



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono”

ELAINE YOSHIKO MATSUBARA

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2010



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono”

ELAINE YOSHIKO MATSUBARA

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

RIBEIRÃO PRETO - SP

2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

Matsubara, Elaine Yoshiko

Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono. Ribeirão Preto, 2010.

110 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Rosolen, José Maurício.

1. Compósito híbrido.
2. Nanotubos de Carbono Nitrogenados.
3. Cup-Stacked.
4. Material Hidrofílico.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. José Maurício Rosolen, toda dedicação, paciência, ensinamentos, discussões, pelas inúmeras oportunidades concedidas, por sempre ter acreditado em meu potencial e trabalho. Saiba que a admiração que tenho por seu entusiasmo, determinação e inteligência no desenvolvimento de sua pesquisa me inspirou a iniciar e me inspiram a continuar nesse caminho.

Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes, do DQ-FFCLRP, pela parceria nas caracterizações dos filtros baseados nos compósitos desenvolvidos durante este doutoramento e pelos ensinamentos práticos de espectrometria de massa.

A Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti, do IQ-UNICAMP, por ter me orientado no processo de incorporação de silicone nos compósitos, por ter aberto seu laboratório para a realização desses experimentos e pelas análises dinâmico-mecânicas das fibras.

Ao Vinícius R. Gonçalves e a Prof. Dra. Susana Inês Córdoba de Torresi, do IQ-USP por todo trabalho de desenvolvimento do sensor amperométrico que é baseado no compósito produzido por este trabalho. Essa parceria iniciada em 2007 mostra a potencialidade dos materiais compósitos de FC/NTC na produção de dispositivos.

A Dra. Adriana Azevedo e a Prof. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira do Laboratório de Sensores do INPE, que gentilmente realizaram as inúmeras análises de ângulo de contato, tão importantes para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Franco Decker e ao Dr. Stefano Passerini que tão bem me receberam em seus laboratórios na Universidade de Roma (*“La Sapienza”*) e no ENEA. Obrigada pelos ensinamentos, por disponibilizar toda a infra-estrutura e pela amizade.

Ao Dr. Dino Tonti, do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, pelos ensinamentos na preparação de materiais mesoporosos que não foram incluídos neste trabalho, mas serão futuramente revestidos por NTC. Obrigada pela receptividade e por todo suporte.

A toda equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS, ao Dr. Antonio Ramirez, Jefferson, Paulo, Conrado, Sidnei e Luciano por todo auxílio dado durante as inúmeras horas de treinamento e de obtenção de imagens, fundamentais para o desenvolvimento dessa tese. Obrigada pela paciência, auxílio e ensinamentos.

Ao Vinícius Banhos, que apesar do pouco tempo de convivência no laboratório me auxiliou muito nas preparações dos materiais e caracterizações finais para a conclusão deste trabalho. Obrigada pela disponibilidade, dedicação e amizade.

À Rede Nacional de Pesquisa Nanotubos – CNPq e ao Prof. Dr. Marcos A. Pimenta pelos auxílios concedidos durante a realização desse doutoramento.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo [FAPESP], pela concessão da bolsa de doutorado direto que possibilitou a realização desse trabalho [processo nº. 06/07253-8].

## RESUMO

MATSUBARA, E. Y. **Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono**. 2010. 66 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2010.

Esta tese apresenta pela primeira vez a obtenção, a partir de alcoóis, de nanotubos de carbono do tipo *cup-stacked* nitrogenados sendo esses nanotubos hidrofílicos e semicondutores.

Os compósitos híbridos de fibra de carbono/nanotubos de carbono possuem geometria tridimensional nanoestruturada e foram preparados em reator de deposição química de vapor de leito fixo. Neste processo nanotubos de carbono do tipo *cup-stacked* nitrogenados, de paredes múltiplas organizadas ou helicoidais são crescidos diretamente sobre as fibras de carbono com diferentes graus de grafitação. Os compósitos obtidos foram analisados principalmente por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução que mostrou que o grau de grafitação do substrato de carbono tem influência sobre o crescimento. A densidade de NTC diminui com a redução da grafitação das fibras de carbono, o que produz um material com porosidade não observada quando as fibras são bem grafitizadas.

O material compósito foi estudado como elemento filtrante, eletrodos de baterias de íons de lítio, emissor de elétrons e como reforço em compósitos de silicone. A constatação da eficiência na filtragem seletiva de uma série de compostos orgânicos voláteis presentes na fumaça do cigarro bem como a preparação de eletrodos de baterias de íons de lítio sem o uso de folhas metálicas de alumínio ou cobre resultaram no depósito de dois pedidos de patente.

Palavras-chave: compósito híbrido, nanotubos de carbono nitrogenados, *cup-stacked*, material hidrofílico.

## ABSTRACT

MATSUBARA, E. Y. **Physical chemical study and development of carbon nanotubes composites**. 2010. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2010.

This thesis presents for the first time nitrogen-cup-stacked carbon nanotubes with hydrophilic and semiconducting properties synthesized by alcohol precursor. The hybrid carbon fiber/carbon nanotubes composite have three-dimensional geometry and nanostructure. The material was prepared via fixed-bed chemical vapor deposition reactor. In this process nitrogen-cup-stacked, multi-walled or helical carbon nanotubes were synthesized directly onto carbon fibers with different graphitization grade. The composites were analyzed by high resolution scanning and transmission electron microscopy. This characterization showed that the fiber graphitization has influence on the growth. Carbon nanotube density decreases producing a porous composite that was not observed in well-graphitized fibers.

The hybrid composite material was studied as a filter, lithium ion battery electrode, electron field emission and as silicone reinforcement. The efficiency to filter several volatile organic compounds present in the mainstream smoke and the development of lithium-ion battery electrodes, aluminum and copper foils free resulted in two patent applications deposit.

Keywords: hybrid composite, nitrogen-carbon nanotubes, cup-stacked, hydrophilic material.

## Sumário

<b>1) Introdução.....</b>	<b>8</b>
1.1 Nanotubos de Carbono (NTC) .....	8
1.2 Principais métodos de crescimento de NTC .....	12
1.3 Atmosfera de crescimento de NTC .....	16
1.4 Temperatura de deposição no crescimento de NTC.....	19
1.5 Papel do catalisador no crescimento de NTC .....	22
1.6 Tempo de crescimento de NTC .....	27
1.7 Funcionalização de NTC.....	31
1.8 Nitrogenação ou dopagem de NTC com nitrogênio .....	34
1.9 Toxicidade de NTC .....	36
1.10 Objetivos .....	38
1.11 Considerações sobre esta Tese .....	38
<b>2) Crescimento de NTC em fibras de carbono [FC] obtida da poliacrilonitrila.....</b>	<b>47</b>
2.1 Efeito do Tempo de Deposição .....	50
2.2 Efeito da temperatura de carbonização da fibra .....	53
2.3 Efeito da rampa de aquecimento .....	55
2.4 Efeito do catalisador ou mistura catalítica.....	57
2.5 Área superficial e resistência elétrica do compósito .....	61
<b>3) Caráter hidrofílico do compósito FC/NTC.....</b>	<b>66</b>
<b>4) Conclusões.....</b>	<b>75</b>
<b>5) Artigos Publicados.....</b>	<b>77</b>
<b>6) Patentes Depositadas .....</b>	<b>107</b>
<b>7) Referências Bibliográficas .....</b>	<b>109</b>



# 1) Introdução

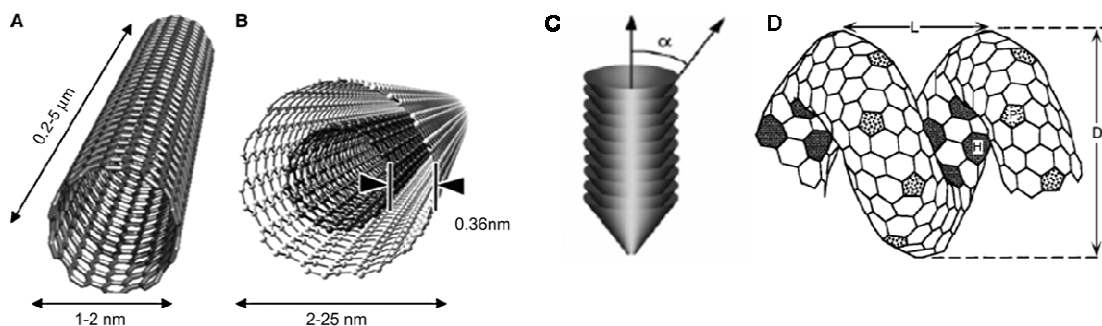
## 1.1 Nanotubos de Carbono (NTC)

O átomo de carbono em sua configuração eletrônica de estado fundamental [ $1s^2 2s^2 2p^6$ ] tem a habilidade de formar quatro orbitais de valência: 2s, 2px, 2py e 2pz. A mistura de orbitais atômicos, ou hibridização ocorre no carbono com os orbitais 2s e 2p. Assim, os átomos de carbono podem formar ligações entre si em diferentes hibridizações [ $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ] dando origem compostos de carbono com estruturas e propriedades muito distintas: grafite, diamante e várias nanoestruturas como fulereno e NTC. A origem da maioria desses compostos é a folha de grafeno, uma rede hexagonal de átomos de carbono com apenas um átomo de espessura. Como um material bidimensional, todos os átomos de carbono estão expostos na superfície, permitindo uma série de deformações e empilhamentos, criação de defeitos e decorações com outras espécies químicas que alteram sensivelmente as propriedades eletrônicas e estruturais das nanoestruturas de carbono.

No caso específico dos NTC<sup>1</sup> as folhas de grafeno se encontram deformadas na forma de cilindros de carbono triplamente coordenados com uma leve piramidalização<sup>A</sup> e que pode apresentar hibridização de caráter entre  $sp^2$  e  $sp^3$ . Existem duas classes principais de NTC: os de parede simples [Nanotubos de Carbono de Paredes Simples – NTCPS] cuja estrutura é composta por uma única camada de grafeno curvada na forma de tubo; os de paredes múltiplas [Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas – NTCPM] no qual é possível observar várias folhas de grafeno também curvadas, mas que podem ser empilhadas de forma organizada ou não [Figuras 1A e 1B]. Na maioria dos NTCPM este empilhamento leva a formação de tubos arranjados de forma concêntrica com o número de paredes variando de acordo com a quantidade de folhas de grafeno originalmente empilhadas. Além desses dois tipos, algumas outras variações podem ser observadas [Figura 1C e 1D], tais como o NTC helicoidal ou DNA e o “*cup-stacked*” [copos empilhados] .

---

<sup>A</sup> Formação de um ângulo decorrente do deslocamento das ligações C-C em relação ao plano.



**Figura 1.** Ilustração de alguns dos principais tipos de NTC: (A) NTCPS, (B) NTCPM, (C) “Cup-Stacked”<sup>2</sup> e (D) Helicoidal<sup>3</sup>.

No NTC do tipo “cup-stacked”<sup>4,5,6</sup> [NTCCS] as folhas de grafeno formam cones de pontas abertas. Cada cone é empilhado sobre o outro e esta configuração é mantida por forças de van der Waals. Os NTCCS apresentam sítios de inserção no canal central e no espaçamento interplanar entre os cones nas suas paredes. Já os NTC do tipo helicoidal podem ser NTCPS ou NTCPM enrolados de forma semelhante ao DNA, formados a partir da introdução periódica de anéis heptagonais e pentagonais na rede hexagonal da folha de grafeno, ao longo da linha central do tubo.

Os NTC podem apresentar comprimentos da ordem de dezenas de micrometros e até mesmo milímetros dependendo do método de preparação ou então ser tão pequenos como o fullereno C<sub>70</sub>. Frequentemente os NTCPS apresentam diâmetro na faixa de 0,7 a 5 nm, enquanto que os demais são encontrados na faixa de 10 a 200 nm. Normalmente os NTC possuem o canal ou um compartimento central vazio, contudo a existência desse canal marca a diferença entre um nanotubo e uma nanofibra de carbono<sup>B</sup>. Os inúmeros artigos científicos publicados mostram que os NTCPS e os NTCPM são os mais estudados. Outros tipos de NTC possuem propriedades igualmente importantes e únicas, contudo condições especiais são necessárias para obtenção dos mesmos<sup>3-6</sup>.

