

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”**

Dissertação de Mestrado

**Aperfeiçoamentos na Obtenção de Nanotubos de Carbono com
Paredes Simples (NTCPS) e possíveis Aplicações na Estocagem
de Energia**

Luís Fernando Maestro

Orientador: Carlos Alberto Luengo

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Rettori

Prof. Dr. Marcelo Hawrylak Herbst

**Campinas
Março/2005**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M268a	<p style="text-align: center;">Maestro, Luís Fernando</p> <p>Aperfeiçoamentos na obtenção de nanotubos de carbono com paredes simples (NTCPS) e possíveis aplicações na estocagem de energia / Luís Fernando Maestro. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Carlos Alberto Luengo.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Nanotubos de carbono. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	---

- Palavra-chave em inglês (Keywords):

1. Carbon nanotubes

- Área de concentração: Física da Matéria Condensada

- Titulação: Mestre em Física

- Banca examinadora:

Prof. Carlos Alberto Luengo

Prof. Carlos Rettori

Prof. Marcelo Hawrylak Herbst

- Data da defesa: 17.03.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE LUÍS FERNANDO MAESTRO – RA 981591, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17/03/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo (Orientador do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo Hawrylak Herbst – IF/UFRJ

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Luengo, pela orientação e incentivos durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do Grupo de Combustíveis Alternativos do IFGW, pela acolhida e apoio para a execução do presente trabalho.

Ao pessoal da Oficina Mecânica Central do IFGW, da Vidraria, da Oficina de Vácuo e da Oficina Eletrônica do IFGW, e em especial ao Renato que contribuíram e muito sempre com serviços de alta qualidade.

Ao Herculano e Ali Garcia pelos espectros Raman.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

Desde a sua descoberta em 1991, os Nanotubos de Carbono (NTC) têm atraído muito a atenção da comunidade científica, devido as suas propriedades. Neste trabalho é apresentada uma breve revisão das pesquisas em NTC e algumas definições básicas relevantes para a sua estrutura e propriedades. Em vista da utilização deste material em uma futura aplicação e devido ao interesse do grupo na área de energia, é apresentado o estado da arte do armazenamento de Hidrogênio e, em particular, no armazenamento em sólidos de grande área superficial, classe a qual os NTC pertencem. Apresentam-se as modificações realizadas em um Reator de Arco Elétrico (Forar II) para se realizar a Síntese de NTC, são relatadas as experiências e a caracterização das amostras obtidas utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman.

Palavras Chaves: Nanotubos de Carbono.

Abstract

Since their discovery in 1991 Carbon Nanotubes (CNT) have received increasing attention by the scientific community due to their properties. Here is presented a brief review of ongoing CNT research, and basic definitions useful to understand their structure and significant properties. Because of future applications in the energy area, are presented developments in Hydrogen storage, more specifically its adsorption in solids with large internal surface areas, a characteristic of CNT materials. Modifications of the existing FORAR II to obtain CNT by the electric arc method are presented, and a description of the routines employed to obtain CNT. The characterization of catalysts and CNT by Scanning Electron Microscopy and Raman Spectroscopy are presented and discussed.

Key Words: Carbon Nanotubes.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Índice	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 – Objetivos.....	2
1.2 – Estruturação do Trabalho	2
Capítulo 2	3
Nanotubos de Carbono	3
2.1 – O Elemento Carbono	3
2.1.1 – Formas do Carbono	5
2.1.2 – Estrutura Atômica.....	6
2.2 – Estrutura dos Nanotubos de Carbono	7
2.3 – Métodos de Síntese.....	12
2.3.1 – Método do Arco.....	12
2.3.2 – Ablação a Laser	13
2.3.3 – Deposição Química por Vapor	14
2.4 – Mecanismos de Crescimento	16
2.5 – Purificação de NTC	18
2.6 – Aplicações e Propriedades.....	20
2.7 – Armazenamento de Hidrogênio.....	21

2.7.1 – Tipos de Armazenamento de Hidrogênio	22
2.7.2 – Armazenamento Convencional de Hidrogênio.....	22
2.7.3 – Adsorção de Hidrogênio em Sólidos	23
2.7.3.1 – Metais Híbridos	24
2.7.3.2 – Materiais de Grande Área Superficial	25
Capítulo 3	31
Síntese de Nanotubos no GCA	31
3.1 – Síntese de Catalisadores	31
3.1.1 – Preparação dos Catalisadores Intermetálicos	34
3.2 – Modificações do Forar II	35
3.3 – Procedimentos para obter NTC	37
3.4 – Parâmetros do Processo de Síntese.....	41
Capítulo 4	44
Caracterização dos Nanotubos Obtidos no GCA	44
4.1 – Microscopia Eletrônica.....	44
4.2 – Espectroscopia Raman.....	46
4.2.1 – Modos Radiais de Respiração	48
4.2.2 – Modos Tangenciais.....	49
4.2.3 – NTPM	50
4.2.4 – Espectros do Material Sintetizado	51
Capítulo 5	53
Conclusões e Trabalhos Futuros.....	53
5.1 – Conclusões.....	53
5.2 – Trabalhos Futuros	54
Referências Bibliográficas.....	55

Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama indicando a evolução do desenvolvimento de materiais carbonosos [1].	4
Figura 2.2: (a) Estrutura do Diamante; (b) Estrutura do Grafite; (c) Estrutura do C ₆₀	5
Figura 2.3: Diagrama de Fases do Carbono.	5
Figura 2.4: Níveis de Energia do Estado Fundamental do Carbono.	6
Figura 2.5: Hibridizações do Carbono. Os lobos não hachurados representam ligações fortes, enquanto os hachurados representam ligações fracas [2].....	7
Figura 2.6: Nanotubos de Carbono observados por Iijima.....	8
Figura 2.7: Classificação das Fibras de Carbono em função de seus diâmetros.	9
Figura 2.8: Estruturas dos NTPS: (a) NTPS <i>armchair</i> , (b) NTPS <i>zigzag</i> e (c) NTPS <i>chiral</i> [2].....	10
Figura 2.9: Rede <i>honeycomb</i> desenrolada de um NTPS [14].....	11
Figura 2.10: Diagrama esquemático de um reator a arco Elétrico.	13
Figura 2.11: Diagrama esquemático de um forno de Ablação a Laser.....	14
Figura 2.12: Diagrama esquemático de um reator <i>CVD</i>	15
Figura 2.13: Processo de absorção de C ₂ através de defeitos pentagonais.....	17
Figura 2.14: Mecanismo de Crescimento de NTC com sua borda aberta pela absorção de C ₂ e C ₃	18
Figura 2.15: Mapa parcial dos NTPS metálicos e semicondutores.	21
Figura 2.16: Adsorção de Hidrogênio em Nanotubos. a) Adsorção no exterior com cobertura H/C de 1; b) Adsorção no interior com cobertura de 1; c) Adsorção no interior com cobertura de 1,2; d) Adsorção no interior com cobertura de 2,4.	27
Figura 2.17: Quantia de Hidrogênio adsorvida em NTC assumindo a condensação do Hidrogênio. a) Monocamada adsorvida na superfície de NTC como função do	

número de camadas (linha cheia, eixo: esquerda e inferior); b) Hidrogênio condensado na cavidade de NTC como função do diâmetro (linha tracejada, eixo: esquerda e superior).....	28
Figura 3.1: Desenho das modificações realizadas no Forar I para a síntese de NTC.....	32
Figura 3.2: Desenho original do Forar I [63].	33
Figura 3.3: Difratoograma do composto intermetálico Zr_2Ni	36
Figura 3.4: Difratoograma do composto intermetálico $ZrCo_2$	36
Figura 3.5: Desenho do Forar II modificado.....	38
Figura 3.6: Vista geral do Forar II com o sistema mecânico de avanço do cátodo acoplado.....	39
Figura 3.7: Tensão do Arco durante a síntese de Nanotubos de Carbono, onde o eixo em 31,5 V significa a diferença de potencial estabelecida.	41
Figura 3.8: Representação do processo de síntese de NTC. (1) cátodo de Grafite; (2) depósito duro formado no extremo do cátodo; (3) colar formado em volta do depósito; (4) Arco elétrico; (5) vareta de grafite consumida; (6) mistura catalítica no furo central do ânodo; (7) fuligem condensada na base do coletor; (8) camada constituída de fibras e partículas condensadas nas paredes do reator; (9) fibras geradas durante a síntese.	42
Figura 4.1: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador $ZrCo_2$	45
Figura 4.2: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador $ZrCo_2$	45
Figura 4.3: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador $CeNi_2$	46
Figura 4.4: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador $CeNi_2$	46
Figura 4.5: <i>DOS</i> para um NTPS (a) armchair (10,10), (b) <i>chiral</i> (11,9) e (c) (22,0) obtido com o modelo <i>tight binding</i> . (d) Mostra as energias de transições eletrônicas E_{ii} para todos NTPS (n,m) com diâmetros de 0,4 e 3,0 nm.....	48
Figura 4.6: Esquema mostrando as vibrações para o modo <i>RBM</i>	49
Figura 4.7: Esquema mostrando as vibrações para os modos da banda G.	50
Figura 4.8: Espectro Raman típico de NTPS.....	51
Figura 4.9: Espectro Raman do modo radial.....	52
Figura 4.10: Espectro Raman do modo tangencial.....	52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Características de sistemas de armazenamento de Hidrogênio em tanque pressurizado e criogênico [38].	23
Tabela 2.2: Características de sistemas de armazenamento com Metais Híbridos [38].	25
Tabela 2.3: Área superficial específica de NTC como uma função do número de camadas. N_{tot} é o número total de átomos; N_{surf} é o número de átomos da superfície; Surf [%] é a porcentagem de átomos na superfície; S_1 é a área superficial específica externa e S_2 a total.	26
Tabela 2.4: Capacidade de Armazenamento de Hidrogênio em estruturas de Carbono [59].	30

Capítulo 1

Introdução

A demanda por energia é crescente em todo o mundo com o passar dos anos, e é um problema socioeconômico que afeta a todos.

A necessidade de tornar viável a utilização de novas fontes de energia renováveis e que sejam baratas, seguras e razoavelmente limpas é de extrema importância para o desenvolvimento mundial. Neste contexto o Hidrogênio aparece como uma boa alternativa, como um combustível sintético, pois é leve, altamente abundante e não poluente, mas o seu armazenamento permanece como um grande problema a ser resolvido.

Uma possibilidade para resolver este problema é a utilização de sólidos com grande área superficial para realizar o armazenamento do Hidrogênio e os Nanotubos de Carbono surgem como um candidato para esta finalidade.

Os Nanotubos de Carbono, desde sua descoberta, tem atraído grande interesse, tanto do ponto de vista da pesquisa básica como da pesquisa aplicada.

Mas para as aplicações práticas se tornarem possíveis ainda é necessário realizar primeiramente um grande esforço na etapa de síntese e no entendimento dos mecanismos de crescimento, já que esta questão ainda não está clara, pois, para a fabricação de qualquer dispositivo é essencial possuir o controle dos parâmetros do tubo (como o diâmetro, por exemplo).

A etapa de Purificação dos Nanotubos de Carbono é de grande importância, pois, em muitos casos o material sintetizado possui, além dos Nanotubos, carbono amorfo, partículas metálicas dos catalisadores, e outras formas de Carbono, que afetam as propriedades dos mesmos.

E por fim, ainda é necessário desenvolver técnicas eficazes de (nano)manipulação e (nano)soldagem destes materiais.

1.1 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Melhorar e modificar a estrutura mecânica do Reator a Arco (Forar II) existente no GCA para realizar a síntese de Nanotubos de Carbono.
- Automatizar o Forar II para aumentar a estabilidade das condições do Plasma, e obter maior homogeneidade nas amostras.
- Sintetizar Nanotubos de Carbono e realizar suas análises através de Microscopia Eletrônica e Espectroscopia Raman.

1.2 – Estruturação do Trabalho

Este trabalho está subdividido da seguinte maneira:

- No Capítulo 2 é feita uma revisão dos principais métodos de síntese de Nanotubos de Carbono (Método do Arco, CVD e Ablação à Laser), uma discussão sobre os mecanismos de crescimento dos mesmos e dos métodos de Purificação. E é realizada uma abordagem do estágio atual das pesquisas em armazenamento de Energia em Nanotubos de Carbono, mais precisamente, neste caso, o armazenamento de Hidrogênio.
- No capítulo 3 são apresentadas as modificações realizadas no Forar II e a metodologia utilizada para se realizar a síntese.
- No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e por fim uma discussão sobre os mesmos.
- E no Capítulo 5 é feita a conclusão dos resultados obtidos até o momento e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

2.1 – O Elemento Carbono

O Carbono (termo que vem do Latin *carbo*: carvão vegetal) é um elemento de descoberta pré-histórica, embora só tenha sido reconhecido realmente como um elemento químico muito tempo depois, e está amplamente distribuído na natureza. Por vários milênios materiais carbonosos têm suportado as atividades da humanidade, desde a era primitiva onde o carvão vegetal, obtido a partir da madeira, era o elemento bruto, por exemplo, dos artistas da época, para expressão e comunicação como os murais sobre as paredes das cavernas. Posteriormente o carvão vegetal passou também a ser um dos ingredientes da pólvora, que era utilizada tanto para a pirotecnia quanto para os canhões. O termo grafite vem do grego *graph(ein)* cujo significado é escrita e desenho, já que este material teve um uso muito difundido como pontas para escrita durante séculos.

Mas com o progresso da civilização, a diversificação do uso de materiais carbonosos cresceu, e talvez o mais significativo de todos os desenvolvimentos se deu no final do Século XIX com a produção de grafite sintético, para ser comercializado como eletrodos de fornos elétricos [1]. A Figura 2.1 ilustra o progresso no desenvolvimento desses materiais.

Tal desenvolvimento é resultado de um esforço na direção de atender as necessidades e exigências ditadas pelos avanços tecnológicos. Hoje, as propriedades obtidas (densidade, resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, biocompatibilidade, entre outras) têm possibilitado aplicações em diversas áreas como:

aeroespacial, nuclear, médica, artigos esportivos, química, siderúrgica, mecânica, etc., e com o desenvolvimento da Nanotecnologia os materiais carbonosos em nanoescala possuem um grande potencial, devido as suas propriedades, de colocar-se em um papel central nesta nova revolução tecnológica.

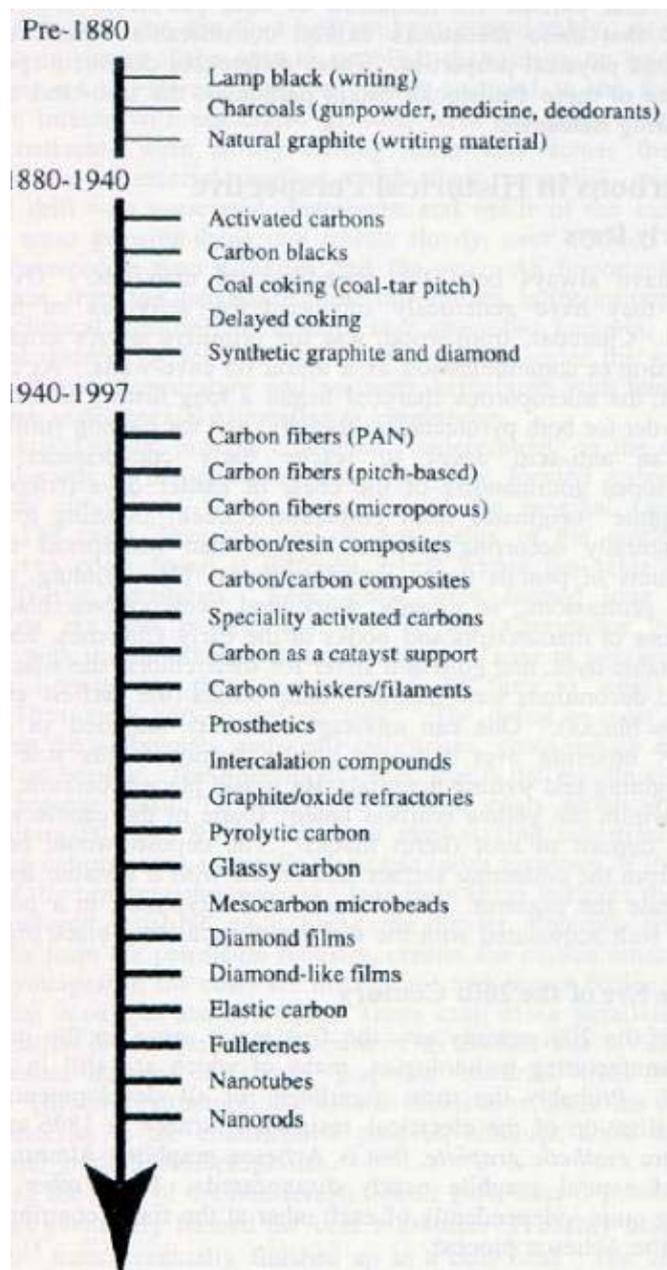


Figura 2.1: Diagrama indicando a evolução do desenvolvimento de materiais carbonosos [1].

2.1.1 – Formas do Carbono

O Carbono exibe uma variedade de formas estáveis [2], atualmente são conhecidas cinco formas alotrópicas do Carbono, que são: Amorfo, Diamante, Grafite, Fulereo e *Nanofoam* (descoberto recentemente) [3], a Figura 2.2 ilustra a estrutura de algumas das formas de Carbono conhecidas. Porém uma grande parte do diagrama de fases do Carbono (Figura 2.3) permanece ainda inexplorada, de tal forma que, ainda existe a possibilidade de novas descobertas de formas de Carbono [4].

