lee Y.H., Choi W.B., Lee N.S., Park G.S., Kim J.M., *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 461 (1999).
- [44] Li D.C., Daí L., Huang S., Mau A. W. H., Wang Z. L., *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 349 (2000).
- [45] Yoon Y.J., Baik H.K., *Diamond and Related Mater.*, **10**, 1214 (2001).
- [46] Huang S., Daí L., Mau A W. H., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4223 (1999).
- [47] Kong J., Cassell A.M., Daí H., *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 567 (1998).
- [48] Qin L.C., Zhon D., Krauss A.R., Gruen M., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3437 (1998).
- [49] Tsai S.H., Chao C.W., Lee C.L., Shih H.C., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3462 (1999).
- [50] Zhang Q., Yoon S.F., Ahn J., Gan B. Rusli, Yu M-B, *J. of Phys. and Chem. of Sol.*, **61**, 1179 (2000).
- [51] Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S.F., Rusli, Huang Q-F., Yang H., Yu M.B., Lu W.Z., *Diamond and Rel. Mater.*, **9**, 897 (2000).
- [52] Ge M., Sattler K., *Chem Phys. Lett.* **230**, 792 (1994).
- [53] Endo M., Kroto H.W., *J.Phys.Chem.*, **96**, 6941 (1992).
- [54] Iijima S., *Mater Sci. Eng.*, **B19**, 172, (1993)
- [55] Iijima S., Ichihashi T., Ando Y., *Nature* (London), **356**, 776, (1992).
- [56] Smalley R.E., *Acc.Chem.Res.*, **25**, 98, (1992)
- [57] Smalley R.E., *Mater Sci. Eng.*, **B19**, 1, (1993)
- [58] Wang Z.L., Poncharal P., de Heer W.A, *J.Phys and Chem. of Solids*, **61**, 1025 (2000)
- [59] Vivien L., Anglaret E., Richl D., Bacon F., Journet C., Goze C., Andrieux M., Brunet M., Laffonta F., Bernier P., Hache F., *Chem.Phys.Lett.* **307**, 317 (1998).
- [60] Lefebvre I., Antonov R.D., Radosvljevic M., Lynch J.F., Llaguno M., Johnson A T., *Carbon*, **38**, 1745 (2000).

- [61] Tans S.J., Verschueven A.R.M., Dekker C., *Nature*, 393, 49 (1998).
- [62] Menon M., Srivastava D., *J.Mater.Res*, Vol 13, 2357 (1998).
- [63] Wang S., Joselevich E., Woolley A., Cheng Ch., Lieber Ch., *Nature*, **394**, 52 (1998).
- [64] Collins P.G., Zettl A., Bando H., Tess A., Smalley R.E. *Science*, **278**, 100, (1997)
- [65] Chico L., et.al. *Phys.Rev.Lett.*, **76**, 971, (1996).
- [66] Hamada N., *Mater Sci.Eng.*, **B19**, 181, (1993)
- [67] Avouris P., Collins P., Arnold M., *Science* Vol 292, issue 5517 (2001).
- [68] Knon Y.K., Tomanek D., Iijama S., *Phys.Rev.Lett*, **82**, 1470 (1999).
- [69] Kasumov A.Yu., Deblock R., Kociak M., Reulet B., Bouchiat H., Khodos I.I., Gorbatov Yu.B., Volkov V.T., Journet C., Burghard M., *Science*, **284**, 1508 (1999).
- [70] Rinzler A.G., Hofner J.H., Nikolov P., Lou L., Kim J.G., Tomanek D., Nordlander P., Colbert D.T., Smalley R.E., *Science*, **269**, 1550 (1995).
- [71] DeHeer W.A., Chatelain A., Ugarte D., *Science.*, **269**, 1550, (1995)
- [72] Collins P.G., Zettl A., *Appl.Phys.Lett.*, **69**, 1969, (1996).
- [73] Bonnardt J.M., Salvetat J.P., Stoeckli T., Dettner W.A., Porro L., Chatelain A., *Appl.Phys.Lett.* **73**, 918, (1998)
- [74] Saito Y., Uemura S., *Carbon.*, **38**, 169, (2000).
- [75] Wang Q.H., Corrigan T.D., Dai J.H., Chang R.P.H., Krauss A.R., *Appl.Phys.Lett.* **70**, 3308 (1997).
- [76] Dean K.A., Chalamala B.R., *Appl.Phys.Lett.*, **76**, 375 (2000).
- [77] Schmid H., Fink H.W., *Appl.Phys Lett*, **70**, 2679 (1997).
- [78] Wang Q.H., Setlur A.A., Lauerkoas J.M., Dai J.Y., Seelig E.W., Chang R.P.H., *Appl Phys.Lett.*, **72**, 2912 (1998).
- [79] Choi W.B., Chung D.S., Kang J.H., Kim J.Y., Jim Y.W., Han I.T., Lu Y.H., Jung J.E., Lee N.S., Park G.S., Kim J.M., *Appl.Phys.Lett.*, **75**, 3129, (1999).
- [80] Kim J.M., Lee N.S., Choi W.B., Jung J.E., Han I.T., Jung D.S., Park S.H., Hong S.S., Kim M.H., *14th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Mater*, Kirchberg, Austria, Marck 2000.
- [81] Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K., *Jpn.J.Appl.Phys.*, **37**, L346 (1998).
- [82] Murakami M., Hirakawa M., Tamaka C., Yamakawa M., *Appl. Phys.Lett.*, **76**, 1776, (2000).
- [83] Dillon A. Z., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Meben M.J., *Nature*,