As extremidades dos vários tipos de NTC podem ser abertas ou fechadas inclusive por uma semi-esfera de fullereno [C<sub>60</sub>]<sup>C</sup> dependendo da forma como são

<sup>B</sup> As nanofibras de carbono não possuem canal central ou este se encontra preenchido. Nanofibras do tipo “fish bone” [espinha de peixe] e “bamboo” [bambu] são as mais conhecidas e estudadas, sendo que a primeira não possui canal central e na segunda o canal se encontra fechado como a estrutura de um bambu.

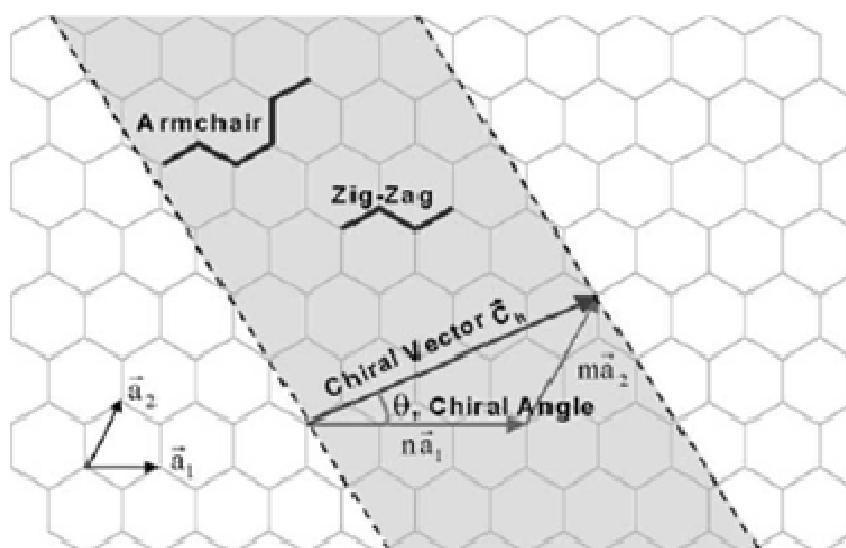
<sup>C</sup> O C<sub>60</sub> é uma esfera formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos no qual cada um dos 60 vértices de um icosaedro contém um átomo de carbono. No C<sub>60</sub> o comprimento médio da ligação C-C é de 1,44 Å [na grafite é de 1,421 Å] e cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos em coordenação trigonal que devido à curvatura na estrutura também apresenta uma mistura de caráter sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>.

preparados. Assim, tanto o corpo como suas extremidades possuem hibridização  $sp^2$  com distorções angulares tal que os orbitais não são necessariamente coplanares e orientados a  $120^\circ$ . A distorção é sempre maior na extremidade dos tubos, aumentando com a redução de seu diâmetro, e as extremidades não são necessariamente sempre semi-esferas de  $C_{60}$ . Se por alguma razão muitos pentágonos são gerados durante o crescimento, as pontas se tornam cônicas e se apresentam fechadas.

Quanto à estrutura eletrônica, os NTCPS podem ser tanto metálicos quanto semicondutores, dependendo da direção com que a folha de grafeno é enrolada<sup>7,8</sup> [Figura 2]. Essa direção e o diâmetro dos NTC são obtidos a partir de um vetor  $C$  chamado *quiral* e pelo ângulo  $\Theta$ , ou *helicidade* conforme a equação:

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n,m)$$

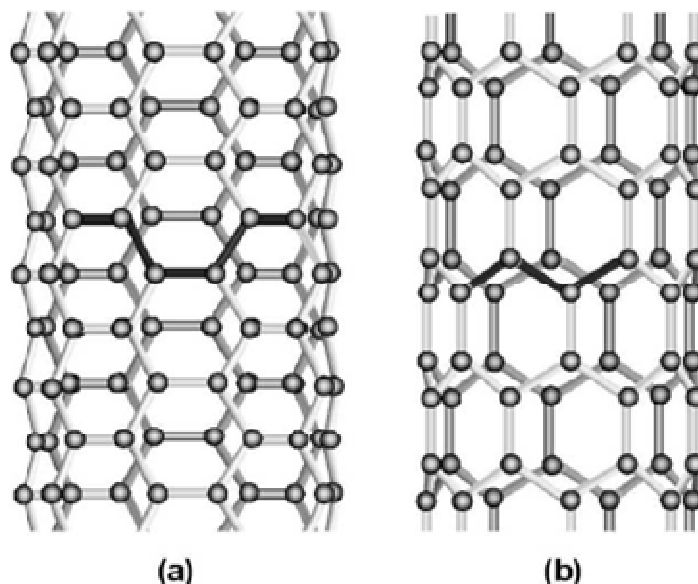
onde  $a_1$  e  $a_2$  são vetores unitários da rede hexagonal e o par de números inteiros  $(n,m)$  são conhecidos como *Índices de Hamada*<sup>9</sup> [que determinam o diâmetro do tubo e sua quiralidade].



**Figura 2.** Desenho esquemático que ilustra como a camada hexagonal de grafeno é “enrolada” para formar um NTC<sup>8</sup>.

Dependendo da geometria das ligações de carbono em torno da circunferência do NTCPS, este pode ser do tipo *armchair*, *zigzag* ou *quiral*. Um tubo é chamado *armchair* se  $n = m$ , e *zigzag* quando  $m = 0$ . Em todos os outros casos [ $n \neq m$  e  $m \neq 0$ ] o tubo é chamado *quiral*. A helicidade varia de  $0^\circ$  a  $30^\circ$  podendo-se

gerar tubos partindo do tipo *zigzag* [0°] até o *armchair* [30°]. A diferença das estruturas *armchair* e *zigzag* está ilustrada na Figura 3.



**Figura 3.** Ilustração da estrutura atômica do NTC do tipo (a) *armchair* e (b) *zigzag*<sup>6</sup>.

A quiralidade dos NTCPS é determinante do ponto de vista eletrônico, pois dependendo da simetria do tubo eles podem se comportar como metálicos ou semicondutores. Os NTCPS do tipo *armchair* são sempre metálicos e satisfazem a condição  $n - m = 3i$ , sendo  $i$  um número inteiro diferente de zero. Todos os demais tubos apresentam caráter semicondutor intrínseco, cujo *gap* de energia é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, independente da sua quiralidade ( $1/d$ ). Normalmente, o *gap* de energia dos NTCPS encontra-se na faixa de 0,3 a 1,5 eV para tubos com raio da ordem de 1,5 a 0,3 nm, respectivamente.

No caso de feixes de NTCPS ou NTCPM a descrição estrutural e eletrônica dos mesmos é mais complexa de ser avaliada. O diâmetro dos NTCPM ou feixes pode variar da ordem de 10 a 100 nm e os comprimentos podem atingir centenas de micrômetros<sup>10</sup>.

Estudos teóricos mostram, por exemplo, que feixes de NTCPS *armchair* (6,6) com empacotamento hexagonal do tipo ABAB apresentam distância intertubos de 3,14 Å, enquanto que estes mesmos tubos em empacotamento tetragonal apresentam distância interplanar de 3,36 Å<sup>D</sup>. A condutividade eletrônica de um feixe depende da condutividade de cada um dos tubos e o caráter unidimensional

<sup>D</sup> O empacotamento hexagonal possui energia coesiva mais baixa do que o tetragonal.

costuma ser mantido. Também se observa que feixes de NTCPs apresentam condutividade do tipo balística, ou seja, seus elétrons não se chocam com os átomos da rede como ocorre em outros tipos de condutores eletrônicos.

Os NTCPM são na maioria dos casos formados de tubos concêntricos de folhas de grafenos, cujo empacotamento apresenta desordem do tipo turboestrática ou turboestratificada<sup>E</sup> com distância intertubos de aproximadamente 3,39 Å. Para a grafite hexagonal com empacotamento AB, sem desordem estrutural a distância interplanar é de 3,35 Å. Assim, os planos de grafeno de cada tubo constituinte de um NTCPM apresentam hexágonos que contém rotações e eventuais translações dependendo da forma como são preparados. Do ponto de vista eletrônico os NTCPM têm comportamento do tipo metálico que se altera significativamente quando os planos de grafeno apresentam defeitos [falta de carbono nos hexágonos, presença de pentágonos ou heptágonos, camadas de grafeno fracionadas] ou algum tipo de desorganização estrutural. Para nanotubos do tipo parede dupla [Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas – NTCPD] as propriedades eletrônicas são mais facilmente analisadas. Simulações mostram, por exemplo, que tubos coaxiais *zig-zag* metálicos ou semicondutores produzem NTCPD também metálico ou semicondutor, respectivamente<sup>10</sup>. Os feixes de NTCCS podem ser semicondutores<sup>11</sup>, já os NTC helicoidais podem ser metálicos ou semicondutores.

Na prática é importante ressaltar que a estrutura dos NTC e suas propriedades eletrônicas podem variar, pois dependendo da metodologia usada no crescimento estes podem apresentar diferentes diâmetros, quantidade de defeitos e curvaturas ao longo de seu comprimento.

## 1.2 Principais métodos de crescimento de NTC

Existem três técnicas bastante usadas no crescimento dos NTC: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição química de vapor [CVD]. Vários parâmetros devem ser avaliados antes da decisão pelo uso de um determinado método, entre eles a quantidade de material que se deseja produzir [miligramas por dia]; os recursos disponíveis para manutenção do processo; a pureza, a qualidade e

---

<sup>E</sup> Camadas de grafeno arranjadas de forma bastante desordenada, com rotações aleatórias e translações paralelas.

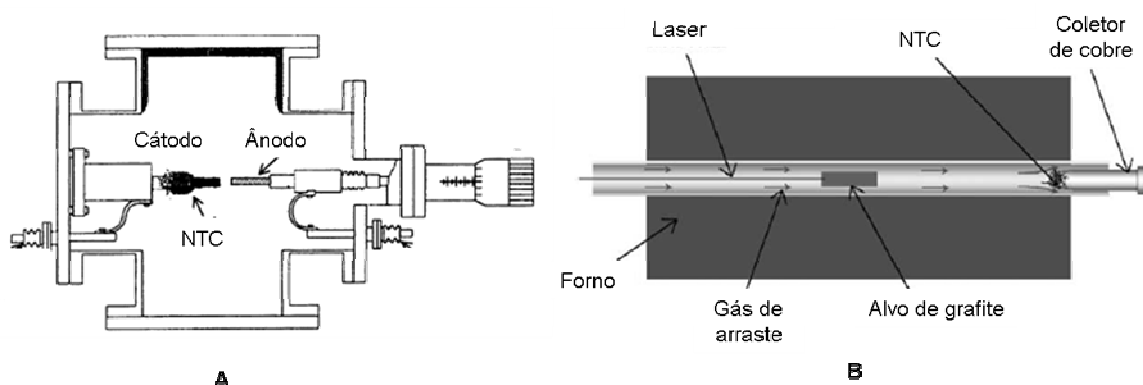
o tipo de tubo; se os mesmos serão ou não crescidos sobre um substrato que permita a produção de compósitos. Ainda deve-se considerar que cada reator pode ser mais ou menos reprodutivo com relação à produção de NTC com estas características. O interesse no desenvolvimento dos métodos existentes buscando a produção de NTC em larga escala é um desafio em contínuo aperfeiçoamento que levaria a redução do seu preço por grama, um fator de extrema importância para a viabilidade no uso de um material em dispositivos comerciais<sup>12</sup>. Atualmente o NTC é um material caro, custando US\$ 2,50 o grama de NTCPM e US\$ 2000,00 o grama de NTCPS<sup>13</sup>. Na tabela 1 é apresentado um resumo com os principais métodos de crescimento.

**Tabela 1.** Resumo com a descrição das principais características dos métodos mais usados nos crescimento de NTC<sup>5</sup>.