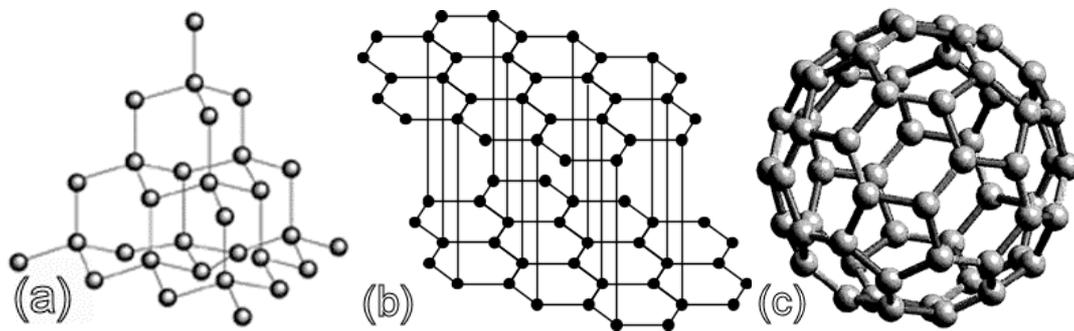


Figura 2.2: (a) Estrutura do Diamante; (b) Estrutura do Grafite; (c) Estrutura do C₆₀.

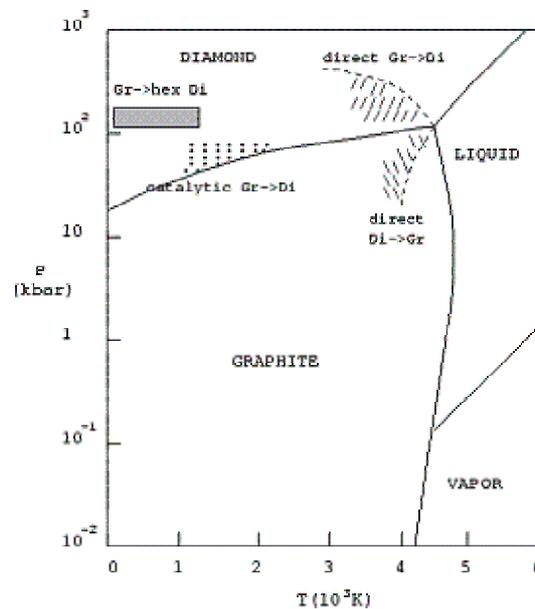


Figura 2.3: Diagrama de Fases do Carbono.

Esta nova alotropia, *Nanofoam*, consiste em *clusters* de aproximadamente seis nanômetros e cerca de 4000 átomos. E tem como características ser extremamente leves (poucas vezes a mais do que a densidade do ar), é um pobre condutor elétrico e apresenta a inusitada característica de ser atraído por ímãs, e abaixo de -183°C o próprio pode ser magnético (sendo esta propriedade única entre todas as alotropias atualmente conhecidas do Carbono) [5].

2.1.2 – Estrutura Atômica

O elemento Carbono ocupa o sexto lugar na tabela periódica, sendo que 98,9% estão representados na forma do isótopo C^{12} , com 1,1% do isótopo C^{13} e traços do isótopo radioativo C^{14} . Em seu estado fundamental a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$ e está apresentada na Figura 2.4.

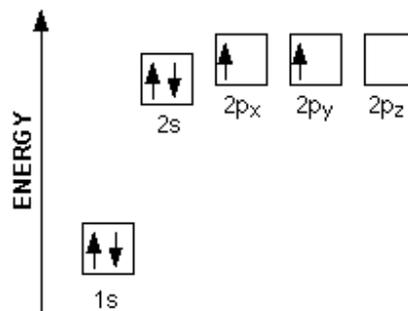


Figura 2.4: Níveis de Energia do Estado Fundamental do Carbono.

Os materiais, *clusters* e moléculas de Carbono são únicos em diversas formas, uma destas distinções se refere às muitas configurações possíveis dos estados eletrônicos de um átomo de Carbono, de fato, ele exhibe possibilidades de ligação consigo mesmo em um grau único [6].

Os modos nos quais as ligações Carbono-Carbono podem ocorrer para formar estrutura cristalina e molecular é notável, especialmente em comparação com os demais elementos da tabela periódica. Ao se ligar, sofre o fenômeno denominado de Hibridização que consiste fundamentalmente da passagem de um elétron da camada $2s$ para o orbital $2p_z$ que está vazio, isso pode ocorrer de três formas distintas, no caso do Carbono, dando origem aos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp [7]. A Figura 2.5 ilustra as ligações híbridas.

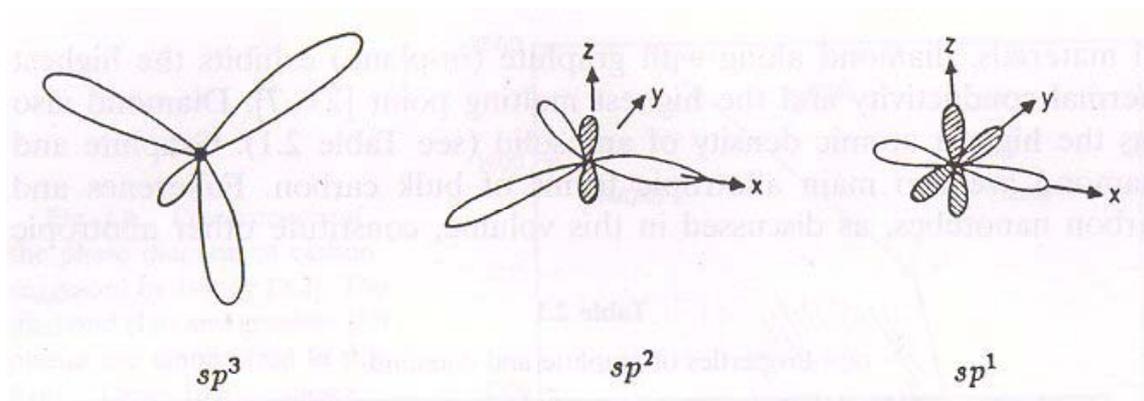


Figura 2.5: Hibridizações do Carbono. Os lobos não hachurados representam ligações fortes, enquanto os hachurados representam ligações fracas [2].

2.2 – Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Filamentos de Carbono de diâmetros muito pequenos (< 10 nm) foram preparados nas décadas de 1970 e 1980 pela decomposição de hidrocarbonetos em altas temperaturas na presença de catalisadores de metais de transição com diâmetros de partículas < 10 nm [8]. Entretanto nenhum estudo sistemático destes filamentos extremamente finos foi publicado nos anos que se seguiram, até a observação dos Nanotubos de Carbono (NTC) em 1991, por Iijima [9], no Laboratório da NEC, utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta-Resolução.

De fato, a história dos NTC é extremamente próxima ao desenvolvimento da produção de Fullerenos [10], e foi através de um reator de Arco Elétrico, utilizado para a síntese de Fullerenos, onde um eletrodo de grafite é evaporado, que Iijima encontrou Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTPM), conforme ilustrado na Figura 2.6, num depósito que é formado no cátodo do equipamento, e partir daí muitos cientistas no mundo todo começaram a trabalhar neste campo, estimulados pelas peculiares propriedades previstas para este material.

E, em menos de dois anos depois da descoberta do NTPM, foi publicada a descoberta dos Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTPS), por Iijima, nos Laboratórios da NEC, e por Bethune, nos Laboratórios da IBM [11,12].

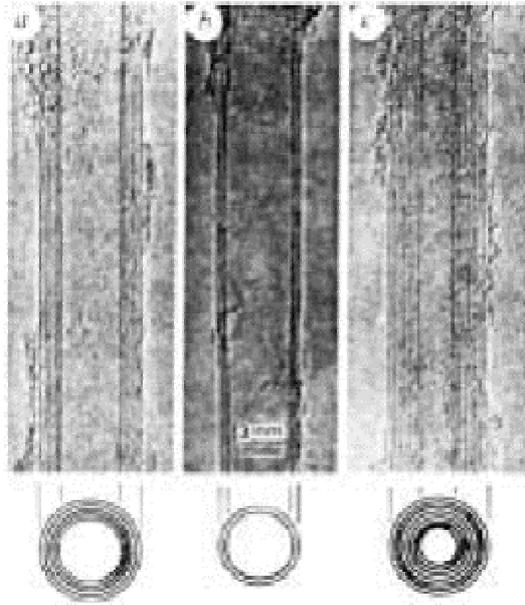


Figura 2.6: Nanotubos de Carbono observados por Iijima.

Os NTC se dividem em dois tipos:

- Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTPS).
- Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTPM).

O NTPS é basicamente um cilindro de átomos de carbono arranjados sobre uma rede *honeycomb*, como em uma única camada de grafite e com quase o mesmo espaçamento Carbono-Carbono (1,421 Å no grafite e ~1,44 Å no NTC) e diâmetro que varia de 0,7 nm a 10 nm [7]. Os NTPM podem ser considerados como uma coleção de NTPS concêntricos de diferentes diâmetros. Os NTPS podem ser considerados como estruturas unidimensionais, pois, a razão entre o seu comprimento e seu diâmetro, *aspect ratio*, pode ser tão grande quanto 10^4 - 10^5 .

Na Figura 2.7 é mostrado como as Fibras de Carbono se classificam em função dos seus diâmetros.

Fazendo-se uma análise de um NTPS pode-se separá-lo em duas regiões. Uma sendo a parede do tubo e outra a “capa” que fecha o tubo em suas extremidades. Esta última é similar ou derivada de Fullerenos menores, tais como C_{60} .

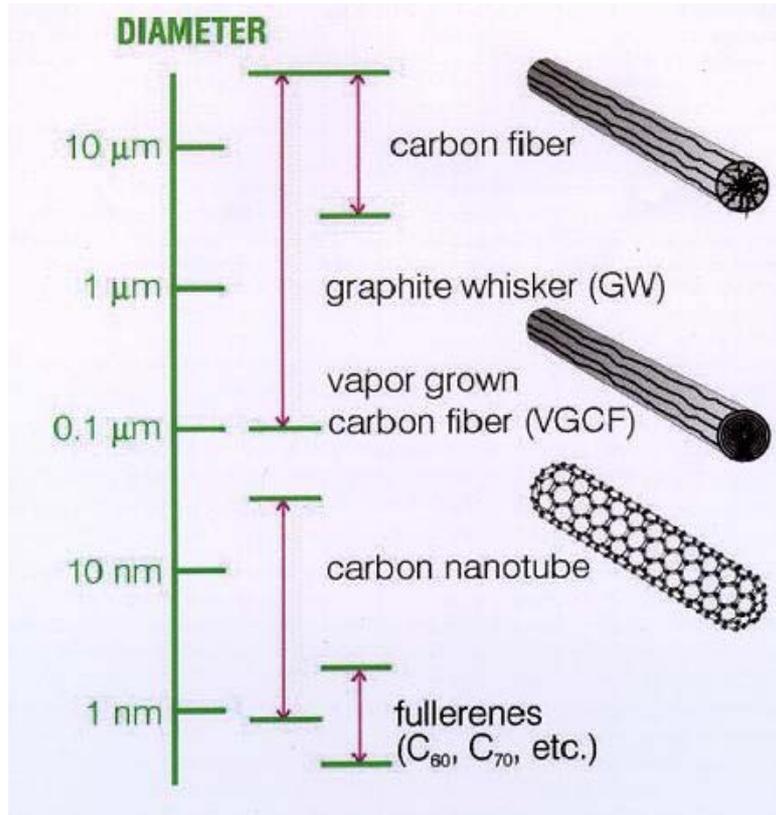


Figura 2.7: Classificação das Fibras de Carbono em função de seus diâmetros.

Um fato importante sobre a estrutura do NTPS é a orientação dos hexágonos da rede *honeycomb* de grafite em relação ao eixo do tubo, esta classificação relativa à simetria do NTPS diz respeito se ele é *achiral* ou *chiral*. Um NTPS é *achiral* quando sua imagem no espelho é idêntica a original, e existem dois casos em que isto ocorre, como é mostrado na Figura 2.8(a,b), que são os *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Já o NTPS *chiral* a imagem no espelho não pode ser superposta a original, como pode ser observado na Figura 2.8(c).

A circunferência de qualquer Nanotubo pode ser expressa em termos do vetor *chiral* C_h [13]:

$$C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.1)$$

Este vetor conecta 2 sítios cristalograficamente equivalentes de uma camada de grafene 2D, conforme ilustrado na Figura 2.9 e \hat{a}_1 e \hat{a}_2 são os vetores unitários da rede no

espaço real, os vetores $(n,0)$ ou $(0,m)$ denotam Nanotubos *zigzag* e os vetores (n,n) denotam os Nanotubos *armchair*. E através do módulo do vetor *chiral* C_h pode-se calcular o diâmetro do Nanotubo em função de n e m :

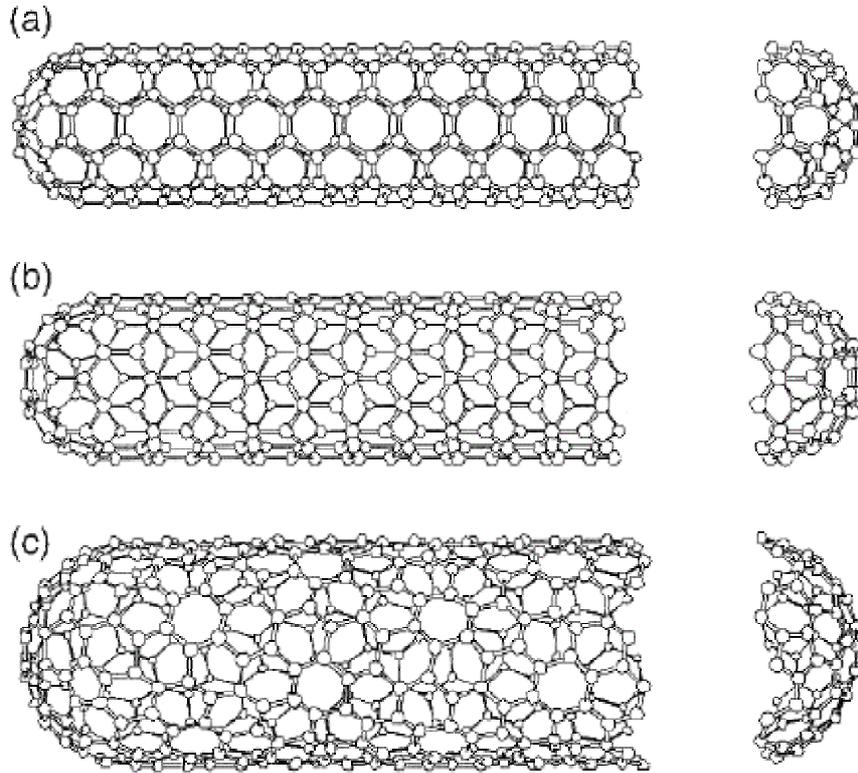


Figura 2.8: Estruturas dos NTPS: (a) NTPS *armchair*, (b) NTPS *zigzag* e (c) NTPS *chiral* [2].

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}{\pi} \quad (2.2)$$

onde: $\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot \hat{\mathbf{a}}_1 = \hat{\mathbf{a}}_2 \cdot \hat{\mathbf{a}}_2 = a^2 \quad \hat{\mathbf{a}}_1 \cdot \hat{\mathbf{a}}_2 = \frac{a^2}{2}$ (2.3)

$$a = 1,44 \cdot \sqrt{3} = 2,49 \text{ \AA} \quad (2.4)$$

O ângulo *chiral* θ é mostrado na Figura 2.9, este ângulo é tomado entre o vetor *chiral* C_h e a direção *zigzag* e, devido à simetria hexagonal da rede *honeycomb* o ângulo

chiral varia no intervalo $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$. Este ângulo é definido tomando-se o produto interno entre \mathbf{C}_h e $\hat{\mathbf{a}}_1$:

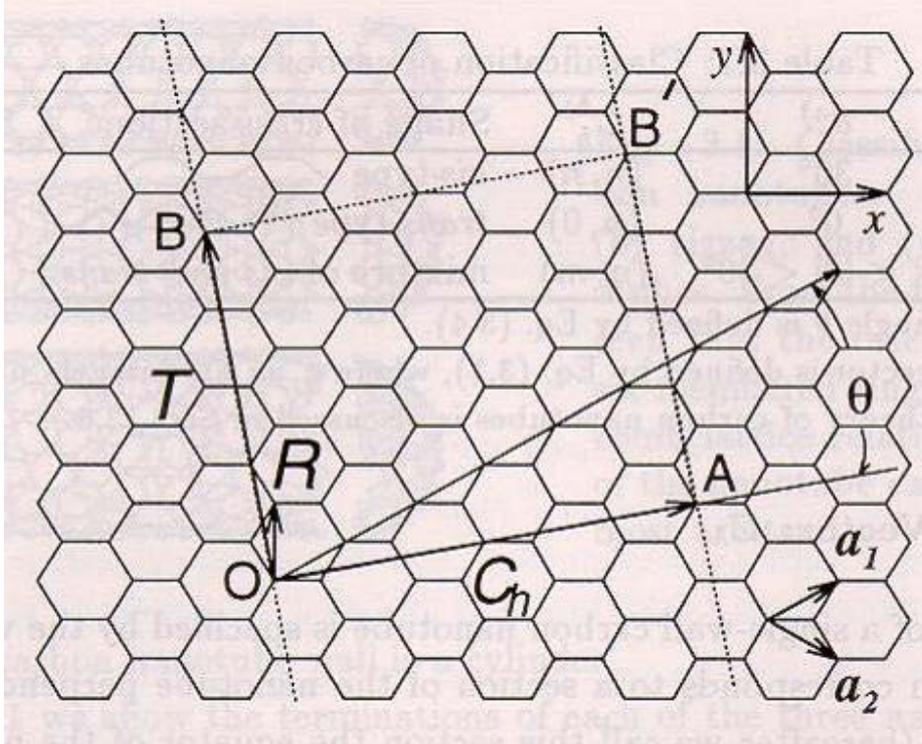


Figura 2.9: Rede *honeycomb* desenrolada de um NTPS [14].

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \hat{\mathbf{a}}_1}{|\mathbf{C}_h| \cdot |\hat{\mathbf{a}}_1|} = \frac{2 \cdot n + m}{2 \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}} \quad (2.5)$$

Em particular os NTPS *zigzag* e *armchair* correspondem a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$, respectivamente.

O vetor de translação \mathbf{T} também é mostrado na Figura 2.9, este vetor, o qual é normal a \mathbf{C}_h , corresponde à intersecção do vetor \mathbf{OB} com o primeiro sítio da rede da camada de grafene 2D.

E a célula unitária do NTPS no espaço real, é o retângulo $OAB'B$ definido pelos vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} .