- 386**, 377 (1997).
- [84] Ye Y., et.al. *Appl.Phys.Lett.* **74**, 2307 (1999).
- [85] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L., *Science*, **285**, 91 (1999).
- [86] Lee S.M., park K.S., Choi Y.Ch., Park Y.S., Bok J.M., Bar D.J., Nahm K.S., Choi Y.G., Yu S.Ch., Kim N., Frauenheim T., Lee Y.H., *Synth.Met.*, **13**, 209, (2000).
- [87] Frackowick E., Gautier S., Gaucher H., Bonnamy S., Beguin F., *Carbon*, **37**, 61, (1999).
- [88] Gao B., Kleinhammes A., Tang X.P., Bower C., Fleming L., Wu Y., Zhou O., *Chem.Phys.Lett.* **37**, 153, (1999).
- [89] Iijima S., Ichihashi T., *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [90] Huber J.G., Romero J.V., Spivey J.D., Luengo C.A., *Química Nova*, **24**, 898 (2001).
- [91] Romero J.V., Huber J.G., Luengo C.A., *Química Nova*, **25**, 59, 2002.
- [92] Corio P., et. al., *Chem Phys. Lett.*, **350**, 373, (2001).
- [93] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., “*Physical Properties of Carbon Nanotubes*”, Imperial College Press, London, (1998).
- [94] Sugano M., Kasuya A., Tohji K., Saito Y., Nishima Y., *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 575 (1998).
- [95] Alvarez L., Righi A., Guillard T., Rols S., Anglaret E., Laplaze D., Sauvajol J.L., *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 186 (2000).
- [96] Takizawa M., Bandow S., Yudasaka M., Ando Y., Shimoyama H., Iijima S., *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 351 (2000).
- [97] Kürti J., Kuzmany H., Burger B., Hulman M., Winter J., Kresse G., *Synt. Met.*, **103**, 2508 (1999).
- [98] Rao A. M., Richter E., Bandow S., Chase B., Eklund P.C., Williams K.A., Fang S., Subbaswamy K.R., Menon M., Thess A., Smalley R.E., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Science*, **275**, 187 (1997).
- [99] Pimenta M., Marucci A., Brown S.D.M., Matthews M.J., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S, *J. Mater. Res.*, **13**, 2396 (1998).
- [100] Pimenta M., Marucci A., Empedocles S., Bawendi M., Hanlon E.B., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S, *Phys. Rev. B*, **58**, R16016 (1998).
- [101] Wildöer J.W.G., Venema L.C., Rinzler A. G., Smalley R.E., Dekker C., *Nature* (London), **391**, 59 (1998).
- [102] Richter E., Subbaswamy K.R., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2738 (1997).

- [103] White C.T., Todorov T.N., *Nature* (London), **393**, 240 (1998).
- [104] Charlier J.C., Lambin Ph., *Phys. Rev. B*, **57**, R15037 (1998).
- [105] Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A. M., Grigorian L., Richter E., Eklund P.C., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779 (1998).
- [106] Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.F., Green M.L.H., *Nature*, **372**, 159 (1994).
- [107] Chen Y.K., Green M.L.H., Tsang S.C., *Chem. Commun.*, 2489 (1996).
- [108] Ajayan P.M., Iijima S., *Nature*, **361**, 333 (1993).
- [109] Tsang S.C., Harris P.J.F., Green M.L.H., *Nature*, **362**, 520 (1993).
- [110] Dujardin E., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigaki K., *Science* **265**, 1850 (1994).
- [111] Ugarte D., Chatelain A., deHeer W.A., *Science*, **274**, 1897 (1996).
- [112] Guerret-Pircourt C., Bouar Y.L., Loiseau A., Dascard H., *Nature* (London), **372**, 159 (1994).
- [113] Ruaff R.S., Lorents D.C., Chan B., Malhotra R., Subramoney S., *Science*, **259**, 346 (1993).
- [114] Blank V.D., Gorlova I.G., Hutchison J.L, Kiselev N.A., Ormont A.B., Polyakov E.V., Sloan J., Zakharov D.N., Zybtssev S.G., *Carbon* **38**, 1217 (2000).
- [115] Yartc D., *Nature* (London) **359**, 707 (1992).
- [116] Wiathers L.S., Basset W.A., *Phys.Chem.Minerals*. **15**, 105 (1987).
- [117] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov T.Y., Titov V.M., *Chem.Phys.Lett.*, **222**, 343 (1994).
- [118] Hatta N., Murata K., *Chem.Phys.Lett.*, **217**, 398 (1994).
- [119] Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M., Ohkohchi M., Ando Y., Kasuya A., Nishira Y., *Chem.Phys.Lett.*, **209**, 72 (1994).