Método	Descrição	Temperatura de Operação	Pressão de Operação	Vantagens	Desvantagens
Descarga por arco	Vaporização de barras de grafite por plasma	> 3000°C	50-760 Torr geralmente sob pressão reduzida	NTC de "alta qualidade"	Dificuldade de escalonamento, grande quantidade de impurezas
Ablação por laser	Vaporização de alvo de grafite por laser	> 3000°C	200-750 Torr geralmente sob pressão reduzida	NTC de "alta qualidade" e com quiralidade específica (10,10)	Dificuldade de escalonamento; caro
Deposição química de vapor	Decomposição de fontes de carbono sobre catalisadores suportados ou não	< 1200°C	760-7600 Torr	Fácil escalonamento; produz NTC sob suportes ou substratos	NTC de "baixa qualidade"
HIPCO	Decomposição de monóxido de carbono sob alta pressão	< 1200°C	7600 Torr	NTC-PS semicondutores com diâmetro < 1nm	Grande quantidade de impurezas

O princípio da técnica de descarga por arco é a geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite separados por uma distância muito pequena [ $< 1\text{ mm}$ ] sob atmosfera inerte de hélio ou argônio e usualmente sob pressão reduzida entre 50 e 700 mbar [Figura 4A]. Uma corrente entre 50 e 120 A conduzida em um potencial de aproximadamente 30 V cria um plasma de alta temperatura [ $> 3000^\circ\text{C}$ ] entre os dois eletrodos. Na região do plasma, o carbono sublima e condensa rapidamente para formar NTC e outros subprodutos carbonáceos. A teoria envolvida

na ablação por laser é similar. Um laser é usado para gerar altas temperaturas em um alvo de carbono [Figura 4B]. O carbono vaporiza-se rapidamente e é resfriado por uma corrente do gás de arraste como, por exemplo, hélio formando NTC e outros subprodutos [fulerenos, grafite, carbono amorfo, *onions*]. O método da ablação por laser é particularmente interessante, pois a literatura mostra que este permite a obtenção de NTC com quiralidade específica (10,10). Os NTC sintetizados através de métodos como a descarga por arco ou ablação por laser possuem como característica as paredes bem organizadas<sup>F</sup>, diferente dos NTC produzidos por deposição química de vapor. Para a produção em escala de NTC a partir desses métodos deve ser considerado o custo e as dificuldades de obtenção de barras de grafite de alta pureza preenchidas com catalisadores, pois são poucas as empresas com capacidade para produzir este material.



**Figura 4.** Ilustrações dos reatores utilizados nos métodos de (A) descarga por arco e (B) ablação por laser<sup>8</sup>.

No contexto dos métodos de produção de NTC a partir de grafite natural ou sintética, existe uma variação que usa reatores preenchidos com água<sup>14</sup>. Este método vem se aperfeiçoando e chama a atenção por produzir NTC muito puros, permitindo ainda o estabelecimento de uma atmosfera de crescimento na qual os catalisadores iônicos são reduzidos a metais antes do crescimento dos NTC, na região do plasma que se forma dentro da solução aquosa.

Dos métodos mencionados na tabela 1 o CVD é o que desperta maior interesse devido a sua capacidade de produzir diferentes tipos de NTC a partir de fontes de carbono renováveis e de baixo custo. Este método pode ser usado em escala e aplicado no recobrimento de substratos e no desenvolvimento de compósitos híbridos, como o caso da presente tese. É extremamente importante

<sup>F</sup> Os NTC de paredes bem organizadas são considerados por muitos autores como de *alta qualidade*, ou seja, paredes que aparecem nas fotografias de microscopia de transmissão acabam produzindo espaços interplanares que geram linhas bem paralelas por uma grande extensão do tubo.

para aplicações eletrônicas, pois permite crescer NTC em substratos produzidos com técnicas de litografia. Além do mais, pode também ser usado para a produção de filmes de grafenos.

Nesse método o crescimento dos NTC ocorre a partir da decomposição de um carbono precursor em temperaturas que podem variar de 500 a 1200 °C na presença de um catalisador ou mistura catalítica em atmosfera inerte e condições variadas de pressão. A decomposição do carbono precursor leva a formação de carbono atômico livre, que em contato com o catalisador pode dar origem a NTC [NTCPS, NTCPM, NTC helicoidais, NTCCS] ou a várias outras nanoestruturas de carbono [tipo bambu, *fish-bone*].

Diferentes variações do método CVD são descritas na literatura, no qual são usadas formas diversas para o aquecimento e a dispersão dos catalisadores. As duas principais variações são o CVD de leito fixo e o de leito fluído.

No CVD de leito fixo substratos [partículas micrométricas, fibras, filmes finos obtidos por vaporização] contendo sobre a sua superfície partículas catalíticas são inseridos manualmente e permanecem fixos no reator. Os reatores de leito fixo podem apresentar problemas como transporte de massa do precursor, difusão de calor e controle do gradiente de temperatura. Isto ocorre porque é difícil manter um gradiente de concentração e temperatura idêntico por toda extensão do reator, principalmente naqueles que possuem somente uma entrada para a injeção de gases. Outro problema é garantir um bom contato entre todas as partículas do substrato-catalisador com a atmosfera de crescimento, quando a quantidade das mesmas é alta.

Por outro lado no reator de leito fluído o substrato e o catalisador são movimentados durante o crescimento por sistemas de injeção e rotação da atmosfera de crescimento, reduzindo os problemas relatados para o uso de substrato-catalisador na forma de partículas como ocorre no reator de leito fixo. Para este tipo de reator pode ser usado um sistema de injeção do catalisador em fase líquida, ou seja, o catalisador é disperso no próprio precursor que atua como meio de dispersão e como fonte de carbono [por exemplo, ferroceno em xileno]<sup>15</sup>. Outro método que também segue o esquema de leito fluído é o da decomposição catalítica do CO, conhecido como HiPCO<sup>16</sup>.

Os reatores no qual a decomposição do carbono precursor é realizada por plasma ou por filamento de tungstênio são variações para o reator de leito fixo,



porém sem grandes vantagens em relação à decomposição realizada com o sistema tradicional de aquecimento do sistema [por resistência elétrica], porém com os mesmos problemas. Estes tipos de reatores têm sido predominantemente usados para o crescimento de filmes finos de NTC. Todos os métodos de produção de NTC sofrem a influência de muitos parâmetros. A seguir apresentamos exemplos da influência de vários desses parâmetros em crescimentos realizados pelo método CVD.

### 1.3 Atmosfera de crescimento de NTC

No processo CVD uma quantidade específica do carbono precursor na forma gasosa é injetada no reator com auxílio de um gás de arraste inerte ou da mistura desse gás com hidrogênio. A injeção de carbono precursor pode ainda ser feita com o auxílio de bombas de vácuo, no entanto este procedimento gera problemas de difusão de massa e calor no interior do reator. Assim, argônio, nitrogênio e hidrogênio são os mais usados, pois formam facilmente atmosfera inerte, mas outros tipos de gases como o hélio e a amônia também vêm sendo bastante empregados. O papel destes gases no crescimento é considerado importante principalmente no caso de misturas com hidrogênio e do uso de nitrogênio. Contudo esses gases afetam o crescimento dos NTC de forma ainda não totalmente compreendida, pois podem ser incorporados ou intercalados nos NTC durante o crescimento dependendo do catalisador, da atmosfera de crescimento e da temperatura.

O nitrogênio e a amônia produzem estruturas do tipo bambu, de pequenos diâmetros no caso do nitrogênio<sup>17</sup>. Apesar de a amônia ser decomposta em nitrogênio e hidrogênio entre 600 e 950 °C, não é observado o mesmo efeito no crescimento quando uma razão igual desses compostos é usada ao invés da amônia. Assim, a decomposição in situ de amônia produz então átomos livres de nitrogênio e hidrogênio que interagem com a superfície do catalisador<sup>2</sup>. Quanto ao hidrogênio, este é considerado mais como um gás de interesse reativo do que somente de arraste. É adicionado especialmente quando um hidrocarboneto líquido [xileno, tolueno ou benzeno] é usado como carbono precursor. Alguns trabalhos tentam explicar o efeito do hidrogênio na formação de fibras de carbono, sugerindo que o papel do mesmo é limitar ou minimizar o envenenamento de catalisadores

metálicos por carbono elementar. Conseqüentemente, a importância do hidrogênio no processo CVD é provavelmente regular a cinética de produção. A concentração de hidrogênio no reator tem efeito na natureza e qualidade dos materiais sintetizados. A presença de hidrogênio é considerada essencial para a produção de NTCPS. A ausência de hidrogênio resulta no aparecimento de NTC maiores, em termos de número de paredes e de diâmetro, formando normalmente NTCPM<sup>18</sup>. A composição do gás de arraste influencia a síntese, mostrando que a estabilidade e a atividade do catalisador são extremamente importantes no processo reacional. A influência do hidrogênio foi também estudada quando alcoóis são usados durante o crescimento. Os grupos hidroxilas atacam átomos de carbono prevenindo a formação de impurezas como carbono amorfo e nanopartículas de carbono encapsuladas.

Quanto aos precursores de carbono, uma grande variedade é usada na síntese de NTC, tais como: monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno, benzeno, cânfora, metanol e etanol. Misturas de precursores de carbono também são usadas para melhorar a quantidade de NTC formados, contudo essa quantidade e o tipo de NTC produzido por cada carbono precursor estão também associados a outros fatores como a temperatura, pressão, espécies co-reagentes e catalisador. A estrutura molecular do carbono precursor é significativamente mais importante do que suas propriedades termodinâmicas no tipo de NTC formado. Por exemplo, os hidrocarbonetos insaturados possuem a habilidade de formar e depositar carbono mais rapidamente do que os hidrocarbonetos saturados, sendo que os carbonos saturados tendem a produzir NTC altamente grafitizados e com poucas paredes, comparados aos insaturados<sup>19</sup>. O acetileno, por exemplo, possui papel importante no crescimento de NTC alinhados verticalmente e é também gerado durante a decomposição térmica do etanol<sup>20</sup>, aumentando a velocidade de crescimento de NTCPS. O acetileno junto ao etanol possui reatividade aproximadamente 1000 vezes superior ao etanol sozinho. Os alcoóis fornecem, contudo melhor controle sobre a síntese de NTC por liberarem grupos hidroxilas que podem impedir a formação do carbono amorfo. Estudos do crescimento de NTCPS a partir de uma série de alcoóis sob mesmas condições de síntese mostram que o uso de metanol com hidrogênio não produz nenhum produto carbonáceo, enquanto outros alcoóis podem produzir NTCPS, mas estes produtos contêm diferentes quantidades de carbono amorfo<sup>21</sup>. Isto indica que a presença de alcoóis de grupos alquila maiores

leva a condensação não catalítica do carbono. Considerando que as ligações nos alcoóis se dissociam termicamente pela ordem de suas energias de ligações, as ligações C-C podem dissociar primeiro, pois são mais fracas em moléculas de cadeias alquílicas maiores. Por exemplo, no isopropanol a ligação C-C mais fraca é a segunda [356 kJ.mol<sup>-1</sup>] da parte linear sendo portanto a primeira a quebrar produzindo H<sub>5</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup> e -CH<sub>2</sub>-OH. Entretanto, grupos alquílicos maiores levam a condensação não catalítica do carbono. Como H<sub>5</sub>C<sub>2</sub><sup>-</sup> é formado antes dos radicais hidroxilas [que mantém o catalisador ativo] serem produzidos, ocorre maior possibilidade de desativação dos catalisadores pela condensação de carbono nos mesmos. No metanol a ligação mais fraca é a H-C [335 kJ.mol<sup>-1</sup>] e a segunda C-O [385 kJ. mol<sup>-1</sup>], enquanto H-O [437 kJ.mol<sup>-1</sup>] é a mais forte. Devido à pequena diferença entre as energias de ligação C-H e C-O no metanol, a ligação mais provável de ser dissociada é a C-O em um meio contendo hidrogênio, produzindo -CH<sub>3</sub> e -OH. A ausência de produtos carbonáceos em algumas sínteses usando o metanol indica que -CH<sub>3</sub> não se condensa em carbono, nem cataliticamente, nem termicamente, entretanto o catalisador pode ser ativado quando a hidroxila estiver presente. É comum o -CH<sub>3</sub> reagir com hidrogênio formando metano, pois este é termodinamicamente mais estável na faixa de temperatura comumente usada na síntese por CVD. Quando se usa o argônio ao invés do hidrogênio ocorre formação considerável de NTC a partir do metanol, sugerindo que a condensação de -CH<sub>3</sub> seja favorecida na ausência de hidrogênio. Assim, no etanol a ligação C-C [365 kJ.mol<sup>-1</sup>] é a mais fraca e sua quebra produz -CH<sub>3</sub>. O -CH<sub>3</sub> é completamente esgotado pela reação com hidrogênio formando metano. A subsequente quebra da ligação C-O produz simultaneamente grupos -OH e -CH<sub>2</sub>. Enquanto o grupo -OH mantém o catalisador ativo, o grupo -CH<sub>2</sub> participa da formação de NTC sobre o catalisador. O mecanismo sugerido acima explica por que o etanol produz NTCPS altamente puros e o crescimento é criticamente controlado pela injeção de hidrogênio.