2.3 – Métodos de Síntese

Os NTC são geralmente produzidos por três técnicas principais: Método do Arco, Ablação à Laser e Deposição Química por Vapor (*CVD*), embora outras alternativas para obter NTC também existam.

Os objetivos procurados na síntese são o de obter uma grande quantidade destas estruturas bem homogênea e pura, ou seja, que tenham distribuição de diâmetros pequena, comprimentos parecidos e que não estejam misturados com outras estruturas de Carbono que não sejam os próprios NTC. Aliado a estas características do material, sempre se procura também desenvolver métodos que sejam mais econômicos e fáceis de reproduzir em escalas maiores, visando a sua efetiva utilização em aplicações práticas. A seguir, é apresentado um resumo das características das três principais técnicas utilizadas atualmente para a síntese de NTC.

2.3.1 – Método do Arco

Este método fornece um modo simples para se gerar altas temperaturas necessário para a sublimação de átomos de Carbono em um plasma. Condições típicas de operação para a síntese de NTC incluem o uso de eletrodos de grafite de 5-20 mm de diâmetro separados por poucos milímetros com uma diferença de potencial de 20-35 V entre os eletrodos e uma corrente contínua de 50-120 A entre os mesmos. O Arco Elétrico é operado tipicamente em uma atmosfera de Hélio cuja pressão varia de 50-500 Torr. Na Figura 2.10 é apresentado um diagrama de um reator a Arco Elétrico.

Com a formação de NTC, o comprimento do eletrodo positivo (ânodo) diminui, e um depósito se forma sobre o eletrodo negativo (cátodo). Para a síntese de NTPM, não existe a necessidade da utilização de catalisadores e os NTPM são encontrados em feixes na região interna do depósito de Carbono. Para se obter NTPS existe a necessidade da utilização de catalisadores que incluem metais de transição tal como Co, Ni, Fe, terras raras como Ce e Y, misturas como Fe/Ni, Co/Ni e Y/Ni e compostos intermetálicos como CeNi₂ e outros [15,16,17].

A obtenção de quantidades da ordem de gramas de NTPS tem sido relatada utilizando-se esta técnica [18]. A maior concentração de NTPS está localizada em torno do cátodo, numa região que é denominada de colar.

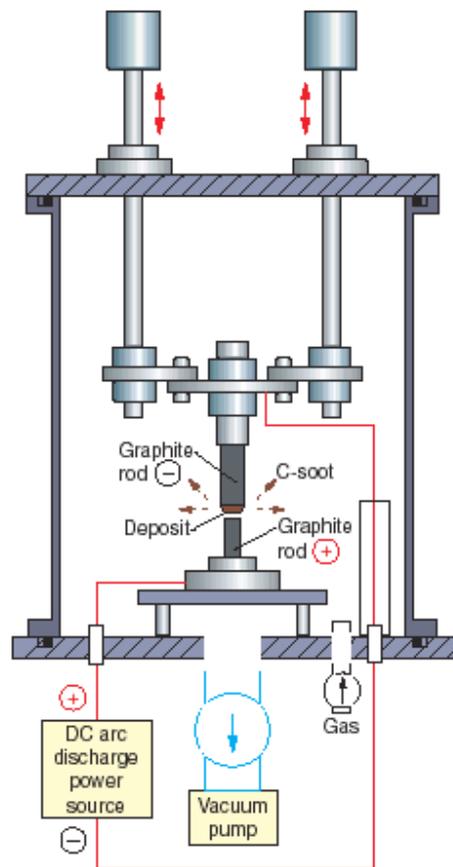


Figura 2.10: Diagrama esquemático de um reator a arco Elétrico.

2.3.2 – Ablação a Laser

Nesta técnica, um feixe de Laser, que pode ser contínuo ou pulsado, é usado para sublimar um alvo de grafite em um forno a 1200 °C. A principal diferença entre o Laser contínuo e pulsado é que o último possui uma intensidade muito maior (100 kW/cm² comparado com os 12 kW/cm² do contínuo). O forno é preenchido com gás Hélio ou Argônio de forma a manter o fluxo com uma pressão constante de 500 Torr. Um vapor muito quente é formado, e posteriormente sofre uma expansão e se resfria rapidamente. Com o resfriamento, pequenas moléculas de Carbono e átomos se condensam rapidamente para formar *clusters* maiores. A Figura 2.11 apresenta um esquema do aparato experimental de um forno para Ablação a Laser.

O material obtido por este método contém NTC e nanopartículas. No caso de se utilizar eletrodos de grafite, se obtém NTPM, mas pode-se obter NTPS se for utilizada uma mistura de grafite com um catalisador (que pode ser Co, Ni, Fe, Y, etc.). Foi relatada alta produção utilizando-se esta técnica com conversão de grafite para NTPS na faixa de 70-90% [19].

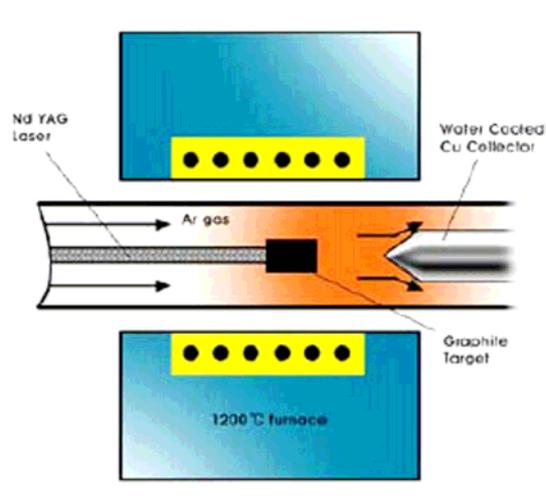


Figura 2.11: Diagrama esquemático de um forno de Ablação a Laser.

Esta técnica oferece várias vantagens, como uma alta qualidade dos NTPS produzidos, controle do diâmetro, investigação da dinâmica do crescimento e a produção de novos materiais [20].

2.3.3 – Deposição Química por Vapor

Neste método a síntese é realizada pela decomposição térmica de um material hidrocarbonoso na presença de um metal catalisador. O processo envolve a passagem de um vapor hidrocarbonoso através de um forno tubular no qual o material catalisador (geralmente Co, Ni ou Fe) está presente em uma temperatura suficientemente alta (600-1200 °C) para decompor o material hidrocarbonoso. Na Figura 2.12 é apresentada uma representação esquemática do processo. Os NTC crescem sobre o catalisador e posteriormente são coletados.

O material hidrocarbonoso pode ser sólido (naftaleno, ferroceno, etc.), gasoso (metano, eteno, etc.) ou líquido (benzeno), sendo que dependendo da fonte utilizada existe

um processo adequado para se obter o vapor e transportá-lo para o forno de reação. O catalisador também pode ser sólido, líquido ou gasoso e pode ser colocado dentro do forno ou ser alimentado de fora do forno.

A síntese por *CVD* consiste essencialmente de duas etapas: a preparação do catalisador e a síntese do NTC. O catalisador pode ser preparado por *sputtering* de um metal de transição sobre um substrato (que pode ser alumina, zeolita) e posterior tratamento para provocar a nucleação das partículas do catalisador, por impregnação a seco, etc. [21].

Há três parâmetros principais para o crescimento de NTC por *CVD* que são: o material hidrocarbonoso, o catalisador e a temperatura de crescimento. Os resultados gerais das experiências mostram que em baixa temperatura (600-900 °C) se obtém NTPM enquanto para altas temperaturas (900-1200 °C) se observa que a reação favorece a obtenção de NTPS [22], isto indica que NTPS tem uma energia maior de formação.

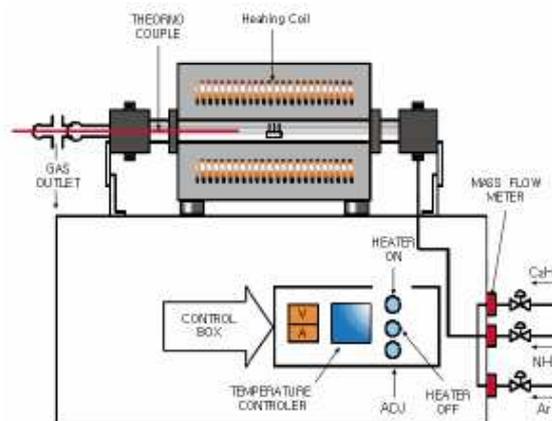


Figura 2.12: Diagrama esquemático de um reator *CVD*.

Comparado com os métodos de Arco Elétrico e de Ablação a Laser, o *CVD* é uma técnica mais simples e econômica para se sintetizar NTC, por utilizar pressão ambiente e temperaturas menores. É mais fácil para *scale-up* e a consequente produção comercial, enquanto nas duas primeiras técnicas citadas há um consumo muito grande de energia, além da necessidade de utilização de Lasers caros no caso da Ablação, o que torna estas técnicas mais custosas.

Entretanto, há um custo a ser pago por isso, que é obter estruturas com uma pobre cristalinidade, o que poderia exigir tratamentos térmicos posteriores para eventuais

correções da estrutura, enquanto no material obtido por Arco Elétrico e Ablação a Laser os defeitos estruturais são menores.

Portanto cada método tem seus méritos e suas limitações. Ainda está longe de se dizer que o progresso nas pesquisas em NTC tem sido construído sob o sucesso na síntese desse material. Mas quando se conseguir obter um controle sobre o crescimento de NTC, a ponto de ser capaz de crescer um nanofio semiconductor ou metálico a partir de qualquer sítio desejado, é provável que muitas novas oportunidades em nanotecnologia se tornem possíveis. Entretanto para se obter sucesso ainda será necessário um grande esforço de pesquisa na área.

2.4 – Mecanismos de Crescimento

Desde que todas as propriedades dos NTC estão diretamente relacionadas à estrutura atômica do tubo, é essencial entender o que controla o seu tamanho, o número de camadas, a helicidade e a estrutura durante a síntese, para que se possam estabelecer os parâmetros macroscópicos para o crescimento de estruturas bem seletivas, as quais possam ser diretamente utilizadas para aplicações. Mas, apesar dos avanços significativos das técnicas de síntese o entendimento teórico do crescimento de NTPS e NTPM não tem acompanhado o mesmo desenvolvimento.

Para se obter NTPS é necessária a utilização de catalisadores, porém para se obter NTPM não o é. Tal fato sugere diferentes mecanismos de crescimento para NTPS e NTPM. Em cada método de síntese a produção de NTPS é provocada pela mistura do catalisador com a grafite, e experimentos mostram que os comprimentos e a distribuição de diâmetros dependem da composição do catalisador, a temperatura do crescimento e vários outros parâmetros. Entretanto a necessidade da utilização de catalisadores para a síntese de NTPS é óbvia apenas na prática, pois, a sua função precisa no processo de crescimento ainda permanece controversa [20,23].

Especula-se também que, devido às condições experimentais para a formação dos NTC variarem significativamente dependendo do método utilizado, mais do que um mecanismo pode ser operativo durante o crescimento do NTC [7]. Entretanto, analisando-se os resultados obtidos a partir do Método do Arco e por Ablação a Laser percebem-se muitas similaridades, o que sugere um único método de crescimento e que tal mecanismo

não deve depender fortemente sobre os detalhes das condições experimentais, mas principalmente sobre a cinética de condensação do Carbono [24].

Uma questão importante é se o NTC permanece com a sua extremidade aberta ou fechada durante o seu crescimento. Assumindo primeiramente que o tubo permanece fechado, o crescimento longitudinal do tubo ocorre pela incorporação contínua de pequenos *clusters* de Carbono (dímeros C_2) [25]. Este processo de absorção de C_2 é assistido pela presença de defeitos pentagonais nas extremidades dos tubos, conforme ilustrado na Figura 2.13. Este modelo explica o crescimento de tubos em temperaturas relativamente baixas (~ 1100 °C). Dentro de tal regime de temperatura, a abordagem de crescimento com o tubo fechado é favorável comparada a um tubo aberto, porque qualquer *dangling bond* que poderia participar no crescimento com o tubo aberto poderia ser instável. Entretanto, muitas observações com respeito à estrutura dos NTC produzido pelo Método do Arco (que atinge temperaturas de 4000 °C) não podem ser explicadas por este modelo, e este falha ao explicar o crescimento de NTPM e como as camadas internas crescem geralmente a diferentes comprimentos comparado com as externas.

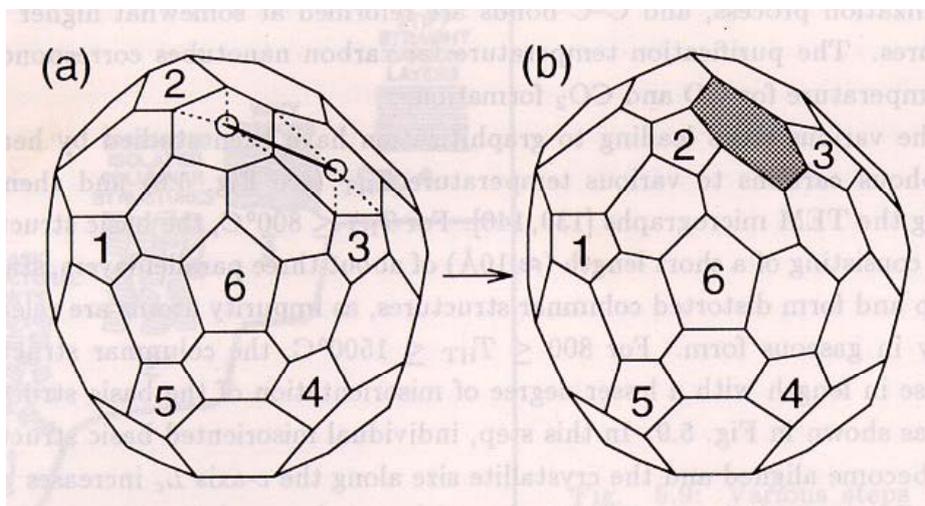


Figura 2.13: Processo de absorção de C_2 através de defeitos pentagonais.

Em uma segunda suposição, os NTC estão abertos durante o processo de crescimento e átomos de Carbono são adicionados em suas extremidades abertas. Esta suposição tem sido proposta para os NTC crescidos pelo Método do Arco [26].

Neste caso, a absorção de um dímero C_2 num sítio *dangling bond* da borda ativa adicionará um hexágono na extremidade aberta, conforme mostra a Figura 2.14, e a adição seqüencial de dímeros C_2 resultará no crescimento contínuo do NTC. Entretanto, em certas bordas há a necessidade da absorção de trímeros C_3 para a formação do hexágono, para evitar a formação de pentágonos que provocam curvaturas positivas e que pode ocasionar o fechamento do tubo e a conseqüente interrupção de seu crescimento, isto pode ocorrer devido a perturbações locais nas condições de seu próprio crescimento ou devido à competição entre diferentes estruturas estáveis. Por outro lado a introdução de heptágonos provoca uma mudança de tamanho e orientação do NTC.

Foi sugerido que o campo elétrico (de $\sim 10^8$ V/m) causa a estabilidade para manter o NTC com sua extremidade aberta durante o crescimento em reatores de Arco Elétrico [27].

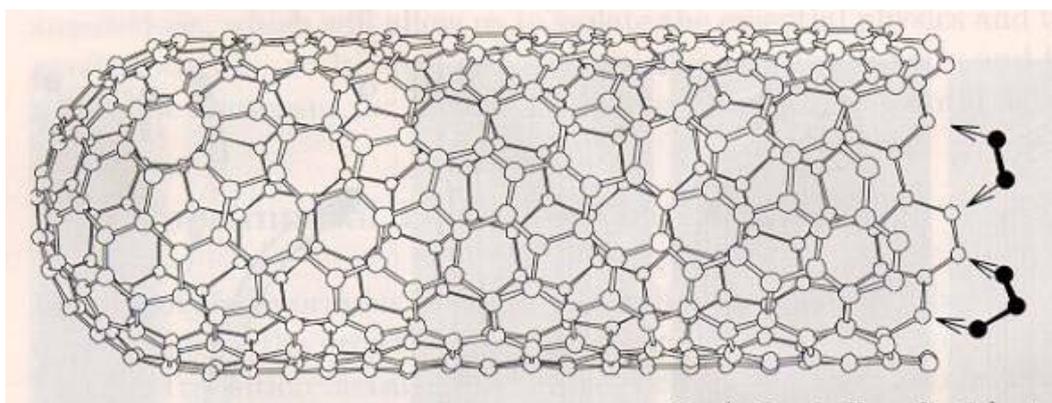


Figura 2.14: Mecanismo de Crescimento de NTC com sua borda aberta pela absorção de C_2 e C_3 .

2.5 – Purificação de NTC

Em muitos dos métodos de síntese que têm sido relatados, nos quais se incluem o Método do Arco, a Ablação a Laser e *CVD*, os NTC são encontrados misturados com outros materiais, como Carbono amorfo, nanopartículas de Carbono e partículas metálicas dos catalisadores. E como essas impurezas interferem nas propriedades desejadas dos NTC, depois da síntese em grande escala de NTC o problema que surge é sua purificação, pois, para as aplicações se tornarem possíveis há a necessidade de ter uma grande quantidade do material puro.

Basicamente as técnicas de purificação se dividem em dois tipos: separação seletiva de estrutura e separação seletiva de tamanho. A primeira tem por objetivo separar os NTC das impurezas, enquanto a segunda visa dar mais homogeneidade na distribuição de diâmetro e tamanho dos NTC. Mas a maioria das tentativas de se realizar a purificação está concentrada na separação seletiva de estruturas.

Três métodos básicos têm sido utilizados com sucesso limitado para a purificação de NTC: método de fase gasosa, método de fase líquida e método de intercalação. Técnicas de química como filtragem, cromatografia e centrifugação têm sido tentadas, mas ainda não se mostraram efetivas na remoção de nanopartículas de Carbono, Carbono amorfo e nas demais espécies presentes.

O método em fase gasosa remove nanopartículas e Carbono amorfo na presença de NTC pela oxidação, que pode ocorrer em ar, oxigênio ou dióxido de Carbono [28]. A reação de oxidação para NTC é termicamente ativada com uma energia de 225 kJ/mol em ar. Os NTC obtidos por este método de purificação são geralmente NTPM com diâmetros na faixa de 2-20 nm e comprimentos que variam de 10-1000 nm, e os tubos de diâmetros menores tendem a ser oxidados com as nanopartículas.