Capítulo 5

Conclusões e Trabalho Futuro

5.1 Conclusões

- As modificações realizadas no Forarco II incluindo sua automação, permitem produzir fulerenos C_{60} e C_{70} em quantidades macroscópicas. A flexibilidade operacional permite reconverter o Forarco II modificado em sua forma original rapidamente e sem dificuldades.
- O separador de fulerenos em fase vapor permite separar a mistura de C_{60} e C_{70} , através de sua sublimação e posterior condensação na superfície interna do tubo de quartzo utilizado. Nas regiões de condensação, os fulerenos formam filmes com diferentes colorações dependendo da espessura do filme e do tipo de fulereno depositado (C_{60} ou C_{70}). Em todos os casos, a concentração de C_{60} é maior do que C_{70} . Dependendo da temperatura de sublimação e da região de condensação, a concentração de C_{70} pode ser tão pequena que age como impureza em relação ao C_{60} . Os filmes são constituídos por grãos, cujo tamanho depende da espessura dos filmes. Os grãos apresentam uma estrutura cristalina do tipo *fcc* com parâmetro de rede que varia com a temperatura de condensação.
- O Forarco II, em sua versão modificada, permite implementar a rotina experimental de síntese de fulerenos endoédricos. Entretanto, sua caracterização não foi concluída. A extração e ou separação de fulerenos endoédricos em quantidades macroscópicas, permitirá completar sua caracterização.

- O equipamento tipo tocha de plasma foi concluído e apresenta um funcionamento aproximadamente uniforme e estável. Ele pode ser utilizado para realizar tratamentos térmicos sobre partículas sólidas. A modificação da estrutura das partículas depende fortemente do tamanho das partículas, do tempo de residência no arco e da potência elétrica da tocha. Em particular, a fuligem residual do processo de separação térmica de fulerenos, foi tratada térmicamente no equipamento tipo tocha de plasma. Após o tratamento, ela apresenta uma potencial aplicação comercial similar aos materiais carbonosos ativados, devido à sua elevada área superficial específica (da ordem de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Os nanotubos de carbono foram obtidos no Forarco II modificado em suas diversas formas, tais como: feixes (*bundles*) de NCPSs, NCPMs e NCPMs encapsulando partículas do catalisador utilizado durante sua síntese.
- A caracterização por espectroscopia Raman dos NCPSs (em forma de feixes) indica uma correlação entre seus diâmetros médios e o tipo de catalisador utilizado para sua síntese. Assim, para as condições típicas de síntese, tais como corrente elétrica DC de 100 -120 A, pressão parcial de hélio de 400 Torr, distância entre os extremos dos eletrodos de aproximadamente 2 mm, entre outras, resulta que o diâmetro médio dos NCPSs apresentam a seguinte relação: $d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe/Co}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni/Fe}) > d_{\text{médio}}(\text{Ni /Co})$. Os resultados também mostram uma clara dependência entre os perfis de excitação Raman dos modos tangenciais e radiais, e a distribuição dos diâmetros dos nanotubos. Atualmente esta dependência constitui uma base para a determinação das distribuições dos diâmetros dos NCPSs.
- O Forarco III também permite produzir alternativamente fulerenos e nanotubos de carbono com características similares à aqueles obtidos no Forarco II (resultados não mostrados no presente trabalho).

5.2 Trabalho Futuro

- Aprimorar o processo de separação de fulerenos de maneira mais discriminada para obter maiores teores de C_{60} e C_{70} . Espera-se usar a segunda zona de aquecimento do equipamento para separar entre si as regiões de condensação, pois atualmente as regiões de condensação se superpõem.

- Melhorar o rendimento de síntese de fulerenos endoédricos e implementar a técnica de separação em fase vapor. Esta etapa permitirá aprofundar e completar sua caracterização.
- Implementar uma técnica de dopagem de fulerenos com terras raras para obter fulerenos intercalados e estudar suas propriedades magnéticas.
- Implementar uma técnica de extração e purificação de NCPSs para aprimorar sua caracterização.
- Estudar a influencia do catalisador e das condições experimentais sobre as propriedades dos NCPMs.
- Adaptar a configuração do equipamento tipo tocha de plasma, com o objetivo de aumentar o rendimento do processo de obtenção de fulerenos e nanotubos de carbono,.