Resumindo, alguns estudos revelam a influência positiva dos alcoóis na síntese de NTC, além de mostrar que mesmo em altas concentrações os mesmos não são prejudiciais<sup>22</sup>. Os NTC obtidos quando alcoóis foram usados como carbono precursor no método CVD de leito fixo mostram que a simples presença de grupos hidroxila não inibe a formação de NTC. A tabela 2 reúne os gases de arraste,

carbono precursor e catalisadores mais usados nos estudos de crescimento de NTC pelo método CVD.

**Tabela 2.** Gases de arraste, carbono precursor e catalisadores mais usados no crescimento de NTC pelo método CVD.

<b>Gás de Arraste</b>	<b>Carbono Precursor</b>	<b>Catalisador</b>
Argônio	Hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos)	
Hélio	Cetonas (acetona, 2-butanona)	Metais de transição ou mistura de metais de transição
Nitrogênio	Alcôis (metanol, etanol, 2-propanol)	(ferro, níquel, cobalto, magnésio, manganês,
Hidrogênio	Aldeídos (metanal)	Fe/Ni, Fe/Mo, Fe/Co, Fe/Mn, Ni/Co, Co/Mo, Co/Mn)
Amônia	Metalcenos (ferroceno, cobaltoceno)	
	Organometálicos (ferro pentacarbonil)	

#### 1.4 Temperatura de deposição no crescimento de NTC

Outro parâmetro que também pode ser facilmente variado no método CVD é a temperatura. A temperatura influencia, por exemplo, a velocidade de crescimento [decomposição e deposição do carbono precursor], o comprimento e o diâmetro de NTC e a morfologia e cristalização dos catalisadores, ou seja, tem efeito direto na atmosfera de crescimento e na reatividade do catalisador. Contudo vários estudos mostram que não existe nada conclusivo sobre esse parâmetro publicado até o momento, mesmo porque todos os parâmetros envolvidos no crescimento dos NTC são fortemente dependentes entre si.

A formação de NTC é observada em uma faixa de temperatura que vai de 400°C para o método CVD até 3000°C nos processos de descarga por arco e ablação por laser. Quando surgiram os primeiros estudos do crescimento de NTC pelo método CVD acreditava-se que somente temperaturas mais altas [entre 1000 a 2000°C] favoreciam a formação de NTCPs, contudo com o advento de novas metodologias como o CVD de leito fluido<sup>17</sup> este conceito foi alterado. A tabela 3 apresenta uma coletânea de estudos do tipo de NTC formado a partir da variação de algumas condições de crescimento de NTC pelo método CVD encontrados na literatura.

**Tabela 3.** Estudos do tipo de NTC formado pelo método CVD de reator de leito fluido e fixo em função das variações dos parâmetros de crescimento<sup>17</sup>.

Carbono Precursor	Gás de Arraste	Catalisador	Temperatura (°C)	Método	Diâmetro (nm)	Tipo de Tubo
Etanol	Ar	Co/Alumina	550	Leito Fixo	10-20	NTCPM
Benzeno	Ar/H <sub>2</sub>	Ferroceno	600 550	Leito Fluido	10-30	NTCPM
Metano	Ar	Fe-Mo/Alumina	700, 750 600	Leito Fluido	2-20	NTCPS
Acetileno	N <sub>2</sub>	Fe-Co/Alumina	700	Leito Fixo	2-45	NTCPM
Monóxido de Carbono	He	Co-Mo/SiO <sub>2</sub>	700	Leito Fixo	0,8-1,2	NTCPS
Acetileno	Ar	Ferroceno	600-800	Leito Fixo	31-41	NTCPM
Etanol	Ar	Fe-Co	700-800	Leito Fixo	1	NTCPS
Tolueno	Ar/H <sub>2</sub>	Ferroceno	800, 900	Leito Fluido	10-20	NTCPM
Etanol	He	Fe/Alumina	800	Não consta	1	NTCPS
Metano	H <sub>2</sub>	Fe-Mo/MgO	860	Leito Fixo	20-25	NTCPD
Acetileno	N <sub>2</sub>	Fe-Co/Alumina	700	Leito Fixo	0,78-1,05	NTCPM
Metano	Ar/H <sub>2</sub>	Fe-Mo/Alumina	900	Leito Fixo	Não consta	NTCPS
Metano	N <sub>2</sub>	Fe/Alumina-silica	900	Leito Fixo	Não consta	NTCPM
Acetileno	Ar	Ferroceno	900-1000	Leito Fluido	20-40	NTCPS
Etanol	Ar	Ferroceno	1100	Leito Fluido	20-70	NTCPM
Tolueno	N <sub>2</sub>	Ferroceno	1200	Leito Fluido		NTCPM

O principal efeito do aumento da temperatura de reação está no aumento do tamanho da partícula catalítica e conseqüentemente no diâmetro dos NTC. Contudo,

a velocidade com que se aquece o sistema até a temperatura desejada também modifica o tamanho final das mesmas. Em temperaturas mais elevadas são produzidos NTC com menos defeitos, no entanto, esse aumento não é desejado devido à ocorrência de deformação ou sinterização dos catalisadores suportados, formação de ligas quando são usados catalisadores bi-metálicos e a formação de carbono amorfo. A temperatura de síntese pode alterar ainda a morfologia e a superfície dos catalisadores<sup>23</sup>. Quando  $\text{NiCl}_2$  é usado como catalisador em temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , por exemplo, suas nanopartículas apresentam superfície rugosa e forma irregular formando nanofibras de carbono turbostráticas [camadas de grafeno desordenadas]; a  $750^\circ\text{C}$  nanopartículas do tipo cúbica formam nanofibras de folhas de grafeno [camadas de grafeno perpendiculares ao eixo das fibras]; e a  $850^\circ\text{C}$  nanopartículas tipo cone truncado formam nanofibras de grafite tubular [ou NTCPM, camadas de grafeno paralelas ao eixo das fibras]. Neste modelo de crescimento, existe ainda uma sutil interação entre o grau de organização de folhas de grafeno na nanofibra e a molhabilidade da partícula catalítica. A geometria de uma partícula catalítica determina a interação entre os átomos do catalisador e os átomos de carbono. Um catalisador metálico com boa molhabilidade exibe fraca interação com nanoestruturas de carbono produzindo nanofibras com muitos defeitos ou sem canal central. Em temperaturas mais altas [ $750$  ou  $850^\circ\text{C}$ ] a superfície cristalina do catalisador mostra forte interação com camadas de grafeno, portanto as nanofibras formadas possuem estrutura altamente grafítica. Já em  $600^\circ\text{C}$ , com a menor quantidade de energia térmica o catalisador, de interface rugosa possui fraca interação com camadas de grafeno favorecendo a formação de nanofibras turbostrática com muitos defeitos [poros]. A molhabilidade de espécies de carbono decresce com o grau de cristalinidade do catalisador. Durante o processo de crescimento em temperaturas mais altas, o catalisador no estado líquido se torna mais simétrico resultando em tubos mais organizados.

Portanto o conceito de temperatura ótima para o crescimento de NTC depende muito da composição química da partícula catalítica, pois cada tipo de metal de transição ou combinação dos mesmos possui comportamentos diferentes em regimes de temperatura diferentes. Depende também das mudanças que pode ocorrer com o substrato no qual o catalisador está depositado, da pressão a que o sistema está submetido e do carbono precursor usado. No caso do carbono precursor, para que haja o crescimento de NTC a temperatura não pode ser tão

elevada a ponto de a decomposição pirolítica predominar sobre a quebra catalítica do precursor na superfície do catalisador<sup>24</sup>. O aumento da concentração de espécies ativas de carbono provenientes da decomposição do metano aumenta com a temperatura produzindo maior quantidade de nanofibras. Contudo, um aumento adicional da temperatura promove o acúmulo de depósitos de carbono na superfície das partículas catalíticas, desativando as mesmas e impedindo a difusão das espécies de carbono.

### 1.5 Papel do catalisador no crescimento de NTC

Os NTCPM podem ser sintetizados sem o uso de catalisadores no método de descarga por arco, contudo a grande maioria dos métodos usados na produção de NTCPS e as variações existentes para o método CVD requer a presença do catalisador. A escolha do catalisador é uma das variáveis mais significativas na síntese de NTC, pois determinam a taxa de decomposição, formação, seletividade e qualidade dos produtos<sup>2</sup>. O níquel, o cobalto e o ferro puros, na forma de ligas ou de compostos possuem alta atividade catalítica para o crescimento de NTC devido à solubilidade do carbono na solução metal-sólido<sup>25</sup>. Contudo metais como ouro, prata e cobre também são catalisadores ativos, bem como alumínio, índio, platina, magnésio, paládio, potássio, célio, sódio, tungstênio, manganês e irídio, dependendo das condições de síntese.

A atividade catalítica do metal é fortemente dependente de sua estrutura eletrônica. Metais com poucos orbitais d desocupados como níquel, cobalto ou ferro, são os melhores catalisadores para nuclear e crescer NTC, pois formam carbetos metaestáveis e liberam átomos de carbono sob condições típicas de síntese de NTC. Metais com grande número de orbitais d desocupados são catalisadores ativos apenas se seus carbetos estáveis conseguirem decompor o carbono precursor, enquanto metais com orbitais d ocupados são catalisadores ativos apenas em nanoescala [nanopartículas menores do que 1nm]. O molibdênio é considerado inativo, pois que se transforma em Mo<sub>2</sub>C de superfície pouco reativa para a decomposição de carbono.

Outro fator que influi na atividade catalítica é o carbono precursor como já mencionado. A entalpia de formação do carbono precursor influencia na formação

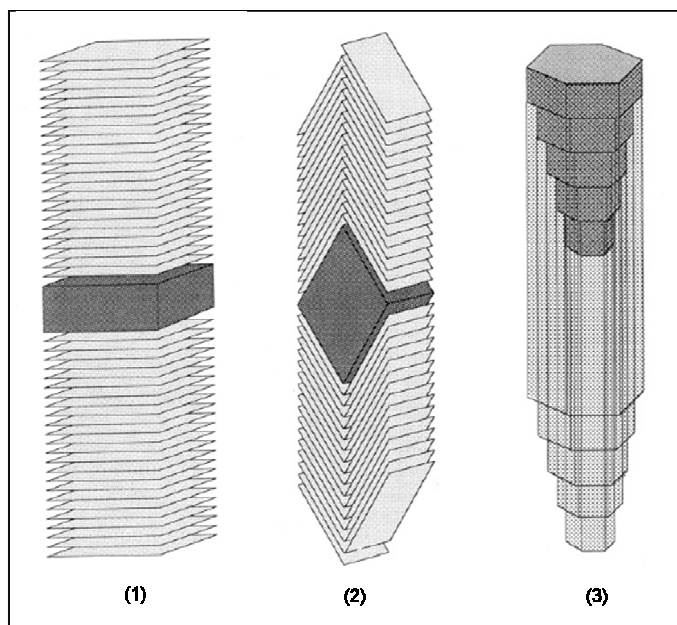
de carbetos metálicos e aumenta a ativação do catalisador. Devido à alta entalpia de formação, o acetileno é mais reativo do que o metano, produzindo alta mudança na energia livre especialmente com níquel, ferro ou cobalto.