O método em fase líquida remove as nanopartículas e outras formas de Carbono indesejáveis com algum sucesso utilizando KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HNO_3 [29]. Este método tende a ser mais produtivo do que o anterior, mas resulta em NTC de comprimentos menores.

A intercalação, de amostras de NTC não-purificadas, com $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ resulta na intercalação de nanopartículas e outras espécies de Carbono, mas não os NTC. E a subsequente remoção do material intercalado pode ser realizada.

Existe uma diversidade muito grande de técnicas que foram utilizadas na tentativa de purificar os NTC, e foram alcançados diversos resultados [20]. Muito cuidado deve ser tomado na escolha da técnica a ser utilizada, já que a sua eficácia dependerá, e muito, da composição e quantia da amostra, o que poderá implicar em ajustes nas variáveis do processo, como a temperatura e o tempo, em cada caso. O que é desejado é que a técnica empregada apenas elimine o que não for NTC, sem causar efeito nenhum ao próprio NTC, porém o que se tem observado é que existe a influência dos processos (e às vezes de forma devastadora) sobre as amostras.

Por fim, ainda é grande a necessidade da utilização de uma combinação de diferentes técnicas para se obter um resultado satisfatório, mas para alcançar tal resultado, ainda é necessário que se desenvolva uma metodologia de síntese eficaz e reprodutível, o que possibilitará maiores avanços nesta etapa.

2.6 – Aplicações e Propriedades

Desde a sua descoberta, várias demonstrações de potenciais aplicações têm sido sugeridas para os NTC. Estas incluem o uso de NTC como materiais compósitos, emissores de campo, NTPS ou NTPM individuais anexados em pontas de Microscópio de Força Atômica para nanosondas, dispositivos nanoeletrônicos (diodos e transistores), armazenamento de Hidrogênio, intercalação com Lítio, entre outros. Algumas destas aplicações podem se tornar comercializáveis em um futuro próximo, mas ainda será necessário muito desenvolvimento [24,30].

O grande problema no desenvolvimento dessas aplicações encontra-se na falta de disponibilidade de amostras em quantidades apreciáveis e bem definidas e na falta de conhecimento sobre a manipulação de objetos nesta escala.

As propriedades dos NTPS são determinadas em grande parte por sua estrutura unidimensional. Eles têm algumas propriedades elétricas interessantes, uma delas é que o NTPS pode exibir características de um metal ou semicondutor, dependendo do seu vetor *chiral*, as diferenças nas propriedades de condução são causadas pela estrutura molecular que resulta em diferentes estruturas de banda e, portanto em *GAP* diferente [31]. A Figura 2.15 mostra um mapa parcial dos NTPS metálicos e semicondutores. Outra característica interessante dos NTC é que a resistência à condução é determinada por aspectos de Mecânica Quântica e foi provado ser independente do comprimento do NTC [32].

Eles possuem interessantes propriedades mecânicas também, sendo atualmente as fibras mais fortes conhecidas atualmente, sendo que um NTPS pode ser até 100 vezes mais forte que o aço. O Módulo de Young de um NTPS é até 1 TPa o qual é 5 vezes maior do que o aço (230 GPa) enquanto a densidade é somente 1,3 g/m³ (contra 7,8 g/m³ do aço). Outra propriedade interessante é a condutividade térmica que é de ~ 2000 W/mK que é 5 vezes maior que a do cobre, 400 W/mK [33].

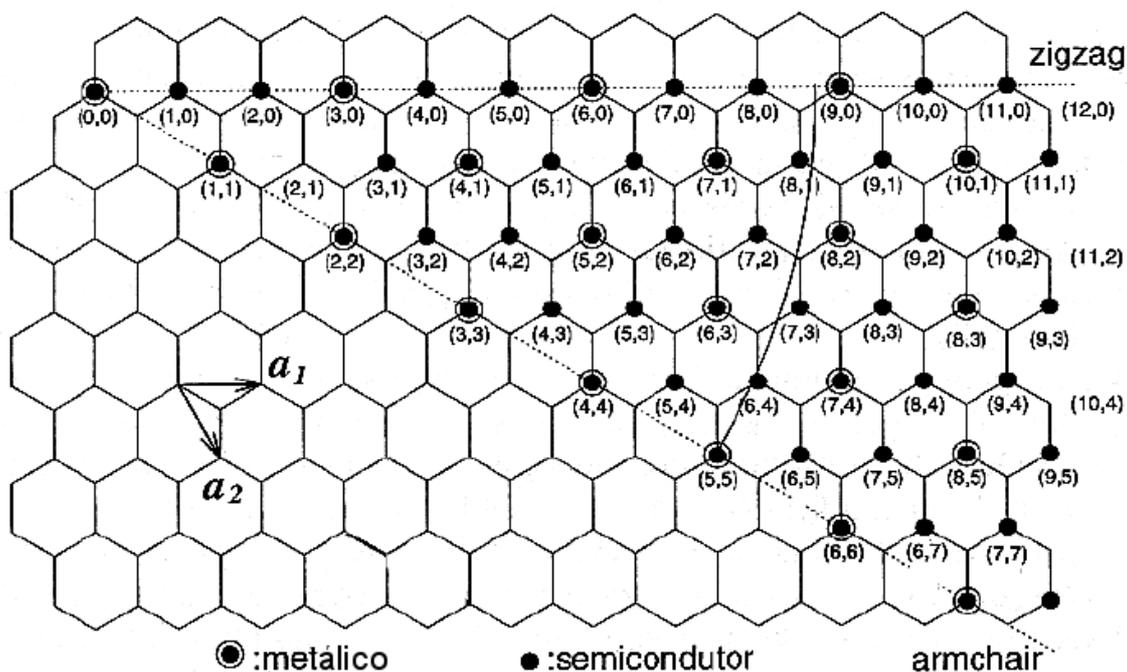


Figura 2.15: Mapa parcial dos NTPS metálicos e semicondutores.

2.7 – Armazenamento de Hidrogênio

A economia do Hidrogênio oferece uma visão convincente de uma futura fonte de energia para o mundo. Mas enquanto isto representa apenas uma estratégia visionária para o futuro, no presente, se tem significantes desafios científicos e tecnológicos para serem superados para realizar a sua futura implementação.

Ela passa por 3 áreas: a produção, o armazenamento e o uso; e importantes desenvolvimentos fundamentais são necessários para o entendimento e controle dos processos físicos e químicos envolvidos em cada uma delas.

As pesquisas necessárias para a economia do Hidrogênio ressoam com o desenvolvimento de outro campo: ciência e tecnologia em nanoescala. Catálise, materiais para armazenamento de Hidrogênio, eletrodos para células combustíveis dependem de processos e arquitetura em nanoescala para se obter altas performances. Os avanços em materiais, montagem e instrumentação em nanoescala são perfeitamente combinados com as pesquisas que fornecerão os desenvolvimentos necessários para a economia do Hidrogênio.

2.7.1 – Tipos de Armazenamento de Hidrogênio

O armazenamento efetivo e a liberação do Hidrogênio – produzido a partir de diversas fontes e destinado para diversos usos – são elementos-chaves. O uso flexível do Hidrogênio como um meio de energia exige uma maneira de armazenar o excesso do produto para uso posterior, para o transporte de um ponto de produção para um ponto de uso e para a carga e descarga do mesmo de acordo com a necessidade.

Dois tipos de armazenamentos com exigências muito diferentes são necessários, sistemas de armazenamento usado para aplicações estacionárias, como as industriais, onde a possibilidade de ocupar grandes áreas, operar em altas pressões não são fatores restritivos, e sistemas para aplicações móveis como para transporte e dispositivos eletrônicos portáteis. Neste caso, em contraste com o anterior, o volume e o peso do sistema são parâmetros extremamente restritivos.

A tecnologia disponível para o armazenamento de Hidrogênio envolve tanques nos quais o mesmo é armazenado como um gás comprimido ou como um líquido criogênico. Estes métodos, entretanto, estão longe de atingir as metas exigidas para o armazenamento de Hidrogênio para aplicações móveis usando as tecnologias disponíveis atualmente.

Os materiais de armazenamento em estado sólido, no qual o Hidrogênio é adsorvido, tem um considerável potencial de atingir as metas exigidas em aplicações móveis [34], mas nenhum material ainda se mostrou completamente satisfatório até o momento.

2.7.2 – Armazenamento Convencional de Hidrogênio

O armazenamento de Hidrogênio como gás em tanques é a tecnologia mais madura no presente. Tanques de alta pressão feitos de aço são testados a 300 bar e regularmente preenchidos até 200 bar. Novos tanques de alta pressão feitos de materiais compósitos reforçados com fibras de Carbono estão sendo desenvolvidos e testados a 600 bar e preenchidos até 450 bar para o uso [35].

A grande desvantagem do armazenamento gasoso encontra-se nas aplicações de transporte devido à pequena quantidade de Hidrogênio que pode ser armazenada em um volume razoável. Mesmo em pressões próximas de 600 bar, a energia contida é

significativamente menor do que para o mesmo volume de gasolina: 4,4 MJ/l (em ~ 600 bar) para o Hidrogênio contra 31,6 MJ/l para o mesmo volume de gasolina [34].

O armazenamento do Hidrogênio líquido em containeres criogênicos oferece uma significativa vantagem: mais Hidrogênio pode ser armazenado em um dado volume como um líquido do que poderia ser na forma gasosa. A densidade do Hidrogênio líquido é 70,8 kg/m³, mas a sua temperatura de condensação a 1 bar é – 252 °C e sua temperatura crítica é – 241 °C (acima desta temperatura o Hidrogênio é gasoso).

A maior desvantagem do armazenamento líquido é a grande quantidade de energia exigida para a sua liquefação, atualmente cerca de 40 % do valor da energia do Hidrogênio armazenado, e a perda através da evaporação é também um problema [36]. Na Tabela 2.1 é apresentado algumas características destes sistemas.

Tabela 2.1: Características de sistemas de armazenamento de Hidrogênio em tanque pressurizado e criogênico [38].

Tipo	Volume [l]	Massa [kg]	H ₂ [kg]	E/V [MJ/l]	E/m [MJ/kg]
300 bar	200	31	5	3,4	22
344 bar	237	37	5	2,5	16
200 bar Carbon/Polymer	-	-	-	1,4	9,2
600 bar	-	-	-	3,5	7,5
200 bar FiberGlass/Alu	-	-	-	1,2	3,0
600 bar	-	-	-	3,0	2,4
344 bar cryogenic	126	66	5,17	4,9	9,4
Liquid H ₂	135	31	5	4,4	19
	121	28	5	5,6	24

2.7.3 – Adsorção de Hidrogênio em Sólidos

O armazenamento em estado sólido se refere aos metais híbridos e materiais nanoestruturados. Este método talvez ofereça as melhores oportunidades para as exigências de armazenamento para as aplicações móveis. Nestes materiais o Hidrogênio pode ser armazenado tanto reversivelmente como irreversivelmente.

Há algumas questões que precisam ser respondidas por qualquer material de estado sólido que tenha o potencial de armazenar Hidrogênio:

- Ocorre a fisisorção ou quimisorção do Hidrogênio?
- Onde o Hidrogênio reside no material adsorvente?
- Qual é a natureza da difusão do Hidrogênio?
- Quais as barreiras de ativação para a desorção do Hidrogênio?
- Qual efeito adverso o Hidrogênio tem sobre a estabilidade mecânica e estrutural do material adsorvente?
- Qual a natureza da ligação do Hidrogênio com o material adsorvente – iônica, metálica ou covalente?
- Quais funções a morfologia e os defeitos da superfície têm na adsorção e desorção do Hidrogênio?
- Como e quais catalisadores podem ajudar a reduzir a temperatura e pressão para o Hidrogênio ser capturado e liberado do material adsorvente?

2.7.3.1 – Metais Híbridos

Em metais híbridos o Hidrogênio é armazenado no espaço interatômico do metal. Em geral, essas ligas são combinações de metais A o qual podem absorver Hidrogênio independentemente (La, Ti, Zr, Mg) com metais B o qual não podem absorver Hidrogênio (Fe, Ni, Mn, Co) [37].

O vaso de armazenamento contém o metal (geralmente uma liga) que absorve o Hidrogênio e ao mesmo tempo libera calor quando o tanque é enchido com Hidrogênio sob pressão. Reduzindo a pressão e fornecendo calor o Hidrogênio é liberado [38]. Um tanque de armazenamento com uma liga para armazenar Hidrogênio pode ocupar um volume até 40 % menor comparado com um sistema que utiliza gás comprimido [39]. Na Tabela 2.2 é apresentado algumas características destes sistemas.

A cinética do Hidrogênio nos metais híbridos é normalmente rápida e em sistemas de armazenamento práticos são controladas pela taxa de transferência de calor do material, de tal forma que os fatores limitantes da cinética de absorção/desorção são a permeabilidade do gás no híbrido e a condutividade térmica do próprio, que para este último é cerca de 32,5 W/mK.

Para o recarregamento de um vaso híbrido, é necessário um compressor injetar o gás, normalmente a pressão varia de 30-55 bar, enquanto a pressão de desorção varia de 0,7-10 bar. O tempo de reabastecimento depende do número de tanques, da porcentagem de reabastecimento e do tipo de híbrido que é utilizado, mas como a cinética normalmente é rápida os tempos de recarga também o são. A reversibilidade do armazenamento de Hidrogênio nestes materiais varia entre 50-90 % da capacidade máxima [34].

Tabela 2.2: Características de sistemas de armazenamento com Metais Híbridos [38].

Liga	Volume [l]	Massa [kg]	Capacidade [MJ H ₂]	Capacidade [kg H ₂]	E/V [MJ/l]	E/m [MJ/kg]
TiVMnTiF	170	568	848	6	4,988	1,492
TiCrMnMg	135	365	705,7	5	5,227	1,933
LaNi ₅	130	450	478,9	3,4	3,683	1,064
FeMnTi	550	113	222,6	1,57	0,405	1,969
FeTi	144	563	766,8	5,44	5,321	1,362

Normalmente os híbridos são divididos em duas classes: os de alta e de baixa temperatura, dependendo da temperatura de adsorção/desorção [40]. Em híbridos de baixa temperatura a desorção varia de 20-90 °C e o Hidrogênio forma ligação covalente com o material. Para híbridos de alta temperatura a desorção varia de 150-300 °C e o Hidrogênio forma ligação iônica com o material. A capacidade de armazenamento de Hidrogênio é maior para híbridos de alta temperatura.

2.7.3.2 – Materiais de Grande Área Superficial

No caso de um único plano de grafite a área superficial específica é de 1315 m²/g ou se ambos os lados forem considerados, de 2630 m²/g. No caso de uma amostra de NTC, a área superficial específica exposta ao gás depende do número de camadas. A Tabela 2.3 mostra a área superficial específica externa e total (interna mais externa) do NTC como uma função do número de camadas.

A adsorção de um gás sobre uma superfície é consequência do campo de força na superfície do sólido, o qual atrai as moléculas do gás ou vapor. As forças de atração podem ser principalmente de dois tipos: Físicas (fisissorção) ou Químicas (quimissorção).

No caso de fisissorção estão envolvidas forças intermoleculares (interação de Van de Waals), que são flutuações ressonantes na distribuição de carga. Esta interação é composta de dois termos: um termo atrativo, o qual diminui com a distância entre a molécula e a superfície com uma potência de 10^{-6} , e um termo repulsivo, o qual diminui com a distância com uma potência de 10^{-12} . A energia potencial da molécula apresenta um mínimo em uma distância de aproximadamente um raio molecular do adsorbato (gás ou vapor). No caso da quimissorção estão envolvidas forças de valência do mesmo tipo das que operam na formação de compostos químicos [41].

Tabela 2.3: Área superficial específica de NTC como uma função do número de camadas. N_{tot} é o número total de átomos; N_{surf} é o número de átomos da superfície; Surf [%] é a porcentagem de átomos na superfície; S_1 é a área superficial específica externa e S_2 a total.

Número de Camadas	N_{tot}	N_{surf}	Surf [%]	S_1 [m ² /g]	S_2 [m ² /g]
1	20	20	100,0	1315	2630
2	59	40	66,7	877	1315
3	119	59	50,0	658	877
4	198	79	40,0	526	658
5	297	99	33,3	438	526
6	415	119	28,6	376	438
7	554	138	25,0	329	376
8	712	158	22,2	292	329
9	890	178	20,0	263	292
10	1088	198	18,2	239	263

Os mecanismos de captura do Hidrogênio não são precisamente conhecidos [42,43], mas cálculos têm mostrado algumas percepções de tais mecanismos [44]. Cálculos indicam que pode ocorrer a adsorção no exterior da parede do tubo por ligações H-C com uma cobertura H/C de 1 ou dentro do tubo por ligações H-H com uma cobertura de até 2,4

[42,43], como mostrado na Figura 2.16 (onde os números refletem os comprimentos de ligação em Å). A adsorção dentro da parede do tubo também é possível, mas não é estável. O Hidrogênio se solta dentro do tubo formando ligações H-H [42].

Os NTPM podem adsorver Hidrogênio entre os NTPS, pelos quais eles são formados. O Hidrogênio faz com que o raio dos tubos aumente e, portanto faz com que os NTC se tornem menos estáveis [43]. Em *bundles* de NTPS o Hidrogênio pode também ser armazenado no meio de diferentes tubos [45].