Os catalisadores possuem também grande influência no controle da morfologia de nanoestruturas de carbono. Dependendo da cristalinidade do catalisador é possível produzir nanoestruturas em diferentes conformações, tais como lineares, ramificadas e helicoidais<sup>26</sup>. Esta conformação pode ser modificada também pela presença de um segundo metal no catalisador ou pelo pré-tratamento das partículas catalíticas que podem resultar na incorporação de certos elementos não metálicos na partícula ativa. A interação de uma molécula gasosa com uma superfície metálica é freqüentemente limitada a certas faces do cristal. Este fenômeno depende dos arranjos geométricos dos átomos metálicos, da distância de ligação das moléculas do gás e das interações eletrônicas existentes neste sistema. Quando um gás é quimisorbido em uma superfície metálica, ocorre o enfraquecimento da força da ligação entre os metais induzindo a mobilidade destes átomos na superfície. Quando partículas sofrem algum tipo de reação, faces cristalográficas distintas são geradas, algumas das quais são capazes de dissociar quimicamente gases contendo carbono, mas não são capazes de precipitar os mesmos. Outras faces exibem propriedades reversas. Um processo natural desse fenômeno é que certas faces metálicas são livres de carbono sólido e, portanto disponíveis para deposição contínua de carbono. A presença da estrutura de carbono conserva da forma do catalisador metálico em um estado reativo durante o subsequente resfriamento até a temperatura ambiente.

Na figura 5 são ilustradas três possíveis conformações de nanoestruturas que podem ser obtidas a partir de partículas catalíticas de diferentes cristalinidades. O modelo representado na primeira figura descreve o caso onde existem quatro faces capazes de dissociar hidrocarbonetos quimisorbidos, mas apenas duas faces são disponíveis para precipitação de carbono. Na segunda figura a partícula catalítica adquire forma geométrica contendo seis faces cristalográficas bem definidas, duas das quais são capazes de dissociar hidrocarbonetos e as outras quatro depositam simultaneamente carbono na forma de folhas de grafeno. A nanoestrutura será linear se a taxa de precipitação de carbono de todas as quatro faces for idêntica. Qualquer perturbação neste padrão de comportamento aumentará a anormalidade na conformação das fibras e resultará na geração de outras formas estruturais, como



espirais ou helicoidais. A representação ilustrada na terceira figura mostra que existe apenas uma face da partícula que interage com carbono e várias faces no qual pode acontecer a precipitação do carbono na forma de folhas de grafeno. Existe a possibilidade de que estas estruturas formadas sejam ocas ou possuam em seu interior carbono menos ordenado. Neste caso, a quantidade de extremidades com átomos de carbono expostos à fase gasosa é relativamente pequena.



**Figura 5.** Desenho esquemático das possíveis conformações das nanoestruturas que podem ser obtidas a partir de partículas catalíticas de diferentes cristalinidades<sup>24</sup>.

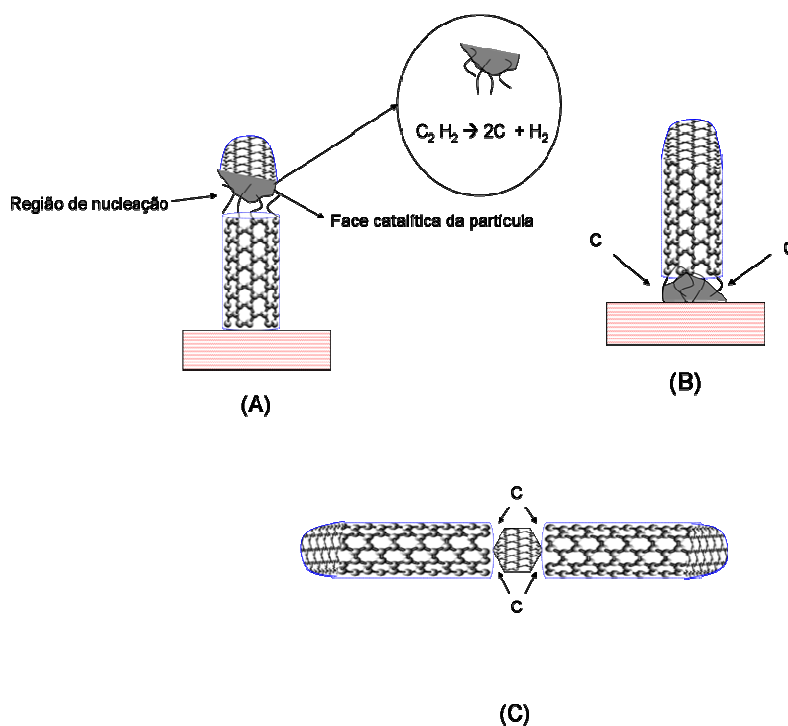
Contudo, a correlação entre o tamanho original da partícula catalítica e o diâmetro do NTC, é um parâmetro bastante explorado por diversos pesquisadores em inúmeros artigos científicos. Normalmente existem diferenças entre o tamanho da partícula catalítica e no diâmetro do NTC devido à possibilidade da partícula se rearranjar antes do crescimento dependendo da atmosfera gasosa e da temperatura usada no crescimento<sup>27</sup>. As partículas metálicas normalmente sofrem rearranjos como coalescência<sup>G</sup> e re-dispersão durante o aquecimento do reator e a exposição inicial ao carbono precursor. Portanto, na verdade é o tamanho final do catalisador [após processo de aquecimento do sistema e do início da injeção de carbono precursor] é que determina o diâmetro do NTC crescido.

A influência do catalisador no crescimento de NTC sobre substratos é ilustrada na Figura 6. A interação das partículas catalíticas com o substrato,

<sup>G</sup> Fusão que ocorre por crescimento, ou junção em um só corpo, de partes antes separadas.

conseqüência da composição química de ambos interfere no mecanismo de crescimento.

A Figura 6A mostra que na superfície ativa do catalisador [parte cinza] ocorre a adsorção de moléculas do precursor de carbono e depois sua decomposição, formando uma camada de carbono que deveria ser rica em ligações “pendentes” ou carbetos metaestáveis. Nestas ligações novos carbonos são incorporados promovendo a formação das paredes do NTC. A parte superior da partícula catalítica se encontra recoberta por uma camada de carbono que não permite a decomposição do carbono precursor [parte “envenenada” da partícula ou um carbeto estável]. Esta figura, portanto ilustra um típico crescimento no qual o catalisador ao final da síntese é observado na ponta do NTC [extremidade oposta àquela ligada ao substrato]. Este mecanismo de crescimento ocorre quando o substrato possui pouca interação com a partícula catalítica. Já na figura 6B observa-se o crescimento de um tubo cuja partícula encontra-se fortemente ligada ao substrato. Nestas condições o crescimento ocorre com a formação da ponta fechada do tubo, podendo esta ser uma semi-esfera de  $C_{60}$ . A partícula catalítica neste caso encontra-se na mesma extremidade do tubo que está ligada ao substrato. A figura 6C mostra outra situação, no qual o catalisador fica encapsulado dentro do tubo.



**Figura 6.** Ilustrações do crescimento de NTC sobre substratos. As figuras mostram diferentes mecanismos para o crescimento de NTC resultante das diferentes interações entre substrato e partícula catalítica.

Em síntese a maioria dos estudos mostra que para ocorrer o crescimento o catalisador de alguma forma deve possuir propriedades que sejam capazes de nuclear, gerando a ponta do tubo e o corpo que irá se alongar. O catalisador pode ser sólido ou estar fundido, dependendo da temperatura usada no crescimento. A presença de carbetos ou carbono amorfo sobre a superfície do catalisador é algo indesejável uma vez que esta camada não teria atividade para quebra de ligações do precursor que adsorve sobre a mesma. A redução da capacidade de nucleação de um catalisador pode ocorrer também quando o mesmo passa a reagir com o substrato, ou seja, o catalisador passa a fazer parte da reação de formação dos NTC. Portanto a nucleação de NTC em uma dada atmosfera de crescimento sem a presença de um campo elétrico depende fortemente da estrutura eletrônica, da geometria do catalisador e da forma como este reage ou não com o substrato e o carbono elementar. A reação do catalisador com a atmosfera formando carbetos estáveis ou não, sendo recoberto com carbono amorfo e reagindo com o substrato tem assim grande dependência da temperatura e é um dos fatores que controla o comprimento final dos tubos.

## 1.6 Tempo de crescimento de NTC

A determinação do melhor tempo de operação para a obtenção de um produto de qualidade em qualquer processo de produção é vital do ponto de vista econômico. No método CVD existe um tempo “ideal” para a produção de NTC, que depende das inúmeras variáveis existentes. Quando esse tempo é ultrapassado, a nucleação se torna mais difícil e a desativação progressiva de nanopartículas catalíticas começa ocorrer. Para nuclear NTC, os átomos de carbono devem encontrar uma concentração crítica dentro das partículas catalíticas, que é relacionada à taxa de deposição<sup>17</sup>. Essa taxa depende da natureza do carbono precursor e da composição do catalisador, bem como da temperatura. O diâmetro e o comprimento dos NTCPM aumentam com o tempo de deposição de carbono, possivelmente devido à sinterização e aglomeração das partículas. Amostras de NTC crescidas por diferentes períodos de tempo possuem diferentes estabilidades térmicas, isto é, no início do crescimento, NTC possuem baixa estabilidade térmica e sérios defeitos quando comparados com os tubos no final de um tempo maior de crescimento.

A quantidade total de carbono formado aumenta com o aumento da velocidade do fluxo do carbono precursor<sup>28</sup>. Em um fluxo baixo a quantidade total de carbono depositada é menor do que em valores mais altos devido à quantidade muito menor de carbono consumido durante o tempo de deposição. O fluxo de carbono precursor determina o tempo de residência [ou reação] e a composição das espécies em fase gasosa. Contudo, os valores de fluxo variam de acordo com o carbono precursor e também da disponibilidade dos sítios catalíticos.

A estrutura e a composição de NTC e de outras formas de carbonos não tubulares varia com o tempo de residência e com a duração da deposição de carbono. Durante o primeiro minuto de deposição produz-se mais NTC do que outras formas de carbono amorfo ou não tubular. Com o aumento no tempo de deposição, a espessura do NTC aumenta, mas a quantidade de outras formas também. Em um tempo de residência baixo, durante o primeiro minuto ocorre a formação apenas de NTC. A formação de NTC está associada com a atividade do catalisador e a formação de outras estruturas que ocorrem devido à ausência da atividade. Nos estágios iniciais de deposição, os átomos de carbono formados em

fase gasosa dissolvem no metal e sua concentração encontra-se no limite da solubilidade. Os NTC começam a recobrir a superfície metálica e com o aumento no comprimento dos NTC e da espessura do filme formado, o acesso à superfície ativa do catalisador se torna limitada e a velocidade de crescimento de NTC diminui. Quando a velocidade da produção de carbono em fase gasosa excede a taxa de consumo o carbono excedente começa formar carbonos amorfos sob os NTC.

Portanto, a síntese de NTC é uma tarefa extremamente complexa que envolve muitos parâmetros. Nos vários métodos usados para o crescimento existe a influencia de muitas variáveis e cada reator acaba tendo a sua particularidade. Isto ocorre porque estamos diante de um processo catalítico em temperaturas relativamente elevadas e em atmosferas de crescimento nas quais radicais livres interferentes podem estar presentes. Mesmo assim o método CVD é bastante apropriado para a produção em grande escala de compósitos, pois é capaz fornecê-los de forma contínua. Este método permite ainda o desenvolvimento de vários tipos de compósitos de NTC como os obtidos neste trabalho.

Os custos envolvendo a produção dos NTC vêm se reduzindo a cada ano com o desenvolvimento de novas metodologias de preparo e o uso de materiais mais baratos [carbono precursor, catalisador], muitas vezes subprodutos de outros processos industriais. No entanto o preço da ordem de 50 a 70 dólares por grama dependendo do grau de pureza e estrutura [NTCPS ou NTCPM] ainda é considerado elevado. Os valores efetivos envolvidos na produção dos NTC não são claramente conhecidos, contudo a matéria prima de maior custo na produção por CVD será sempre o gás de arraste e o catalisador. Existem 6 principais fornecedores comerciais de NTC: as norte-americanas *Hyperion*, *NanoLab*, *Carbon Nanotechnologies* e *South West Nanotechnology*, a belga *Nanocyl* e a inglesa *Thomas & Swan Co.* Recentemente algumas empresas chinesas também começaram a comercializar NTC com preços mais acessíveis. A produção mundial em 2004 foi estimada em 36.500 toneladas, muito baixa se comparada à produção do *Carbon Black* [em torno de 9.600.000 toneladas]. Os NTCPS geram grande perspectiva para o desenvolvimento de dispositivos como transistores<sup>H</sup>, “chips”<sup>I</sup> e emissores de elétrons no qual o caráter semicondutor e as dimensões do tubo são extremamente importantes. Contudo métodos de síntese seletiva de NTCPS

---

<sup>H</sup> Componente eletrônico usado para amplificar ou interromper sinais elétricos.

<sup>I</sup> Circuito eletrônico em miniatura composto principalmente por dispositivos semicondutores.

semicondutores sem a necessidade dos demorados, difíceis e destrutivos processos de purificação ainda não estão disponíveis para produção em larga escala com custos razoáveis. O mercado então tem se concentrado na produção de NTCPM ou em tubos de diâmetros maiores. O crescente interesse na produção, estudo e caracterização dos grafenos é devido à propriedade semicondutora intrínseca desse nanomaterial tornando assim os NTCPS pouco competitivos<sup>29</sup>. Também como veremos adiante a nitrogação de NTCPS pode tornar mais simples o uso dos mesmos em dispositivos eletrônicos.

No entanto todos os métodos acabam gerando NTC que necessitam de uma forma ou outra passar por algum procedimento de purificação [remoção de catalisadores, carbono amorfo, partículas de grafite]. Entretanto para todos os tipos de NTC existe o problema da aglomeração aleatória dos mesmos quando estes são lavados, purificados ou submetidos a tratamentos químicos para produção, por exemplo, de compósitos e eletrodos.

A aglomeração aleatória ocorre devido às interações de van der Waals existentes entre os NTC. Isso significa que quando se remove o solvente ou meio usado na sua dispersão ocorre a formação de feixes ou uma distribuição de poros aleatória não reproduzível. A porosidade é uma propriedade importante na produção de dispositivos eletroquímicos como capacitores, baterias, células a combustível e sensores amperométricos. Nesses dispositivos a corrente capacitiva é dependente da distribuição de poros do eletrodo, assim como a queda-ôhmica e impedância eletroquímica, pois os poros podem servir como obstáculos para a condução dos elétrons. A distribuição de poros pode também afetar a quantidade de material eletroativo influenciando no *stress* mecânico do eletrodo associado à polarização elétrica do mesmo. A flutuação nas propriedades eletrônicas dos NTC devido à aglomeração aleatória dificulta a reprodutibilidade no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos como as baterias de íons de lítio. De fato, não existe um valor de capacidade específica ou capacitância para eletrodos de NTC como ocorre em materiais micrométricos. Mesmo eletrodos preparados com o mesmo tipo de NTC e seguindo os mesmos protocolos apresentam diferentes valores de capacidade específica ou capacitância. A maioria desses protocolos produz eletrodos do tipo membrana ou “*bucky papers*” cujas áreas superficiais e porosidade variam muito de um eletrodo para outro. As reações de funcionalização, na tentativa de melhorar a dispersão podem levar ao aparecimento de impurezas ou defeitos que

afetam as características dos tubos que são resultantes da organização de suas paredes.

Outro fator importante para o uso de NTC em grande escala é o seu impacto ambiental. A interação dos NTC funcionalizados ou não com os seres vivos na forma de material particulado é atualmente pouco conhecida. A estabilidade química dos NTC é outro fator que ainda precisa ser mais bem esclarecida. Em estudos conduzidos no grupo de Ribeirão Preto foi possível constatar que amostras de NTCPS armazenadas em atmosfera ambiente por cerca de dois anos se tornavam muito desorganizadas, fato constatado por análises utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução [HRTEM].

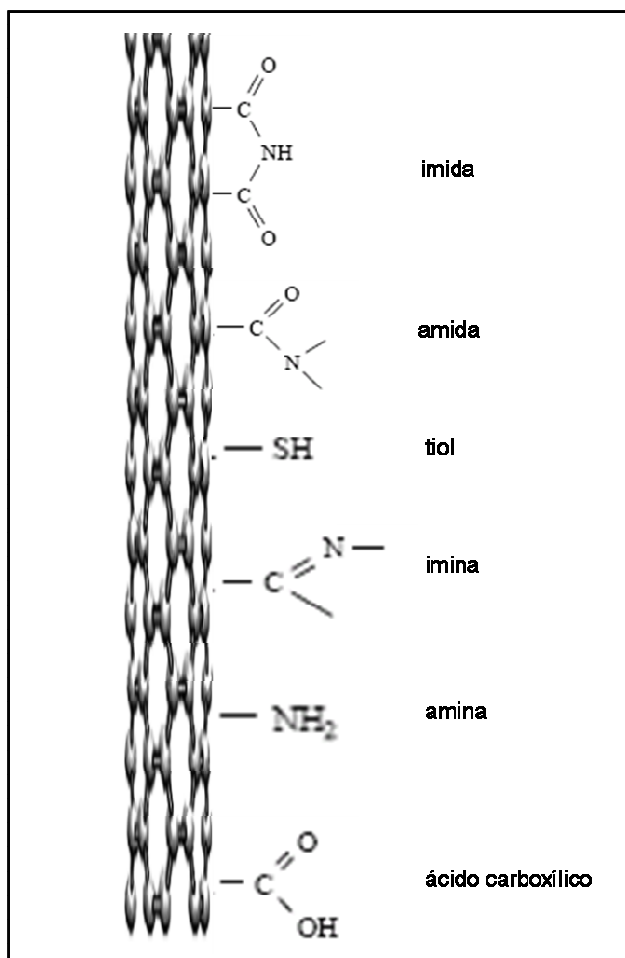
Apesar destas dificuldades é importante ressaltar que os NTC podem ser produzidos a partir de fontes de carbono renováveis e continuam sendo foco de grande atenção, pois além das propriedades eletrônicas e morfológicas podem sofrer transferência de carga com um grande número de espécies químicas ou partículas. Esta propriedade juntamente com a morfologia do tubo permite o desenvolvimento de uma série de materiais compósitos formados por nanopartículas ancoradas à sua superfície e que acabam apresentando propriedades híbridas provenientes da transferência de carga existente entre esses materiais. Desta forma, catalisadores suportados sobre NTC têm atividade catalítica diferente de quando estão suportados sobre outros tipos de carbono, zeólitas ou alumina. Existem vários exemplos na literatura mostrando aplicações dos NTC em processos catalíticos industriais<sup>30,31,32,33</sup>. Portanto este é um suporte catalítico bastante atraente por suas propriedades superficiais como acidez, basicidade e densidade de elétrons  $\pi$ , as quais podem ser manipuladas via funcionalização das paredes. As alterações na superfície dos NTC podem ter efeitos significativos sobre sua reatividade e estabilidade química, pois propriedades macroscópicas como condutibilidade térmica e eletrônica são controladas pela extensão do arranjo atômico dos átomos de carbono. Durante um processo catalítico a formação dos produtos é determinada pela capacidade do catalisador em modificar as barreiras de energia de ativação dos vários caminhos reacionais possíveis. Porém, modificar a energia de ativação de uma reação específica é um grande desafio e requer um entendimento detalhado sobre o que ocorre no sítio ativo do catalisador. Pela modificação do sítio ativo é possível inibir seletivamente um caminho reacional e por isso os NTC são considerados bons suportes catalíticos inclusive para enzimas.

## 1.7 Funcionalização de NTC

A decoração ou funcionalização de NTC é um recurso para o uso deste nanomaterial em uma variedade de aplicações. Apesar dos NTC possuírem superfícies com boa estabilidade química, principalmente nas regiões situadas fora de suas extremidades [corpo do tubo], estes podem ser decorados com vários grupos funcionais [Figura 7]. Os NTC podem também se ligar a surfactantes e a grupos que podem sofrer transferência de carga, tal como o ferroceno que são de interesse para o desenvolvimento de capacitores<sup>34</sup>.

A funcionalização não é um procedimento simples principalmente quando o objetivo é decorar o NTC com grupos funcionais em toda a sua extensão sem danos a suas paredes e/ou quando o objetivo é a funcionalização com somente um tipo de grupo funcional. A maioria das rotas químicas empregadas para funcionalizar quimicamente os NTC utilizam sistemas muito reativos, como agentes oxidantes fortes [ $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ], que provocam rupturas das paredes e introduzem grupos funcionais oxigenados, tais como ácido carboxílico [ $-\text{CO}_2\text{H}$ ], éster [ $-\text{CO}_2\text{R}$ ], cetonas e hidroxilas que permanecem ligados covalentemente aos átomos de carbono das paredes dos tubos. Os vários grupos oxigenados introduzidos nos NTC servem para favorecer reações que promovam a ligação de outras moléculas nas paredes dos tubos como, por exemplo, a introdução de derivados lipofílicos e hidrofílicos através das reações de amidação e esterificação, ou ainda a obtenção de materiais no qual os NTC estão ligados a proteínas ou peptídeos.





**Figura 7.** Ilustração representativa dos vários grupos funcionais que podem decorar um NTC.

Vários outros reagentes químicos bastante reativos [fluoretos, sais de diazônio, radicais livres, carbenos, nitrenos e reagentes organometálicos] podem também ser utilizados na funcionalização de NTC. Os grupos químicos obtidos podem ser transformados em outros grupos funcionais através de reações orgânicas conhecidas.

Os ácidos carboxílicos são solúveis em água quando as cadeias são pequenas [ácido butanóico] e insolúveis quando a cadeia é muito grande [ácido hexadecanóico]. No caso dos NTC a solubilidade irá depender do comprimento do tubo e da concentração de grupos  $\text{-CO}_2\text{H}$ , ou seja, a massa de NTC que irá se dispersar em água dependerá do comprimento e da quantidade de grupos funcionais desse tubo. NTC funcionalizados com  $\text{-CO}_2\text{H}$  reagem com bicarbonato de sódio, sendo uma forma de verificar a presença destes grupos. NTC com ácido carboxílico [NTC- $\text{CO}_2\text{H}$ ] é o ponto de partida para promover reações e introduzir outros grupos funcionais ou nanopartículas metálicas. Os NTC oxidados podem, por

exemplo, atuar como um excelente suporte para adsorção de uma série de metais como  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , Ru, Pt,  $TiO_2$ , Cd, Se<sup>35,36,37</sup>.

Os NTC- $CO_2H$  reagem com os cloretos de acila, como o  $SOCl_2$  [cloreto de tionila] ou  $PCl_5$  [pentaclorato de fósforo]. Se os NTC- $CO_2H$  forem dispersos em uma solução contendo excesso de cloreto de tionila a  $80^\circ C$  o grupo hidroxila será substituído pelo cloreto. Este cloreto, pode ser substituído por um  $-NH_2$  produzindo amida utilizando-se, por exemplo, amônia. O grupo amida pode ser convertido em um grupo amina, através de reações com hipohalitos ( $ClO^-$ ).

As aminas interagem com os NTC- $CO_2H$  através de reações do tipo amidação, interações ácido base, condensação e podem também sofrer fisissorção nas paredes dos tubos<sup>44</sup>. A grande maioria das reações com aminas ou incorporação de grupo  $-NH_2$  leva a formação de NTC solúveis em meio aquoso, uma propriedade particularmente importante para aplicações em sistemas biológicos e materiais obtidos por sínteses que envolvem etapas em meio aquoso.