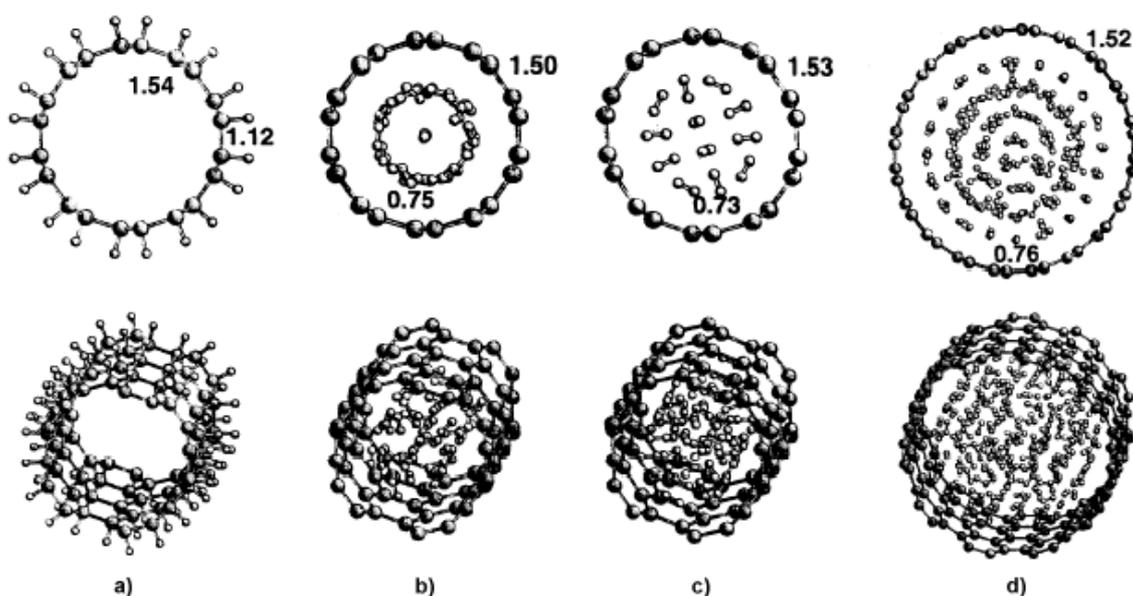


Figura 2.16: Adsorção de Hidrogênio em Nanotubos. a) Adsorção no exterior com cobertura H/C de 1; b) Adsorção no interior com cobertura de 1; c) Adsorção no interior com cobertura de 1,2; d) Adsorção no interior com cobertura de 2,4.

A quantidade de Hidrogênio absorvida na superfície e na cavidade de NTC é mostrada na Figura 2.17. A superfície de absorção é maior para NTC com áreas superficiais específicas maiores, ou seja, NTPS. A absorção na cavidade interna é proporcional ao diâmetro dos tubos e também é maior para o caso de NTPS. Esta consideração teórica é baseada na suposição de que o Hidrogênio pode condensar na amostra de NTC na temperatura crítica do Hidrogênio (33 K).

Os cálculos tem mostrado teoricamente que em condições apropriadas os NTPS podem adsorver cerca de 14 % m/m [42,43] e os NTPM cerca de 7,7 % m/m [43]. Dillon *et al.* [46] relataram o primeiro resultado experimental de alta absorção de Hidrogênio por um NTC, e estimaram que o Hidrogênio poderia alcançar uma densidade de 5-10 % m/m a uma temperatura de 133 K e 300 Torr. Chen *et al.* [47] relataram que NTC dopados por metais alcalinos são capazes de armazenar até 20 % m/m sob pressão ambiente, mas são instáveis ou exigem temperaturas elevadas [45,47]. O resultado experimental tem mostrado estar em desacordo com outros e pensa-se que esteja incorreto [48].

Os estudos do armazenamento reversível de Hidrogênio em NTC têm produzido resultados conflitantes, e indicam a necessidade de:

1. Um novo entendimento de sua síntese;
2. Uma caracterização cuidadosa do material obtido;
3. Medidas bem precisas da quantidade de Hidrogênio armazenado e liberado.

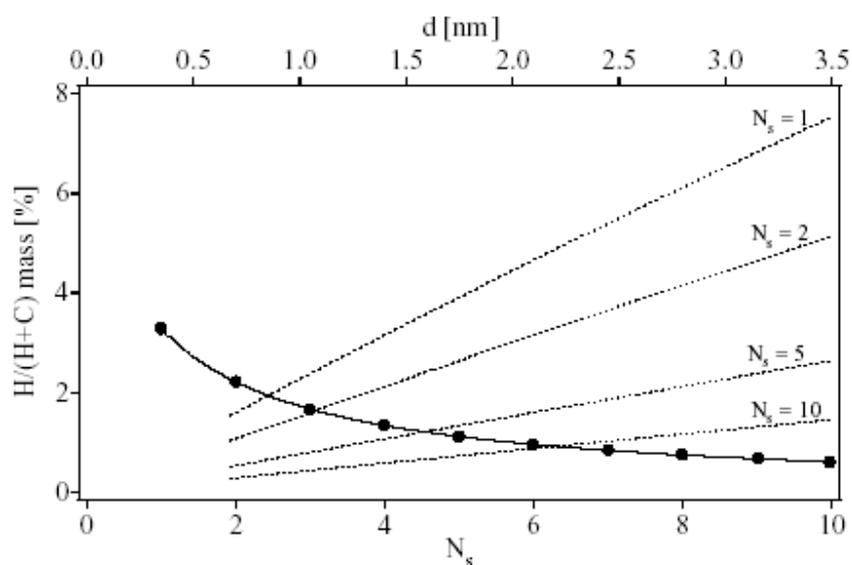


Figura 2.17: Quantidade de Hidrogênio adsorvida em NTC assumindo a condensação do Hidrogênio. a) Monocamada adsorvida na superfície de NTC como função do número de camadas (linha cheia, eixo: esquerda e inferior); b) Hidrogênio condensado na cavidade de NTC como função do diâmetro (linha tracejada, eixo: esquerda e superior).

As nanofibras de grafite também têm sido estudadas para as aplicações em armazenamento de Hidrogênio. Estes materiais podem ser produzidos pela decomposição da mistura de Etileno, Hidrogênio e Monóxido de Carbono sobre um substrato selecionado e um catalisador, e possuem diâmetros que variam tipicamente de 5 a 500 nm [49]. As fibras de Carbono são similares aos NTC, exceto por sua estrutura interna. Três tipos de estruturas podem ser distinguidos: *platelet*, *tubular* e *herringbone*, dependendo da orientação da direção do eixo da nanofibra em relação ao vetor normal das camadas de grafene [50].

O fator mais crítico que afeta a adsorção de Hidrogênio em nanofibras é a demanda por alta área superficial, desde que o Hidrogênio é adsorvido no meio das camadas de grafite, mas com um grande volume de microporos (poros menores do que 2 Å), geralmente o material processado possui mais de 50 % do volume total de poros como macroporos (poros maiores do que 50 Å), e estes participam somente com a adsorção de uma monocamada de Hidrogênio.

Densidades muito altas de armazenamento de Hidrogênio foram relatadas nestas nanofibras, cerca de 40-65 % m/m de Hidrogênio utilizando uma pressão de 120 atm em temperatura ambiente [51], entretanto este resultado tem sido criticado e não foi reproduzido [52,53]. Estudos têm mostrado somente cerca de 0,7-1,5 % m/m de Hidrogênio absorvido em nanofibras a temperatura ambiente e pressões de cerca de 100 bar [54,55]. Alguns outros estudos afirmam que cerca de 10-15 % m/m de hidrogênio é adsorvido em nanofibras de Carbono grafíticas e não-grafíticas [56].

A estabilidade cíclica e outras propriedades das nanofibras ainda não foram totalmente estudadas, e ainda é difícil de dizer se as nanofibras serão competitivas ou não com outras formas de armazenamento de Hidrogênio.

Além de Nanoestruturas de Carbono, outros materiais porosos têm sido investigados para a absorção de Hidrogênio, como a Zeolita, mas os resultados obtidos até o presente momento não foram satisfatórios [53].

A Tabela 2.4 resume os principais resultados obtidos por diversos grupos de pesquisa que atuam na área, que trabalham com NTC e Nanofibras de Carbono.

Como pode ser observado há um grande espalhamento dos dados experimentais para o armazenamento de Hidrogênio nestes materiais, e em grande parte isto é explicado pela quantidade limitada e qualidade das amostras obtidas [57].

Entretanto, também se deve observar que em muitas publicações há uma falta de informações completas sobre os aparatos experimentais utilizados, o que gera dúvidas com relação a possíveis erros, tais como se um vazamento pode ter sido computado como Hidrogênio adsorvido ou uma mudança de pressão que possa ter surgido devido a uma variação de temperatura ter sido erroneamente interpretada como uma sorção [58].

Enfim, no presente estágio do desenvolvimento, nenhuma Nanoestrutura de Carbono atende as exigências de capacidade de armazenamento de Hidrogênio, porém, em vista de todos estes resultados contraditórios relatados é consenso que as pesquisas devem continuar.

Tabela 2.4: Capacidade de Armazenamento de Hidrogênio em estruturas de Carbono [59].

Material	Density wt%	Temp (K)	Pressure (MPa)	Reference	Year
GNFs (herring bone)	67.55	RT	11.35	Chambers	1998
GNFs (platelet)	53.68	RT	11.35	Chambers	1998
Li-MWNTs	20	~473-673	0.1	Chen	1999
K-MWNTs	14	< 313	0.1	Chen	1999
GNFs (tubular)	11.26	RT	11.35	Chambers	1998
CNFs	~10	RT	10.1	Fan	1999
Li/K-GNTs (SWNT)	~10	RT	8-12	Gupta	2000
GNFs	~10	RT	8-12	Gupta	2000
SWNT (lo purity)	5-10	273	0.04	Dillon	1997
SWNT (hi purity)	8.25	80	7.18	Ye	1999
CN nanobells	8	573	0.1	Bai	2001
Nano graphite	7.4	RT	1	Orimo	2000
SWNT (hi purity + Ti alloy)	6-7	~300-700	0.07	Dillon	2000
GNFs	6.5	RT	~12	Browning	2000
CNFs	~5	RT	10.1	Cheng	2000
MWNTs	~5	RT	~10	Zhu	2000
SWNT (hi purity + Ti alloy)	3.5-4.5	~300-600	0.07	Dillon	1999
SWNT (50% purity)	4.2	RT	10.1	Liu	1999
Li-MWNTs	~2.5	~473-673	0.1	Yang	2000
SWNT (50% purity)	~2	RT	echem	Nutzenadel	1999
K-MWNTs	~1.8	< 313	0.1	Yang	2000
(9,9) array	1.8	77	10	Wang	1999
MWNTs	< 1	RT	echem	Beguin	2000
CNF	0.1-0.7	RT	0.1-10.5	Poirier	2001
(9,9) array	0.5	RT	10	Wang	1999
SWNTs	~0.1	300-520	0.1	Hirscher	2000
Various	< 0.1	RT	3.5	Tibbets	2001
SWNT (+ Ti alloy)	0	RT	0.08	Hirscher	2001

Capítulo 3

Síntese de Nanotubos no GCA

A partir da experiência acumulada para sintetizar Fullerenos através da descarga de um Arco Elétrico entre dois eletrodos no GCA [60], decidiu-se iniciar a produção de NTC utilizando o Método do Arco, para isso, foi utilizado um reator existente no GCA, que foi modificado para este fim [61]. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema do Forar I.

Nele obtiveram-se NTC em suas diversas formas, tais como: *bundles* de NTPS, NTPM e NTPM encapsulando partículas do catalisador utilizado.

3.1 – Síntese de Catalisadores

Como já foi dito no Capítulo 2, para se obter NTPS existe a necessidade da utilização de catalisadores, porém até o momento nenhuma correlação entre as propriedades dos NTC sintetizados e as características dos catalisadores tem sido mostrada, entretanto, estudos têm demonstrado que uma mudança no catalisador provoca uma mudança no comprimento, na distribuição de diâmetros, na estrutura e nas propriedades eletrônicas dos NTPS [62].

As modificações efetuadas no Forar I para se realizar a síntese de NTC são totalmente reversíveis e facilmente pode ser restabelecida a sua configuração original, mostrado na Figura 3.2, para que possa ser realizada a preparação de compostos e ligas metálicas [63].

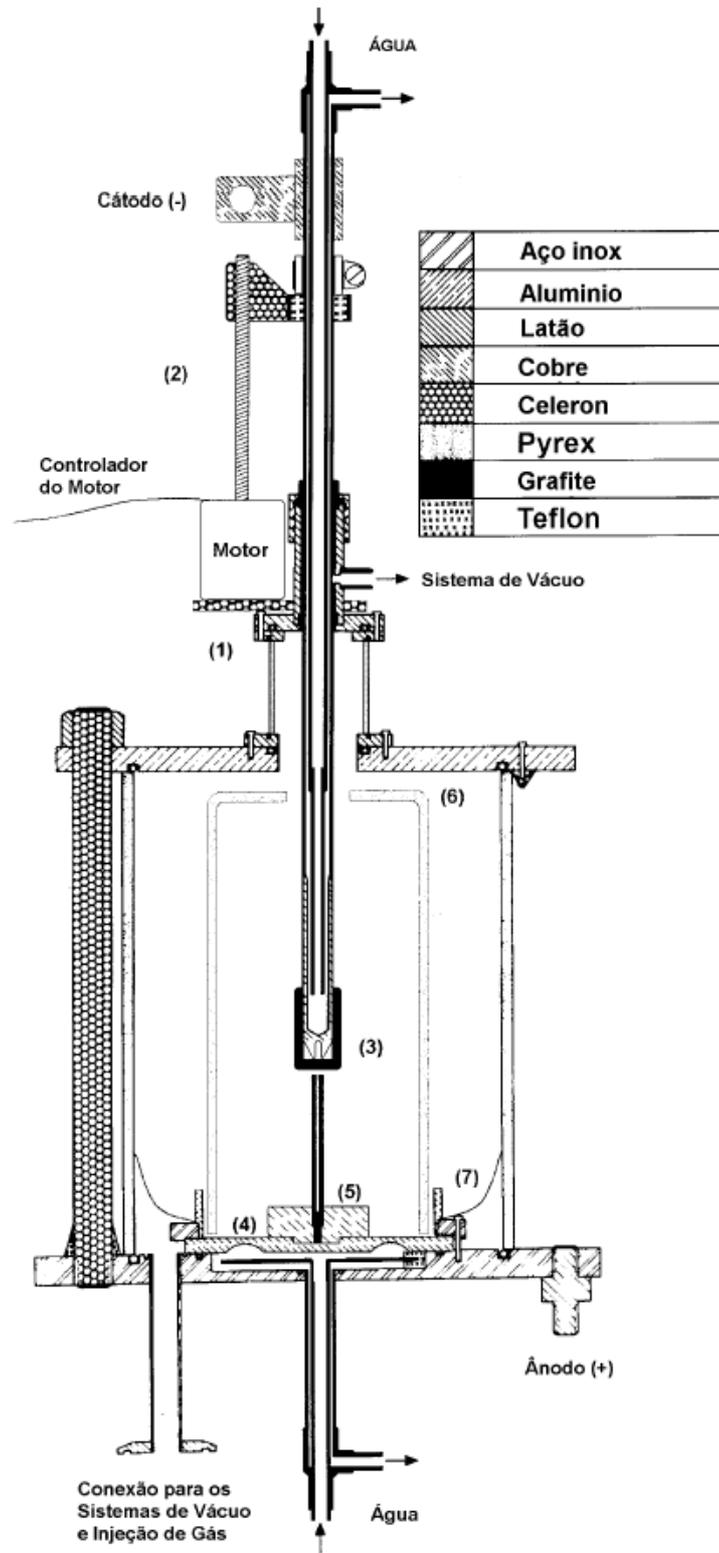


Figura 3.1: Desenho das modificações realizadas no Forar I para a síntese de NTC.

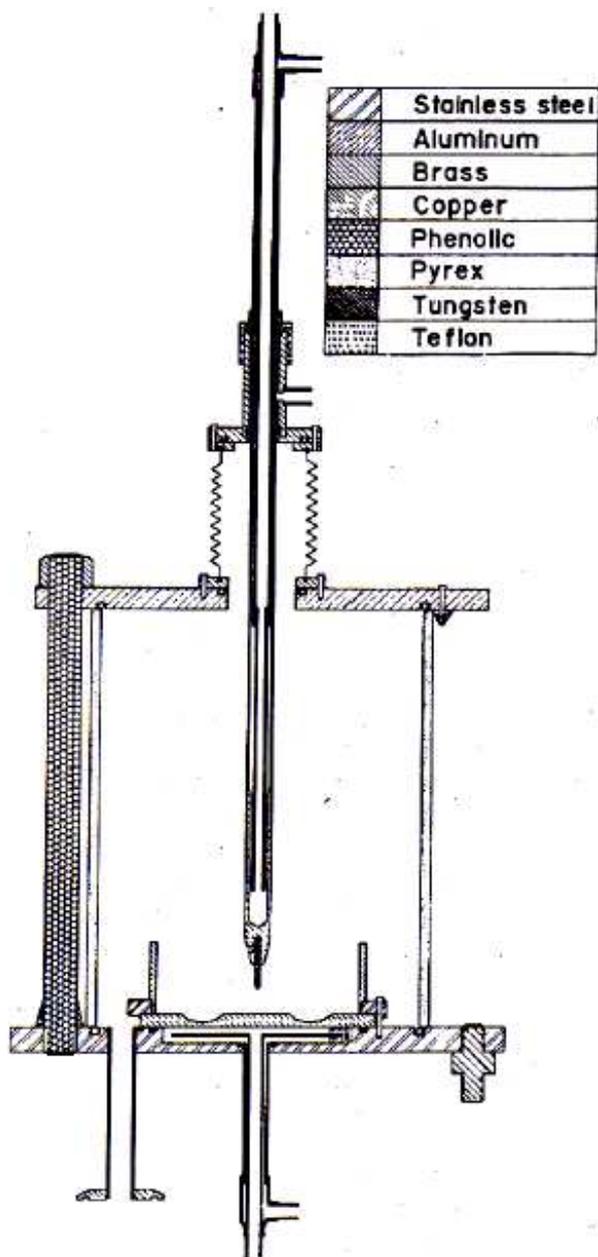


Figura 3.2: Desenho original do Forar I [63].

Especula-se que o catalisador possa influenciar na temperatura de sublimação e de solidificação. E que possa existir uma relação entre temperatura-diâmetro, e quanto maior for a temperatura na área de formação maior serão os NTC [23].

Para explicar a mudança nos diâmetros dos tubos devido à natureza dos catalisadores Kanzow e Ding [64] propuseram um modelo onde se assume que uma pequena camada de grafene é formada na superfície da partícula, e o crescimento dos NTPS depende da competição entre a energia cinética e o trabalho de adesão entre esta camada e a partícula do catalisador. E se a energia cinética for maior que o trabalho de adesão à camada forma uma pequena “capa”, e o crescimento do NTPS pode começar.

E desde que a energia depende da temperatura e o trabalho de adesão depende da natureza do catalisador, os diâmetros dos NTPS mudam de acordo com o catalisador.