Na prática a funcionalização de NTC requer particular atenção a integridade do tubo e sua pureza. Métodos menos agressivos às paredes dos tubos como os que utilizam peróxidos capazes de gerar radicais livres podem fornecer elevada densidade de grupos funcionais  $-CO_2H$  por toda superfície dos tubos, todavia, a remoção dos reagentes requer um maior número de filtragens e lavagens do que nos tratamentos com ácidos fortes. Por outro lado os métodos que utilizam ácidos fortes [mais agressivos] embora possam ser facilmente removidos podem destruir os tubos ou fracioná-los dependendo do tempo e da temperatura das reações. As pontas ou regiões mais ricas de defeitos estruturais ou mais curvadas são os sítios no qual os grupos funcionais se ligam preferencialmente.

No caso dos compósitos de substratos de carbono/NTC, como o compósito desenvolvido e estudado no presente trabalho [FC/NTC] todas as rotas conhecidas podem ser aplicadas sem dificuldades sobre os mesmo, com a vantagem de que para esses compósitos os procedimentos são mais simples, uma vez que os mesmos podem ser facilmente manipulados ou lavados. A filtragem após lavagem do NTC entope facilmente os sistemas comuns de filtração e formam agregados durante centrifugações de difícil dispersão.

## 1.8 Nitrogenação ou dopagem de NTC com nitrogênio

NTC podem sofrer uma série de modificações importantes quando é dopado com nitrogênio ou nitrogenado. Considera-se como dopagem a inserção de um dopante em concentrações abaixo de 0,5% em massa. Para concentrações acima desse valor o termo nitrogenação é usado. Esta área é atualmente de grande interesse no contexto dos NTC, pois quando o nitrogênio substitui um átomo de carbono em uma rede  $sp^2$  o material dopado ou nitrogenado apresenta propriedades mecânicas, eletrônicas e químicas completamente diferentes dos NTC livres de nitrogênio<sup>38</sup>. Carbonos dopados com nitrogênio, por exemplo, se tornam mais duros e podem ser mais ativos para adsorção de moléculas e partículas catalíticas. A dopagem pode afetar também a emissão de elétrons, permitindo a obtenção de NTC que produzam correntes mais elevadas em campos mais baixos do que os não dopados<sup>39,40</sup>. Em catálise, a presença do nitrogênio favoreceria as reações de transferência de carga gerando novos materiais e facilitaria também a funcionalização dos tubos, uma vez que sua superfície sem nitrogênio é bastante estável. Portanto nanotubos nitrogenados [NTC-N] deveriam apresentar também melhor biocompatibilidade. A superfície mais sensível a adsorção de moléculas pode produzir excelentes sensores para gases e materiais com maior capacidade específica para a armazenagem de lítio, uma propriedade que ainda merece investigação experimental.

A inserção de nitrogênio em NTC ocorre freqüentemente de duas formas: ou o nitrogênio substitui diretamente o átomo de carbono sem a criação de defeitos [a estrutura hexagonal é mantida] chamada dopagem ou nitrogenação do tipo  $sp^2$  ou substitui os átomos de carbono criando vacâncias, buracos ou defeitos na rede hexagonal [formando pentágonos, por exemplo] em uma dopagem ou nitrogenação do tipo piridina.

Essas substituições afetam a hibridização das ligações e alteram as propriedades físico-químicas dos NTC. Nos NTCPS os defeitos do tipo piridina podem alterar a condutividade para o tipo N e altas concentrações de substituições do tipo  $sp^2$  podem levar a condutividade do tipo P. Além disso, essas substituições de carbono por nitrogênio podem levar a estruturas não necessariamente tubulares. Compostos como  $C_3N_4$  e  $BC_2N$  são estruturas planares estáveis. Estruturas clássicas de NTCPS e NTCPM são observadas quando o nitrogênio é do tipo  $sp^2$ .

Quando a substituição é piridínica [formando pentágonos e heptágonos] são observadas estruturas do tipo bambu e helicoidais. Todavia alguns autores consideram que essas estruturas podem conter na verdade gás em seu interior, ou seja, ocorre o aprisionamento do nitrogênio quando as estruturas não possuem canal central aberto. Outros trabalhos sugerem que o nitrogênio possa intercalar entre as paredes, gerando controvérsias. O que parece claro é a formação de defeitos com a presença do nitrogênio na nanoestrutura, contudo estruturas com defeitos podem ser obtidas sem a presença do mesmo.

Apesar dos resultados mostrados pela literatura, a obtenção de NTC-N de paredes simples ou múltipla não segue uma simples regra. A maioria dos métodos usa amônia, acetonitrila e  $N_2$  para introduzir o nitrogênio na atmosfera de crescimento, contudo pouco se conhece ainda sobre os reais mecanismos de inserção de nitrogênio nos planos de grafeno das paredes de NTC.

## 1.9 Toxicidade de NTC

As propriedades especiais e únicas dos NTC os tornam um material de grande interesse para diversas aplicações e, portanto os mesmos possuem elevado interesse econômico. Existe, contudo falta de informação sobre os possíveis impactos ambientais e na saúde humana relacionado à produção de NTC e outros nanomateriais. Os problemas associados ao uso de fibras de amianto no passado mostraram a importância de se identificar rapidamente os potenciais riscos de novos materiais. De consenso existe apenas o fato revelado por vários estudos realizados, de que partículas com dimensões nanométricas são mais tóxicas do que de partículas micrométricas. Toda a informação existente sobre a eventual toxicidade pulmonar causada pelos NTC é limitada e permanece inconclusiva<sup>41</sup>. Existem relatos de que não foi detectada toxicidade pulmonar após administração de NTC não purificados via intratraqueal por 4 semanas em cobaias, assim como vários estudos epidemiológicos que indicam um aumento de doenças pulmonares em trabalhadores expostos a poeira contendo grafite [seja ela mineral ou sintética]<sup>42</sup> e/ou NTC. Como alguns métodos de produção de NTC utilizam a grafite como fonte de carbono, esta pode estar contida como impureza. Testes toxicológicos indicam que a grafite pode induzir a formação de granulomas<sup>J</sup>, portanto a toxicidade da grafite também merece atenção. A pneumoconiose gerada pelo contato com a grafite, que é caracterizada por granulomas, fibrose intersticial, enfisema, necrose e esclerose vascular severa, é uma doença pulmonar que tem sido observada em um grande número de trabalhadores de minas e de processos que envolvem a grafite. Portanto, os resultados de estudos de toxicidade realizados em amostras de NTC produzidos por métodos que utilizam a grafite como carbono precursor pode ser influenciado pelos resíduos da mesma, pois estes não são eliminados por tratamentos ácidos. Todavia tratamentos ácidos realizados para a eliminação das partículas catalíticas metálicas não são totalmente eficazes. A quantificação de resíduos de partículas catalíticas após os tratamentos realizados e relatados na literatura<sup>43</sup> mostram que NTC produzidos pelo método HiPCO purificados por tratamentos rigorosos com ácidos concentrados para remoção de impurezas metálicas ainda contém uma quantidade de ferro residual [normalmente 2% em massa]. Essas amostras produziram

---

<sup>J</sup> Estruturas microscópicas na forma de grânulos, característicos de partículas insolúveis capazes de induzir uma resposta imune.

granulomas em cobaias e como o ferro ou seus compostos são conhecidos pela baixa toxicidade e por não produzirem lesões pulmonares, os NTC seriam os responsáveis pela produção desses granulomas. Já os compostos contendo níquel são altamente tóxicos para os pulmões [uma dose de 10 mg/m<sup>3</sup> de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]. O “*carbon black*” e os NTC possuem comportamento diferente no tecido pulmonar. Os macrófagos carregados de “*carbon black*” ficam espalhados no espaço alveolar enquanto os macrófagos carregados de NTC movem-se rapidamente para locais centrais dos lóbulos, onde eles penetram no septo alveolar e se aglomeram formando granulomas epitelióides<sup>K</sup>. As fibras são uma classe especial de partículas definidas como objetos alongados cuja razão entre o comprimento e diâmetro, é maior do que três. Portanto, toxicologicamente, NTC individuais ou em feixes são fibras. Esta estrutura física pode tornar os NTC toxicologicamente diferentes do “*carbon black*”. NTC são totalmente insolúveis e um dos materiais biologicamente não biodegradáveis. É bem conhecido também que a patogenicidade de uma fibra nos pulmões está diretamente relacionada com sua biopersistência.

Apesar dos efeitos da presença dos NTC no meio ambiente e nos organismos vivos ainda ser pouco conhecida, os mesmos são considerados para o desenvolvimento da área de medicamentos e reconstrução de tecidos, uma vez que podem ser recobertos com polímeros biocompatíveis como os já utilizados em medicamentos, levar marcadores, serem seletivos às células e liberar drogas de forma mais controlada. Os NTC são estudados atualmente como veiculadores de drogas, para o crescimento ósseo, entre outros<sup>44,45,46</sup>. A controvérsia no uso dos NTC nessas aplicações existe porque ainda não foi possível determinar sua biopersistência, citotoxicidade e genotoxicidade. A maioria dos ensaios é realizada com amostras nos quais padrões, como o grau de pureza e a estrutura efetiva dos tubos, não são bem controlados. Algumas amostras produzidas pelo nosso grupo foram testadas em ensaios de clonogenicidade e de viabilidade celular “*in vitro*” em células V79<sup>L</sup>. Estes testes iniciais apontaram que embora haja um efeito citotóxico ainda não foram detectados efeitos genotóxicos<sup>47</sup>.

Apesar da necessidade de uma série de estudos para que sejam verificados os reais impactos da presença dos NTC nos seres vivos estes aparecem como uma das nanoestruturas mais importantes para o desenvolvimento da bionanotecnologia.

---

<sup>K</sup> Que se assemelha ao epitélio ou a uma célula epitelial.

<sup>L</sup> Fibroblastos de pulmão de hamster chinês.

Uma alternativa para aumentar o eventual uso de NTC em aplicações tecnológicas é o desenvolvimento de compósitos de nanotubos de carbono, no qual o substrato é um material micrométrico. Esta classe de materiais abre perspectivas para contornar as dificuldades relacionadas a dispersão e interação dos NTC com meio aquoso, minimizando os já mencionados efeitos de agregação aleatória dos tubos e eventual impacto ao meio ambiente. Os compósitos de NTC podem ser funcionalizados com um grande número de moléculas ou espécies químicas que modificam propriedades como: dispersão, caráter hidrofílico, biocompatibilidade, energia de adsorção, entre outras.

### 1.10 Objetivos

Este trabalho buscou o desenvolvimento e estudo de uma nova classe de compósitos híbridos nanoestruturados do tipo fibra de carbono/nanotubos de carbono, nitrogenados ou não [FC/NTC], com grande potencial de aplicação tecnológica em dispositivos de armazenagem de energia, sensores amperométricos, catálise e elementos filtrantes nos quais os efeitos da aglomeração aleatória dos NTC na forma de material particulado é reduzida ou inexistente.

### 1.11 Considerações sobre esta Tese

Esta tese teve como motivação o desenvolvimento e estudo de uma nova classe de materiais nanoestruturados, compósitos do tipo substratos de carbono/NTC no qual o substrato de carbono mais estudado foi a fibra de carbono obtida da carbonização da poliacrilonitrila. Contudo outros substratos de carbono foram investigados, desenvolvidos e caracterizados de maneira similar a fibra, entre eles o carbono vítreo monolítico, *carbon paper*, carbono amorfo obtido da pirólise do bagaço da cana e grafite.

A maioria desses substratos são condutores eletrônicos e foram idealizados com o objetivo de facilitar o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados para dispositivos eletroquímicos, elementos filtrantes, incorporação em polímeros e a preparação de materiais híbridos. O compósito de fibra de carbono/NTC foi proposto pelo grupo de Ribeirão Preto em 2000, quando o laboratório já produzia NTC utilizando reatores de descarga por arco com o propósito de estudá-los em

dispositivos de armazenagem de energia, como baterias de íons de lítio, capacitores e células a combustível. Com o intuito de usar NTC nestes dispositivos, o grupo buscava uma forma mais simples de preparar eletrodos, uma vez que os métodos tradicionalmente usados em baterias de íons de lítio não eram capazes de produzir bons resultados devido à aglomeração aleatória dos tubos. Outro fator positivo desses materiais nanoestruturados são os menores riscos de inalação de NTC, já que estes não estão livres e se encontram aderidos a superfície da fibra, que é um material micrométrico. Sendo o compósito a base de carbono este suporta vários tratamentos químicos e meios no qual outros substratos poderiam sofrer reações químicas ou corrosão.