Neste trabalho optou-se inicialmente por trabalhar com três compostos intermetálicos como catalisadores:

- CeNi₂;
- ZrCo₂;
- Zr₂Ni.

Na literatura existem diversos trabalhos que relatam à síntese de NTPS utilizando-se Co e Ni como catalisadores, e um próximo passo seria o estudo de suas ligas, pois em particular, trabalhar com ligas é conveniente por facilitar a pulverização dos mesmos.

As amostras de CeNi₂ já estavam preparadas^{#*} e houve a necessidade da preparação apenas dos outros dois intermetálicos.

3.1.1 – Preparação dos Catalisadores Intermetálicos

Estes materiais foram preparados utilizando-se elementos de alta pureza que foram misturados nas proporções molares adequadas. Estes elementos foram utilizados tanto na forma de pó como de pequenos fragmentos, para que pudesse atingir as proporções corretas.

O procedimento para a preparação consistiu em misturar em cada cavidade da base de cobre do reator os elementos necessários, e em uma cavidade colocar um pedaço de Zircônio (*getter*). A seguir a câmara é fechada e evacuada até que se atinja uma pressão de 30 mTorr, após injeta-se Argônio até uma pressão de ~500 Torr e novamente a câmara é

[#] Intermetálico existente no GCA.

^{*} Pesquisa em andamento no IQ/USPRP

evacuada, este procedimento, chamado purga, é realizado ao menos por três vezes, e tem por objetivo diminuir a pressão parcial de Oxigênio na câmara, após esta etapa é injetado novamente gás Argônio até atingir a pressão atmosférica ou ligeiramente superior, a escolha do gás se deve por dois motivos: formação de um plasma mais estável e por ser quimicamente inerte.

A seguir a fonte de corrente é ligada em 60 A e através de um dispositivo de alta tensão e alta frequência o Arco Elétrico é gerado e a corrente ajustada no valor desejado. Inicialmente é feita a fusão do *getter* com a finalidade de remover eventuais impurezas gasosas existentes no interior da câmara.

E por fim as amostras são fundidas, e posteriormente com o auxílio do manipulador as amostras são giradas e refundidas repetidas vezes para a obtenção de amostras mais homogêneas.

O material obtido foi finalmente fragmentado, utilizando-se um alicate de corte lateral e posteriormente pulverizado em um graal de ágata, até atingir uma granulometria inferior a 325 mesh ($< 45 \mu\text{m}$).

Para a caracterização das amostras obtidas foi feita a Difração de Raio-X (DRX). Para a amostra de Zr_2Ni foi utilizado o Difratorômetro de Raio-X Rigaku DMAX 2200 da Faculdade de Engenharia Mecânica, com um passo de $0,1^\circ$ e 3 s/passos, e para a amostra de ZrCo_2 foi utilizado o Difratorômetro de Raio-X da marca Philips PW3830 do Instituto de Física, com passo de $0,05^\circ$ e 5 s/passos, em ambos os casos foi utilizada a linha do cobre $\text{K}_{\alpha(\text{ave})}$.

Os difratogramas obtidos estão mostrados nas Figuras 3.3 e 3.4. A partir das bases de DRX disponíveis fez-se uma comparação entre os ângulos e as intensidades relativas e observa-se uma concordância satisfatória nas duas amostras sintetizadas.

3.2 – Modificações do Forar II

O Forar II não foi um reator inicialmente projetado para a síntese de NTC, este era utilizado para obter eletrodos a partir de materiais grafitizáveis. A primeira etapa das modificações deste reator incluiu a troca do cátodo (tubo de aço inox refrigerado com ponta de cobre), a troca da peça de Celeron que é o isolante elétrico do sistema [60]. E neste presente trabalho foi realizado a segunda etapa dos melhoramentos das partes mecânicas,

inicialmente, devido a problemas para se atingir um vácuo razoável (~ 30 mTorr), devido a inúmeros vazamentos encontrados na câmara, foram realizados alguns reparos, posteriormente foi detectado um vazamento na peça de Celeron, este material por ser poroso não é muito adequado para sistemas que precisem de vácuo, porém ele possui uma resistência mecânica adequada para o sistema, desta forma foi decidido fazer uma bucha de Teflon que proporciona um excelente isolamento elétrico e um material mais apropriado para vácuo.

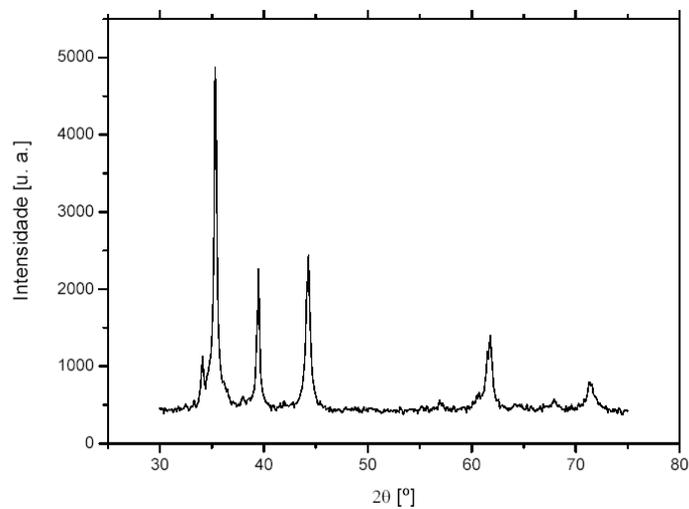


Figura 3.3: Difratoograma do composto intermetálico Zr_2Ni .

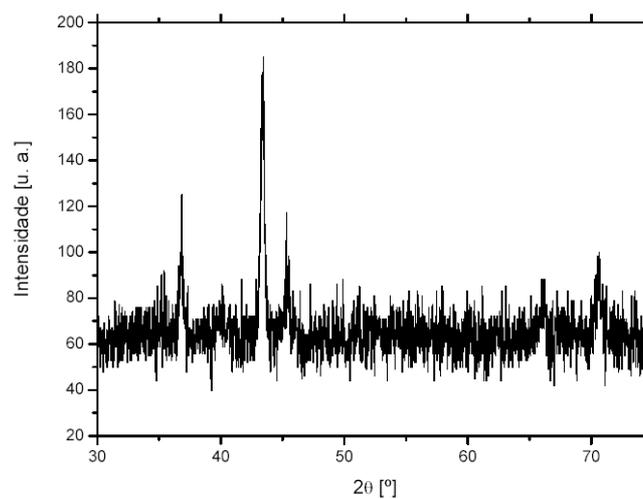


Figura 3.4: Difratoograma do composto intermetálico $ZrCo_2$.

Foi desenvolvido um visor de dimensões maiores que possibilitasse uma melhor visualização do interior da câmara o que possibilita acompanhar o início do processo de síntese, também foi desenvolvido um coletor de paredes de cobre que fica em contato a base refrigerada também de cobre, o objetivo deste coletor é fazer com que um gradiente de temperatura maior fosse obtido para a condensação da fuligem. Na Figura 3.5 é apresentado o desenho do reator com as modificações descritas.

Posteriormente a esta etapa foi decidido automatizar a descida do cátodo, na tentativa de manter uma maior estabilidade do plasma gerado na região entre os eletrodos, e conseqüentemente obter uma maior homogeneidade dos processos.

Para isso foi desenvolvido um suporte externo para que o motor de passo pudesse ser acoplado ao cátodo, um dispositivo eletrônico para controle que é ajustado através de um software desenvolvido em linguagem C, o parâmetro de controle utilizado é a diferença de potencial entre os eletrodos, através desta leitura o motor de passo é acionado de modo a manter a diferença de potencial constante e, por conseguinte a distância entre os eletrodos constantes, a Figura 3.6 mostra uma foto do sistema montado.

3.3 – Procedimentos para obter NTC

O procedimento experimental usado para obter NTC, com o sistema de controle de avanço do cátodo, consiste das seguintes etapas:

- Utilizam-se varetas de grafite ultrapuro, USP (*Ultra Superior Purity*) da *Carbon of America*, com comprimento de cerca de 70 mm e 6 mm de diâmetro. Nas varetas foram feitos furos concêntricos, com profundidade de aproximadamente 50 mm e com 2 mm de diâmetro, para ser preenchido com uma mistura de grafite em pó e catalisador.
- Posteriormente o pó do catalisador é misturado com o pó de grafite USP, que também é pulverizado até que se atinja uma granulometria inferior a 325 mesh ($< 45 \mu\text{m}$), na proporção mássica desejada, neste caso foi utilizada uma relação atômica de 1/3 de catalisador/grafite, que equivale a aproximadamente $\sim 15\%$ da massa total do material a ser processado.

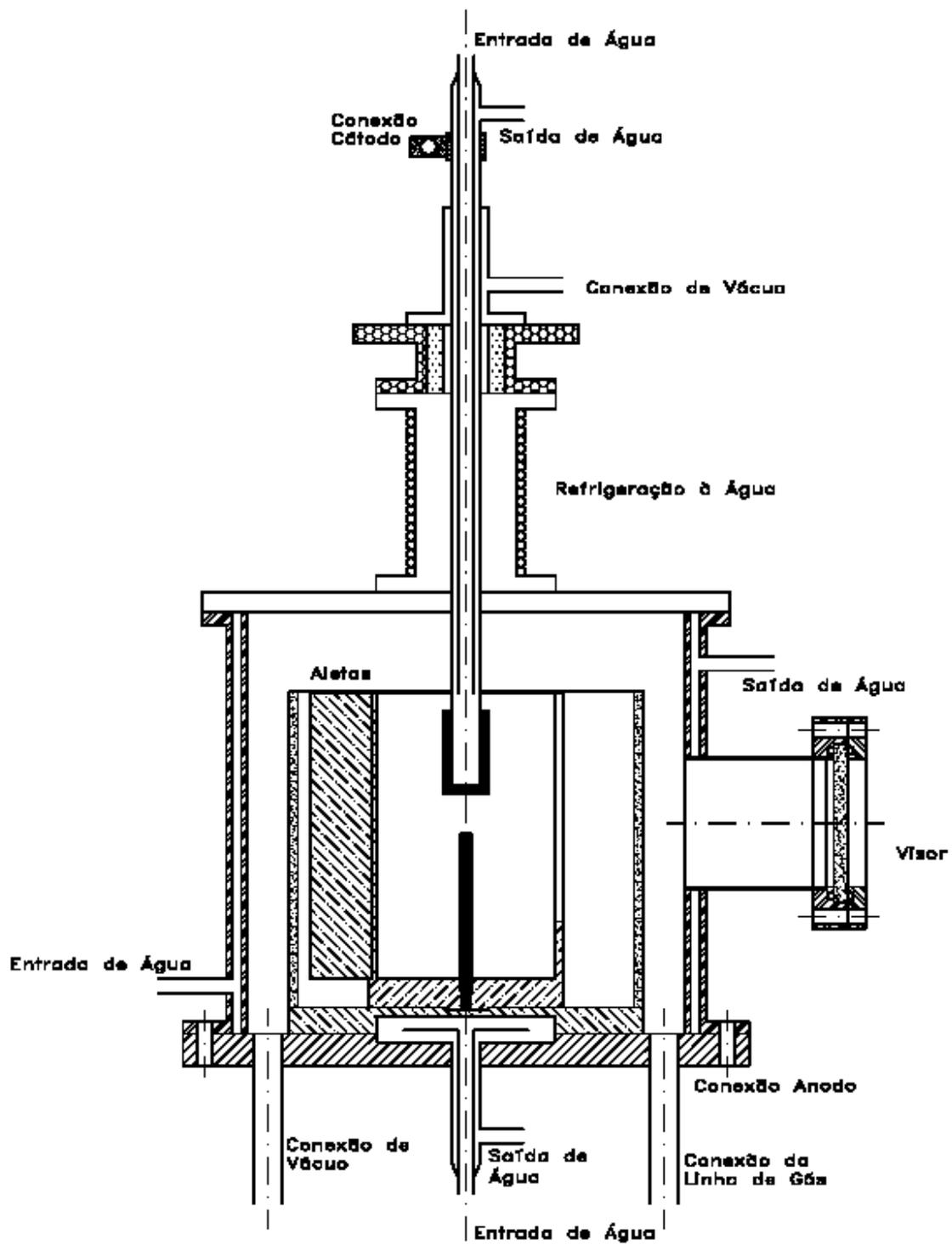


Figura 3.5: Desenho do Forar II modificado.



Figura 3.6: Vista geral do Forar II com o sistema mecânico de avanço do cátodo acoplado.

- A vareta de grafite contendo o catalisador na proporção mássica apropriada é fixada na base do coletor de cobre, e o conjunto é montado na base refrigerada do reator. Depois de acertado o alinhamento entre o cátodo (móvel) e a vareta de grafite (ânodo), o reator é fechado e evacuado até atingir pressão constante próxima de 30 mTorr.
- A degaseificação da vareta de grafite e da câmara é feita sob vácuo, fazendo cátodo e ânodo entrarem em curto-circuito, através de um firme contato entre suas extremidades. Mantendo a válvula da bomba de vácuo aberta e com boa refrigeração no interior dos eletrodos metálicos, é aplicada uma corrente DC da ordem de 70 A. A vareta é dessa forma aquecida ao rubro, e o vácuo começa a diminuir. Após cerca de 10 – 15 minutos a corrente é aumentada entre 10 e 20 A,

com intervalos de 10 – 15 minutos, até atingir 140 A. O processo termina quando a pressão se estabiliza, e a válvula da bomba de vácuo é fechada.

- Após degaseificação, a câmara é preenchida com gás He ultrapuro, até cerca de 500 Torr, e novamente é evacuada até atingir pressões inferiores a 30 mTorr, este processo de purga é repetido de 2 a 3 vezes.
- Após a purga, a câmara é preenchida com gás He ultrapuro, até cerca de 500 Torr, e posteriormente é ajustada à distância inicial entre os eletrodos (*gap*), que normalmente é em torno de 3-4 mm, posteriormente se ajusta o valor desejado para a corrente (Retificador de Soldagem de Corrente Contínua, marca Bambozzi modelo TRR 2150), geralmente cerca de 120 A, o arco é iniciado através de um dispositivo de alta frequência. Uma vez iniciado o arco, conecta-se o cabo serial do motor de passo ao controlador e aciona-se o programa. Simultaneamente a vareta começa a ser consumida, e muitas partículas são lançadas da região do arco em todas as direções, sendo depositadas tanto nas paredes como no fundo do coletor e uma condensação apreciável dessa ‘fuligem’ na superfície do cátodo.
- A distância que o cátodo percorre é controlada de modo que o material consumido seja os 50 mm onde tem a mistura catalítica. Esta distância é controlada através do fuso que está acoplado ao motor de passo, em média o processo leva cerca de 5 min.
- Após uma hora a câmara é resfriada com fluxo de água, o gás He é introduzido até que se atinja a pressão ambiente.
- E por fim o material é coletado, na Figura 3.8 são mostradas as regiões onde a fuligem é encontrada, que são as 2, 3, 8 e 9.

A potência aplicada, portanto, fica em torno de 3,0-3,5 kW, a pressão inicial é cerca de 530 Torr e a pressão final se estabiliza em cerca de 610 Torr, quando é atingido o equilíbrio térmico, o cátodo avança em torno 8,6 mm/min, o que equivale a aproximadamente um consumo de 1,7 g/min.

No decorrer do desenvolvimento da automação da descida do cátodo foi encontrado um problema com o dimensionamento do motor de passo, pois este não possuía torque suficiente para deslocar o cátodo, em virtude disto, para efetuar a descida do cátodo, foi utilizado o sistema mecânico de suporte do motor de passo e através do controle manual do

sistema de transmissão o cátodo era deslocado. Na Figura 3.7 é mostrado o comportamento da tensão do Arco.

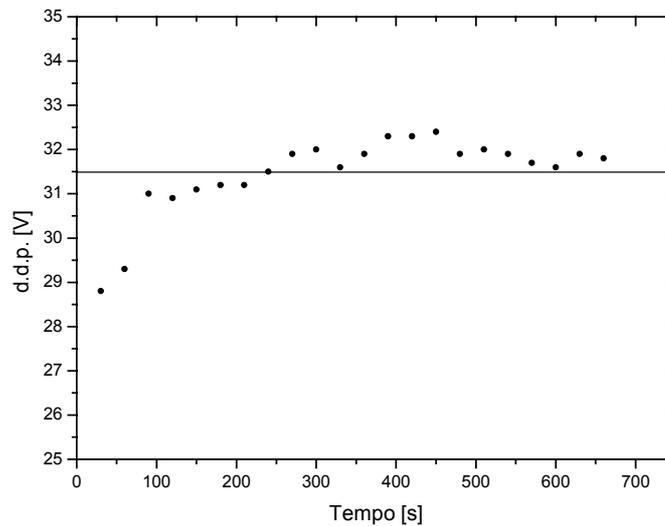


Figura 3.7: Tensão do Arco durante a síntese de Nanotubos de Carbono, onde o eixo em 31,5 V significa a diferença de potencial estabelecida.

3.4 – Parâmetros do Processo de Síntese

Há vários parâmetros que influenciam a síntese de NTC, como:

- A pureza do grafite utilizado
- O catalisador
- A granulometria do Catalisador
- A proporção entre catalisador e Carbono
- O vácuo obtido
- Pressão do gás de trabalho
- Gás de trabalho
- A corrente de trabalho
- A separação entre os eletrodos
- A geometria do reator e do cátodo

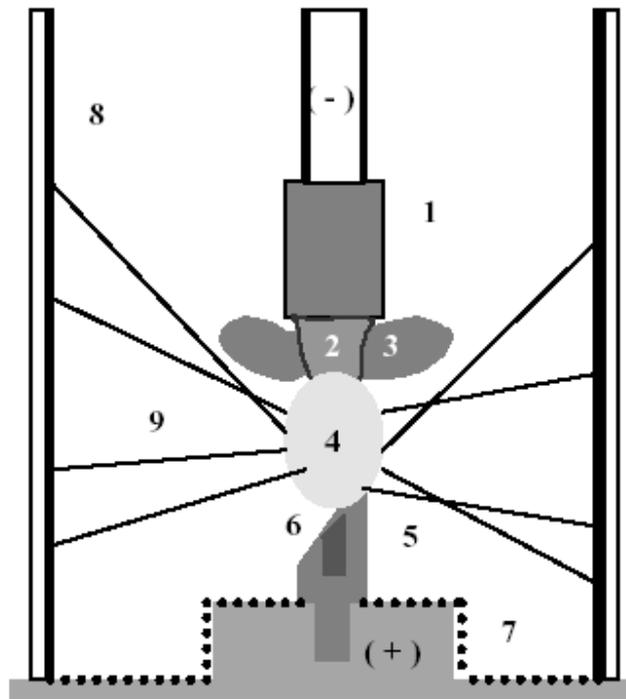


Figura 3.8: Representação do processo de síntese de NTC. (1) cátodo de Grafite; (2) depósito duro formado no extremo do cátodo; (3) colar formado em volta do depósito; (4) Arco elétrico; (5) vareta de grafite consumida; (6) mistura catalítica no furo central do ânodo; (7) fuligem condensada na base do coletor; (8) camada constituída de fibras e partículas condensadas nas paredes do reator; (9) fibras geradas durante a síntese.

A necessidade de se trabalhar com eletrodos de grafite de alta pureza vem do fato de minimizar as impurezas e outras estruturas de carbono que não sejam a do grafite. A escolha do catalisador e da proporção entre catalisador e Carbono são fatores que afetam fortemente a distribuição de diâmetros e o rendimento da síntese de NTC.

A obtenção de ultra alto vácuo é importante para minimizar a mistura de gases dentro do reator e, conseqüentemente diminuir as diferenças de coeficientes de difusão, melhorando a homogeneidade da condutividade térmica do reator.

A pressão do gás de trabalho vai determinar se o plasma está em equilíbrio térmico [65]. O controle de temperatura do Plasma é feito alterando a corrente elétrica e/ou variando a distância entre o ânodo e cátodo [66].

Uma característica muito importante é o efeito do próprio resfriamento sobre o crescimento da estrutura, e sobre a qualidade dos NTC resultantes [67], devido a isso a geometria do reator é de grande importância no processo.

A partir de inúmeros trabalhos realizados sobre síntese de NTC utilizando-se o Método do Arco, observa-se que há uma formação de NTC em abundância na região do colar (número 3 na Figura 3.8). Podem-se distinguir duas distribuições de partículas: uma que representa nanopartículas de tamanho relativamente pequeno com diferentes formas, e outra com NTC. E a maioria dos NTC apresenta as suas extremidades fechadas.

Capítulo 4

Caracterização dos Nanotubos Obtidos no GCA

4.1 – Microscopia Eletrônica

A Microscopia Eletrônica é uma técnica de grande importância para a análise dos NTC já que permite uma visualização direta. Neste trabalho foi utilizada apenas a Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução, FEG-SEM JSM 6330F, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS).

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são mostradas as micrografias obtidas utilizando-se como catalisador $ZrCo_2$, em ambas figuras o material analisado foi coletado na região do cátodo numa espécie de “teia”.

E nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentadas às micrografias das amostras obtidas a partir do $CeNi_2$, em ambas figuras o material analisado foi coletado na região do colar, mostrada na Figura 3.8.

A partir das figuras pode-se observar a alta heterogeneidade das amostras. Isto se deve principalmente a alta instabilidade existente nas condições do Plasma, problema que pode ser minimizado com a instalação do novo motor de passo, que possui um torque maior.



Figura 4.1: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador ZrCo₂.

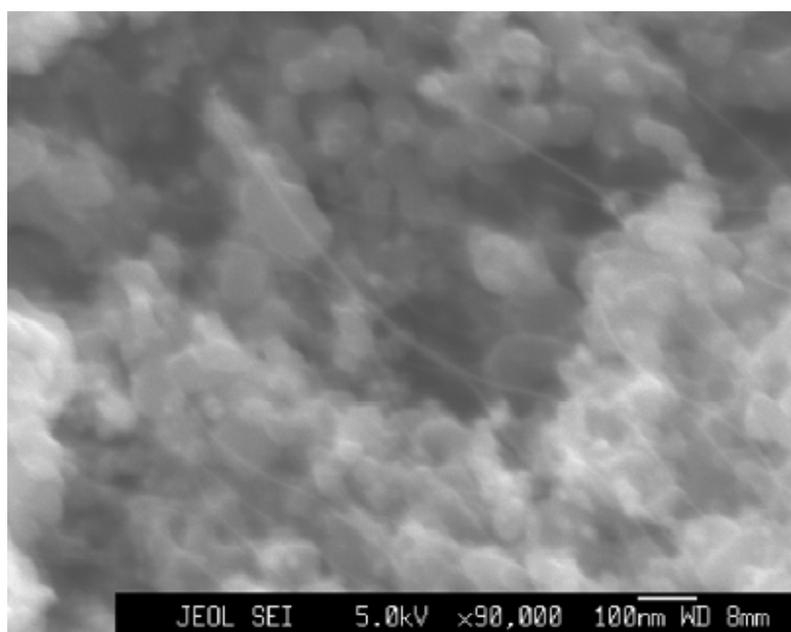


Figura 4.2: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador ZrCo₂.

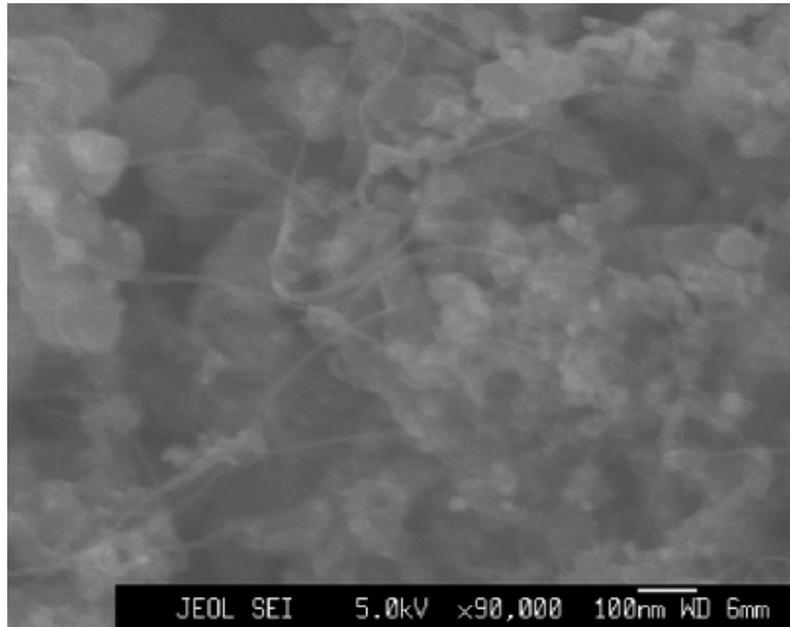


Figura 4.3: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador CeNi₂.

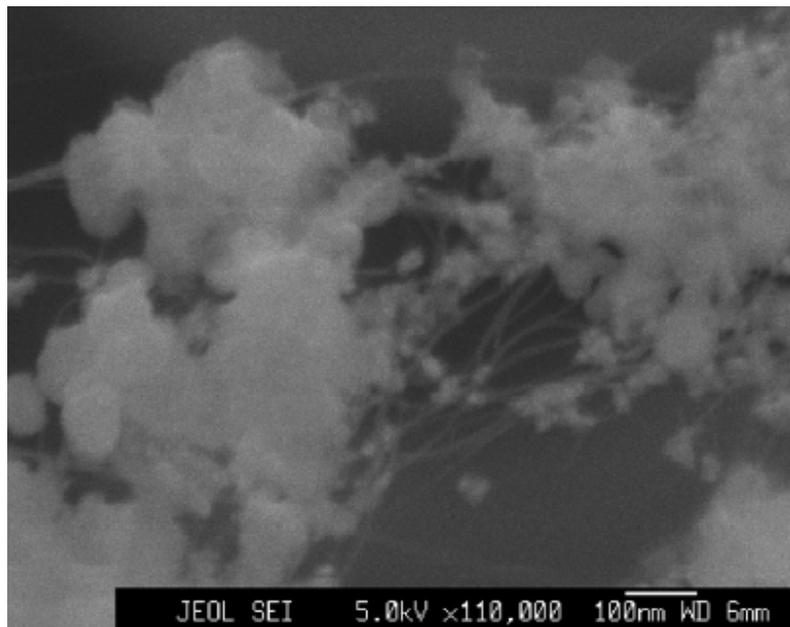


Figura 4.4: Micrografia da amostra obtida a partir do catalisador CeNi₂.

4.2 – Espectroscopia Raman

O Espalhamento Raman é uma importante técnica para caracterizar NTC. Ela pode ser utilizada para estudar o seu espectro vibracional e sua estrutura eletrônica [7].

O sinal do Espalhamento Raman é geralmente fraco, entretanto, a eficiência do espalhamento fica maior quando a energia do *laser* associa a energia entre as transições opticamente permitidas no material, e esse processo de aumento é chamado de Espalhamento Raman Ressonante. A intensidade da ressonância Raman depende da densidade de estados (*DOS*) disponível para as transições ópticas.

A Figura 4.5 (a)-(c) mostra a *DOS* para três diferentes NTPS, e desde que NTPS são sistemas unidimensionais, sua *DOS* é caracterizada pelas singularidades de Van Hove. E a forma destas singularidades define a energia onde a intensidade da *DOS* se torna muito grande, portanto, na prática um único NTPS exibe um comportamento ‘tipo-molecular’, com níveis de energia bem definidos em cada singularidade de Van Hove.

Um sinal Raman observável a partir de um NTC pode ser obtido quando a energia de excitação do *laser* é igual à separação de energia entre as singularidades de Van Hove nas bandas de valência e condução, mas restringidas pelas regras de seleção para as transições opticamente permitidas [68], e quando a amostra contém *bundles* de NTPS somente aqueles que tiverem a energia E_{ii} em ressonância com a energia de excitação do *laser* contribuirão fortemente para o espectro.

Para a caracterização de NTPS por espectroscopia Raman, é útil considerar o gráfico da Figura 4.5 (d) [69], entre a energia E_{ii} e o diâmetro do NTPS. Cada ponto neste gráfico representa uma energia de transição opticamente permitida (E_{ii}) a partir de um dado NTPS. E como o espectro Raman vem predominantemente a partir dos tubos em ressonância com a energia do *laser* esta figura especifica aquele que será observável para uma dada linha do *laser*.

As bandas mais intensas em um espectro Raman de um NTPS são os modos de respiração radial próximos a 180 cm^{-1} e os modos tangenciais (banda G) entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e a banda D associado com a desordem na amostra. Entretanto, até o momento nenhum estudo sistemático tem sido realizado para correlacionar a presença da banda D com diferentes tipos de defeitos, tais como, pares heptágonos-pentágonos, ou presença de impurezas. Mas em amostras de *bundles* de NTPS a observação de largos picos da banda D comparados com a intensidade dos picos G geralmente indica a presença de Carbono Amorfo [70].

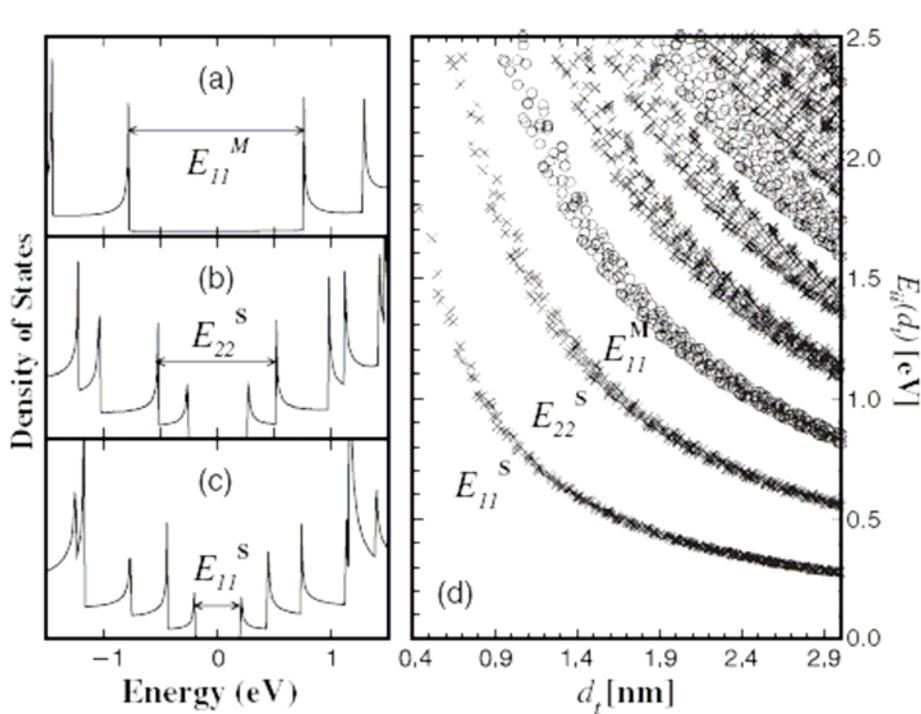


Figura 4.5: DOS para um NTPS (a) armchair (10,10), (b) *chiral* (11,9) e (c) (22,0) obtido com o modelo *tight binding*. (d) Mostra as energias de transições eletrônicas E_{ii} para todos NTPS (n,m) com diâmetros de 0,4 e 3,0 nm.

4.2.1 – Modos Radiais de Respiração

O Modo de Respiração Radial (*RBM*, na sigla em inglês) corresponde às vibrações dos átomos de Carbono na direção radial, como se o tubo estivesse respirando, conforme ilustra a Figura 4.6. A presença do *RBM* em um espectro Raman é uma característica da presença de NTPS na amostra [16].

Realizando experimentos Raman em amostras de NTPS com diferentes distribuições de diâmetros, mudanças nas características do espectro Raman podem ser investigadas. Variações da forma dos *RBM* podem fornecer informação sobre os diâmetros dos NTPS presentes na amostra [71]. De acordo com previsões teóricas [72], a frequência do *RBM* para NTPS é inversamente proporcional ao diâmetro do NTPS. Em princípio, o *RBM* pode fornecer a identidade (n,m) do NTPS individual que participa no espalhamento Raman [71], entretanto, distintos (n,m) podem exibir diâmetros suficientemente similares sendo que suas frequências *RBM* diferem somente por $1-2 \text{ cm}^{-1}$.

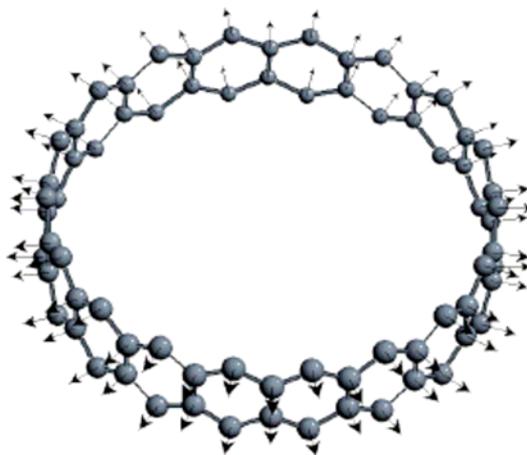


Figura 4.6: Esquema mostrando as vibrações para o modo *RBM*.

Através das observações do modo *RBM* tem-se a seguinte relação:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (4.1)$$

onde: *A* e *B* são parâmetros determinados experimentalmente.

Para *bundles* de NTPS têm sido encontrados os seguintes valores: $A = 234 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{nm}$ e $B = 10 \text{ cm}^{-1}$ (devido à interação tubo-tubo) [73].

É claro que uma única medida Raman fornece apenas uma idéia dos tubos que estão em ressonância com a linha *laser*, mas não fornece uma caracterização completa da distribuição de diâmetros da amostra, sendo apenas uma análise parcial. Entretanto, tomando vários espectros Raman utilizando-se diferentes energias do *laser*, uma boa caracterização da distribuição de diâmetros pode ser obtida.

4.2.2 – Modos Tangenciais

O Modo Tangencial corresponde aos modos de *stretching* da ligação Carbono-Carbono dos NTC. A Figura 4.7 ilustra as vibrações atômicas dos modos tangenciais (banda G).

A observação de multi-picos em torno de 1580 cm^{-1} é também característico de NTC. O espectro nesta faixa de frequência pode ser usado para a caracterização de NTPS independentemente da observação do *RBM*. Ele pode ser utilizado, por exemplo, para a

caracterização de diâmetros, embora a informação fornecida seja menos precisa que a partir do *RBM*, ele fornece informação sobre o caráter metálico dos NTPS em ressonância com uma dada linha do *laser* [74].

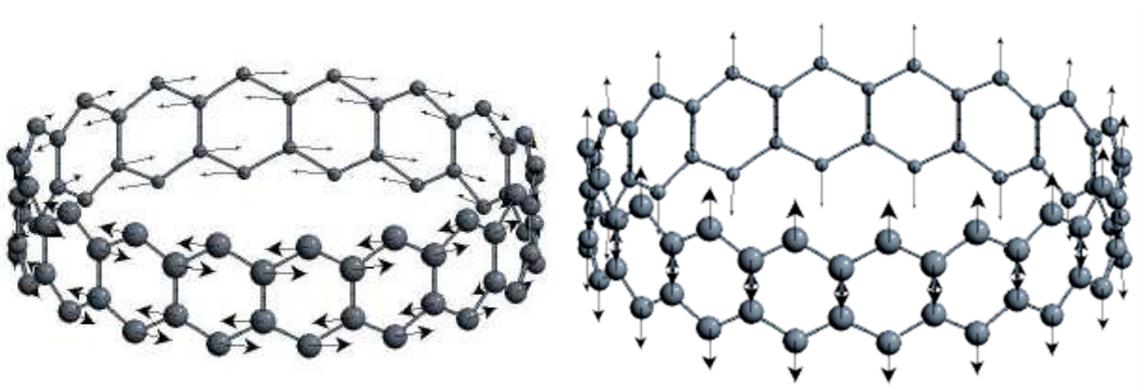


Figura 4.7: Esquema mostrando as vibrações para os modos da banda G.

Como dito o modo tangencial G em NTPS fornecem uma característica multi-pico, onde até seis picos Raman podem ser observados. Entretanto uma análise simples pode ser realizada considerando os dois picos mais intensos, que se originam basicamente a partir da quebra de simetria da vibração tangencial quando a camada de grafene é enrolada para fazer o tubo. Os dois picos G mais intensos são rotulados respectivamente de G^+ , para os deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo e G^- para os modos com deslocamento atômicos ao longo da direção circunferencial.

A Figura 4.8 mostra um espectro típico de NTPS.

4.2.3 – NTPM

Devido aos grandes diâmetros dos tubos externos para os NTPM, a maioria das diferenças características que distinguem entre o espectro Raman em NTPS do grafite não são evidentes em NTPM. Os traços Raman associados com os tubos internos, de menor diâmetro, podem às vezes ser observados quando uma boa condição de ressonância é estabelecida [75], mas este não é o resultado comum. O *RBM* a partir de tubos de diâmetro maior é geralmente muito fraco para ser observado. Essas características fazem com que seja mais difícil diferenciar um sinal Raman de NTPM do grafite.

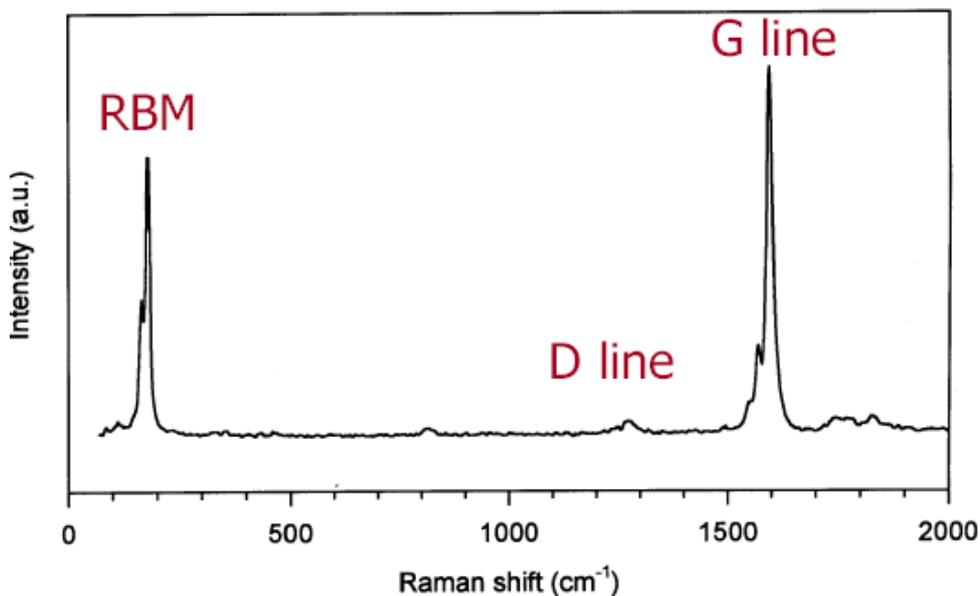


Figura 4.8: Espectro Raman típico de NTPS.

4.2.4 – Espectros do Material Sintetizado

Os espectros foram obtidos utilizando-se uma potência do feixe incidente de ~ 22 mW e a medida Raman foi realizada num espectrômetro T64000 da Jobin Yvon. As amostras foram montadas num suporte a temperatura ambiente. Utilizou-se a linha 514,5 nm do *laser* (*The Coherent INNOVA 70SERIES ION LASER*).

Devido à utilização de uma única linha do *laser* não se pode fazer uma análise completa da distribuição de diâmetros dos NTPS, sendo possível apenas saber a distribuição parcial de diâmetros da amostra.

Como pode ser observado na Figura 4.9, não foi observado nenhum pico na região *RBM*, para o espectro obtido a partir do $ZrCo_2$, porém através da visualização direta feita por meio de microscopia eletrônica observa-se a presença de NTC, o que sugere que é necessário fazer mais investigações utilizando-se diferentes linhas *laser* para verificar se há a presença de NTPS.

Utilizando-se $CeNi_2$ como catalisador observou-se um pico em aproximadamente $185,9\text{ cm}^{-1}$, como é observado na Figura 4.9, o que através da equação 4.1 fornece um diâmetro de $\sim 1,3$ nm.

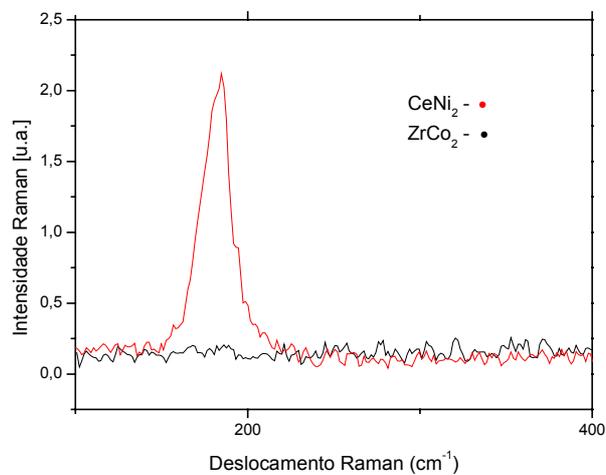


Figura 4.9: Espectro Raman do modo radial.

A partir da Figura 4.10 dos modos tangenciais não se observa um caráter multipicos característicos de NTPS, utilizando-se o ZrCo_2 , observando-se apenas um único pico, que é característico de NTPM. Utilizando-se o CeNi_2 , como catalisador, pode-se observar os picos G^+ em $1588,3 \text{ cm}^{-1}$ e G^- em $1560,4 \text{ cm}^{-1}$, e a banda D em aproximadamente 1350 cm^{-1} .

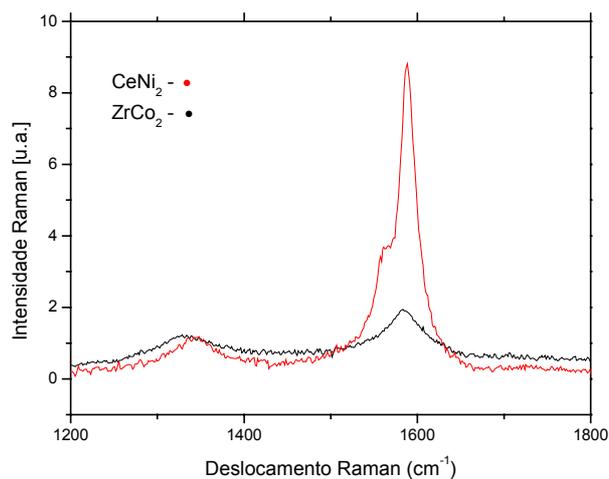


Figura 4.10: Espectro Raman do modo tangencial.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 – Conclusões

- Do que se encontra na literatura percebe-se que ainda há a necessidade de muito desenvolvimento na síntese de NTC, para se obter uma homogeneidade nas amostras, e ainda há a necessidade de realizar muitos desenvolvimentos e entendimentos sobre questões fundamentais, tais como, os mecanismos de crescimento.
- Com as modificações na estrutura mecânica do Forar II conseguiu-se uma melhora considerável no vácuo, não sendo possível uma melhora maior devido a problemas originais da construção do mesmo.
- O coletor de cobre não se mostrou tão eficiente, como o esperado, já que nas amostras coletadas e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, observou-se muito pouco NTC, sendo assim, conclui-se que há a necessidade de que sejam criados gradientes de temperatura maiores.
- Os testes iniciais do sistema de avanço automático do cátodo não se mostraram muito satisfatórios até o momento, sendo necessário realizar mais aperfeiçoamentos no sistema, inclusive podendo permitir que o avanço possa ser estabelecido por uma velocidade a ser ajustada.
- Obtiveram-se os NTC pelo Método do Arco, entretanto observa-se ainda uma heterogeneidade muito grande nas amostras, o que pode ser minimizado com um melhor aperfeiçoamento do sistema de avanço automático do Cátodo.

- Através da análise obtida por meio de espectroscopia Raman, observou-se que a utilização de $CeNi_2$ como um catalisador promove a formação de NTPS.

5.2 – Trabalhos Futuros

- Construir um novo Reator de Arco Elétrico visando otimizar os parâmetros para obter-se amostras mais homogêneas.
- Estudar o efeito da pressão do gás de trabalho sobre as condições do Plasma.
- Obter meios de aumentar a estabilidade do Plasma.
- Traçar um perfil de temperatura do espaço entre os eletrodos e de suas vizinhanças próximas.
- Estudar a influência de um maior número de catalisadores intermetálicos sobre a distribuição de diâmetros.
- Estabelecer uma metodologia de purificação de NTC.
- Aprimorar a caracterização dos NTC, utilizando mais técnicas (como, TPO e TEM).
- Desenvolver um sistema de adsorção de gases para estudar a viabilidade do Armazenamento de Hidrogênio em NTC.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Marsh, E. A. Heintz e F. R. Reinoso. *Introduction to Carbon Technologies*. Publicaciones de la Univerdidad de Alicante, Alicante, (1997).
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, (1996).
- [3] http://www.edinformatics.com/math_science/c_atom.htm, acessada em 25/03/2005.
- [4] http://www.chemsoc.org/exemplarchem/entries/2003/bristol_shanley/carbonallotrope_s/index.htm, acessada em 25/03/2005.
- [5] A. V. Rode *et al.* “Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam”. <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0310/0310751.pdf>, acessada em 25/03/2005.
- [6] H. Marsh. *Introduction to Carbon Science*. Butterworth, London, (1989).
- [7] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, (1999).
- [8] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. “High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers”. *Carbon*, **14**: 133-135, 1976.
- [9] S. Iijima. “Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature*, **354**: 56-58, 1991.
- [10] H. W. Kroto, *et al.* “C60: Buckminsterfullerene”. *Nature*, **318**: 162-163, 1985.
- [11] S. Iijima, T. Ichihashi. “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. *Nature*, **363**: 603-605, 1993.
- [12] D. S. Bethune, *et al.* “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”. *Nature*, **363**: 605-607, 1993.
- [13] N. Hamada, *et al.* “New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules”. *Nature*, **68**: 1579-1581, 1992.

- [14] P. C. Eklund, *et al.* “Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory”. *Carbon*, **33**: 959-972, 1995.
- [15] C. Journet, P. Bernier. “Production of Carbon Nanotubes”. *Applied Physics A Material Science & Processing*, **67**: 1-9, 1998.
- [16] C. Kiang, *et al.* “Carbon Nanotubes with Single-Layer Walls”. *Carbon*, **33**: 903-914, 1995.
- [17] J. G. V. Romero, C. A. Luengo, J. G. Huber, J. M. Rosolen. “Síntese de Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Sublimação de Grafite em Atmosfera de Hélio”. *Química Nova*, **25**: 59-61, 2002.
- [18] C. Journet, *et al.* “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”. *Nature*, **388**: 756-758, 1997.
- [19] A. Thess, *et al.* “Cristalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”. *Science*, **273**: 483-487, 1996.
- [20] <http://students.chem.tue.nl/ifp03/default.htm>, The Wondrous World of Carbon Nanotube, acessada em 25/03/2005.
- [21] M. H. Herbst, *et al.* “Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar”. *Química Nova*, **27**: 986-992, 2004.
- [22] Y. Ando, *et al.* “Growing carbon nanotubes”. *Materials Today*, **7**: 22-29, 2004.
- [23] L. Alvarez, *et al.* “Growth Mechanisms and diameter evolution of single wall carbon nanotube”. *Chemical Physics Letters*, **342**: 7-14, 2001.
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e Ph. Avouris. *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer, Berlin, (2001).
- [25] M. Endo, H. W. Kroto. “Formation of Carbon Nanofibers”. *Journal of Physical Chemistry*, **96**: 6941-6944, 1992.
- [26] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando. “Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth”. *Nature*, **356**: 776-778, 1992.
- [27] D. T. Colbert, R. E. Smalley. “Electric Effects in Nanotube Growth”. *Carbon*, **33**: 921-924, 1995.
- [28] I. W. Chiang, *et al.* “Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes”. *Journal Physical Chemistry*, **105**: 1157-1161, 2001.

- [29] E. Borowiak-Palen, *et al.* “Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation”. *Chemical Physics Letters*, **363**: 567-572, 2002.
- [30] J Robertson. “Realistic Applications of CNTs”. *Materials Today*, **7**: 46-52, 2004.
- [31] P. Avouris. “Carbon Nanotubes Electronics”. *Chemical Physics*, **281**: 429-445, 2002.
- [32] S. J. Tans, *et al.* “Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires”. *Nature*, **386**: 474-477, 1997.
- [33] R. S. Ruoff, D. C. Lorents. “Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes”. *Carbon*, **33**: 925-930, 1995.
- [34] Basic Research Needs for the Hydrogen Economy, US DOE, Washington, DC (2004), disponível em <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>, acessada em 25/03/2005.
- [35] L. Schlapbach, A. Züttel. “Hydrogen-Storage materials for mobile applications”. *Nature*, **414**: 353-358, 2001.
- [36] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan. “The Hydrogen Economy”. *Physics Today*, **57**: 39-44, 2004.
- [37] A. Anani, *et al.* “Alloys for hydrogen storage in nickel/hydrogen and nickel/metal hydride batteries”. *Journal of Power Sources*, **47**: 261-275, 1994.
- [38] Hydrogen storage alternatives – a technological and economic assessment, Volvo, 1999, <http://www.kfb.se/pdf/M-99-27.pdf>, acessada em 25/03/2005.
- [39] D. Matsubara. JMC (USA) Inc. <http://www.jmcusa.com/mh.html>, acessada em 25/03/2005.
- [40] Clean Power for future generation: At long last, a technology too long overlooked promises to transform society. P. Vajeeston. University of Oslo. http://folk.uio.no/ponniahv/paper/future_vaj.pdf, acessada em 25/03/2005.
- [41] http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html, acessada em 25/03/2005.
- [42] S. Lee, Y. Lee. “Hydrogen Storage in Single-walled Carbon Nanotubes”. *Applied Physics Letters*, **76**: 2877-2899, 2000.
- [43] D. Bae, *et al.* “Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes”. *Synthetic Metals*, **113**: 209-216, 2000.

- [44] S. An, *et al.* “Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes”. *Synthetic Metals*, **121**: 1189-1190, 2001.
- [45] H. Cheng, C. Liu, Q. Yang. “Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes”. *Carbon*, **39**: 1447-1454, 2001.
- [46] A. Dillon, *et al.* “Storage of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes”. *Nature*, **386**: 377-379, 1997.
- [47] P. Chen, *et al.* “High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes under Ambient Pressure and Moderate Temperature”. *Science*, **285**: 91-93, 1999.
- [48] R. Yang. “Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes - Revisited”. *Carbon*, **38**: 623-626, 2000.
- [49] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker. “Catalytic Engineering of Carbon Nanostructure”. *Langmuir*, **11**: 3862-3866, 1995.
- [50] A. Züttel, *et al.* “Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**: 203-212, 2002.
- [51] A. Chambers, *et al.* “Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers”. *Journal of Physical Chemistry B*, **102**: 4253-4256, 1998.
- [52] Q. Wang, J. K. Johnson. “Computer Simulation of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers”. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**: 277-281, 1999.
- [53] A. Dillon, M. J. Heben. “Hydrogen Storage using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future”. *Applied Physics A*, **72**: 133-142, 2001.
- [54] E. Poirier, R. Chahine, T. K. Bose. “Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**: 831-835, 2001.
- [55] R. Ströbel, *et al.* “Hydrogen Adsorption on Carbon Materials”. *Journal of Power Sources*, **84**: 221-224, 1999.
- [56] B. K. Gupta, O. N. Srivastava. “Further studies on microstructural characterization and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibres”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**: 857-862, 2001.
- [57] M. Hirscher, *et al.* “Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?”. *Journal of Alloys and Compounds*, **357-357**: 433-437, 2003.
- [58] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, C. H. Olk. “Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown-fibers”. *Carbon*, **39**: 2291-2301, 2001.

- [59] <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b28.pdf>, acessada em 23/03/05.
- [60] J. G. Venegas Romero. *Tese de Doutorado*, IFGW/UNICAMP, 2002.
- [61] J. G. Huber, J. G. V. Romero, J. D. Spivey, C. A. Luengo. "A Bench Arc-Furnace Facility for Fullerene and Single-Wall Nanotubes Synthesis". *Química Nova*, **24**: 898-900, 2001.
- [62] L. Alvarez, *et al.* "Solar production of single-wall carbon nanotubes: growth mechanisms studied by electron microscopy and Raman spectroscopy". *Applied Physics A*, **70**: 169-173, 2000.
- [63] B. J. Holt, J. V. Diaz, J. G. Huber, C. A. Luengo. "A Made in Brazil Metallic Sample Preparation Facility". *Revista Brasileira de Física*, **8**: 155-163, 1978.
- [64] H. Kanzow, A. Ding. "Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles". *Physical Review B*, **60**: 11180-11186, 1999.
- [65] Y. P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer, New York, (1991).
- [66] I. Hinkov, *et al.* "Optical Plasma Control Arc Carbon Nanotube Growth". *Proceedings of the sixth Applied Diamond Conference / Second Frontier Carbon technology Joint Conference*, 2001.
- [67] Z. Shi, *et al.* "Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method". *Carbon*, **37**: 1449-1453, 1999.
- [68] A. Grüneis, *et al.* "Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes". *Physical Review B*, **67**: 165402-165409, 2003.
- [69] H. Kataura, *et al.* "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes". *Synthetic Metals*, **103**: 2555-2558, 1999.
- [70] A. C. Ferrari, J. Robertson. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon". *Physical Review B*, **61**: 14095-14107, 2000.
- [71] A. Kasuya, *et al.* "Evidence for size-dependent discrete dispersions in single-wall nanotubes". *Physical Review Letters*, **78**: 4434-4437, 1997.
- [72] R. Saito, *et al.* "Raman intensity of single-wall carbon nanotubes". *Physical Review B*, **57**: 4145-4153, 1998.
- [73] A. Jorio, *et al.* "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering". *New Journal of Physics*, **5**: 139.1-139.17, 2003.

- [74] P. Corio, *et al.* “Resonant Raman scattering characterization of carbon nanotubes grown with different catalysts”. *Chemical Physics Letters*, **350**: 373-380, 2001.
- [75] J. M. Benoit, *et al.* “Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes: Experiments and Theory”. *Physical Review B*, **66**: 73417-73421, 2002.