Em 2006, estudos de emissão de elétrons e testes eletroquímicos permitiram reunir subsídios que demonstraram que substrato de carbono/NTC efetivamente se comporta como um verdadeiro compósito nanoestruturado e não somente como uma matriz nanoestruturada sem novas propriedades. Compósitos são basicamente formados por dois ou mais tipos de materiais diferentes. Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados por exemplo em dois tipos: *matriz* e *reforço*. A matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais reforços são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas, químicas, eletroquímicas do material compósito como um todo. Pode ainda haver sinergia entre material matriz e material reforço que resulta, no material compósito final, em propriedades não existentes nos materiais originais. Esse material pode então ser chamado de *compósito híbrido*, como o desenvolvido nesta tese.

Este trabalho foi elaborado com a colaboração de outros grupos de pesquisa, que puderam comprovar a viabilidade do uso do substrato de carbono/NTC em uma série de dispositivos. Para que pudessemos obter um compósito com bom recobrimento do substrato foram necessários exaustivos testes e inúmeras tentativas de crescimento no qual foram modificados vários parâmetros. Então a primeira parte do trabalho gerou uma quantidade enorme de amostras que precisaram ser bem caracterizadas para que no final pudessemos chegar as conclusões apresentadas na seção de crescimento. Todo este trabalho mostra a origem das produções obtidas em interação com outros grupos de pesquisa.



A nanotecnologia é uma ciência no qual uma grande quantidade de novos materiais surge ano a ano, o que implica que os produtores destes materiais precisam ter um bom domínio de uma variedade de técnicas de caracterização de materiais. A maioria das caracterizações conduzidas nesta tese, foram concentradas em técnicas como a microscopia eletrônica [de varredura e transmissão] de alta resolução, análise da área superficial específica, espectroscopia de infravermelho, análises térmicas e de ângulo de contato. Todas as imagens obtidas por microscopia eletrônica foram realizadas pessoalmente no Laboratório de Microscopia Eletrônica [LME] do LNLS após meses de treinamento nos microscópios de varredura de baixo vácuo [LV-SEM, JSM – 5900], de alta resolução do tipo “*Field Emission Gun*” [SEM-FEG, JEOL JSM 6330F] e de transmissão de alta resolução [JEOL, JEM 3010]. A espectroscopia de infravermelho foi toda realizada no equipamento do nosso grupo [Nicolet 5ZDX], bem como as análises de área superficial específica por adsorção de nitrogênio [NOVA 1200 da Quantachrome Corporation] e as caracterizações eletroquímicas [potenciostato/galvanostato PAR EG&G Instruments, o multicanal MacPile II BioLogic e o ciclador Arbin], não incluídas nesta tese. Outros testes eletroquímicos também não inclusos neste texto foram realizados no laboratório do Dr. Stefano Passerini, no ENEA [*Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile*] durante um período sanduíche realizado em Roma [Nov-Dez de 2007]. O outro período sanduíche realizado no Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid [Universidad Autonoma de Madrid – Jan-Fev 2009] no laboratório do Dr. Dino Tonti, visou à obtenção de materiais mesoporosos que serão futuramente revestidos por NTC. Em 2009 foram realizados ainda estudos de propriedades mecânicas do compósito de fibra de carbono/NTC no laboratório da Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti [IQ-UNICAMP], que mostraram que este material pode ser usado como malha de reforço para polímeros. A caracterização de emissão de elétrons foi realizada na *University of Surrey* pelo Prof. Rosolen. A espectroscopia Raman, que é uma importante ferramenta de trabalho na área de NTC, não foi usada neste trabalho. A razão desta escolha se deve ao fato de que o espectro para os compósitos de substrato de carbono/NTC são constituídos por bandas geradas pelos dois materiais [ambos carbonos], o que torna extremamente complexa análises ligadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTC.

Além dos artigos, resumos e apresentações em congressos produzidas a partir desse trabalho, dois pedidos de depósitos de patentes foram feitos ao INPI<sup>48,49</sup> um relacionado à produção de compósitos de carbono e NTC com superfície hidrofílica e outro ligado ao desenvolvimento de filtros para compostos orgânicos voláteis e nicotina. Os compósitos aqui estudados abriram perspectivas interessantes e negociações com empresas multinacionais interessadas no material produzido.

Principais artigos já publicados:

1. Rosolen, J.M.; Matsubara, E.Y, Montoro, L.A.; Lala, S.M., Marchesin, M.S. and Tronto, S. "*Carbon Nanotube/felt composite electrodes without polymer binders*". *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 620-628, 2006.
2. Guerini, S.; Lemos, V.; Mendes Filho, J.; Montoro, L.A.; Matsubara, E.Y. and Rosolen, J.M. "*Lithium insertion in carbon nanotubes: Experiment and Theory*". *Vibrational Spectroscopy*, v. 45, p. 103-107, 2007.
3. "*Electrochemical Evidence of Strong Electronic Interaction of PtRu on Carbon Nanotubes with High Density of Defects*". *Electrochemical and Solid State Letters*, v. 11, 2008.
4. Matsubara, E.Y.; Rosolen, J.M. and Silva, S. Ravi P. "*Composite electrode of carbon nanotubes and vitreous carbon for electron field emission*". *Journal of Applied Physics*, v. 104, p. 054303-1 a 054303-5, 2008.

Depósitos de patentes no INPI :

1. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y. Processo para obtenção seletiva de nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos com alta densidade de defeitos estruturais, nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos e processo para tornar semicondutora e/ou hidrofílica a superfície de carbonos, materiais carbonáceos e qualquer substrato. PI 0901840-9, 2009.
2. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y.; Moraes, L. A. B. Processo para a fabricação de compósito de nanotubos de carbono e feltro de carbono. C10701709-0, 2009.

## Resumos ou apresentações em eventos científicos:

1. Silva, G. R.; Matsubara, E. Y. Corio, P.; Rosolen, J.M.; Mulato, M. Carbon felt / carbon nanotubes / pani as pH sensor. MRS2007 - Materials Research Society Spring Meeting, 2007. San Francisco, CA.
2. Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Marchesin, M. S.; Silva, R. F. Comportamento Eletroquímico de Nanotubos de Carbono do tipo “Cup-Stacked” em eletrólito não aquoso. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eleltoanalítica, 2007. Águas de Lindóia.
3. Franchi, L. P.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Takahashi, C. S. Avaliação do Potencial Citotóxico e Genotóxico de Nanotubos de Carbono. 55º Congresso Brasileiro de Genética, 2009, Águas de Lindóia.
4. Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M. Carbon Nanotube/felt composite as matrix for electrodes of lithium ion batteries. 11th International Conference on Advanced Materials, 2009. Rio de Janeiro.
5. Purgato, F. L. S.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Olivi, P. Electrodeposition of Pt nanoparticles on carbon felt/carbon nanotube supports: activity for methanol oxidation. 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2009. Beijing.
6. Matsubara, E. Y.; Felisberti, M. I.; Rosolen, J. M. Mechanical properties of Silicone/carbon nanotubes/carbon felt composite. 11th International Conference on Advanced Materials, 2009. Rio de Janeiro.
7. Rosolen, J. M.; Marchesin, M. S.; Matsubara, E. Y. Alkaline pile based on Carbon Nanotube/felt. VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008. Guarujá.
8. Gonçalves, V. R.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Torresi, S. I. C. Carbon

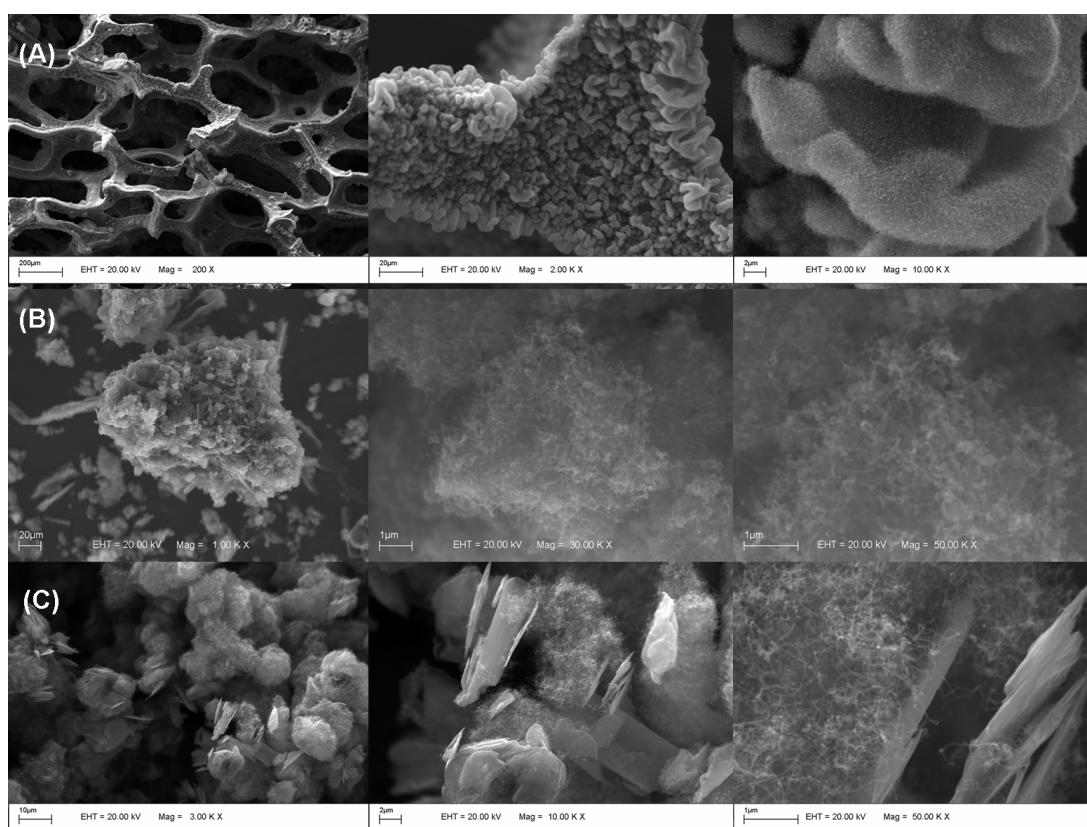
- nanotube/felt composite electrode modified with Prussian Blue hybrid analogue. Application in biosensors. 59th Annual Meeting in Seville, 2008. Seville.
9. Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M. CNT/Graphite and CNT/Bagasse Cane Composites. VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008. Guarujá.
  10. Rosolen, J. M.; Marchesin, M. S.; Matsubara, E. Y. Compósitos de PANI/NTC/felt e  $MnO_2$ /NTC/felt para dispositivos. III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008. Curitiba.
  11. Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Menezes, H. C. Crescimento de NTC em materiais de interesse para baterias de íons de lítio. III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008. Curitiba.
  12. Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M. Estudo dos parâmetros de crescimento de NTC sobre substratos de carbono. III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008. Curitiba.
  13. Gonçalves, V. R.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Alcantara, M. R.; Torresi, S. I. C. Nanostructured Platforms for Biosensors. VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008. Guarujá.
  14. Marchesin, M. S.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M. Polyaniline and  $MnO_2$  carbon nanotube/felt composites for capacitors. VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008. Guarujá.
  15. Lima Jr., J. A.; Lemos, V.; Freire, P. T. C.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Corio, P.; Dresselhaus, M.S. Stability of Li insertion during the growth process of carbon nanotubes. 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, 2008. Rio de Janeiro.
  16. Takahashi, S. H.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Torresi, S. I. C. Utilization

- of cytochrome c linked to Poly(5-NH<sub>2</sub>-1-NAP). VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008. Guarujá.
17. Salvia, N. L.; Matsubara, E. Y.; Amaral, F. A.; Rosolen, J. M.; Neves, S.; Fonseca, C. P. Caracterização eletroquímica de compósito de carbono vitreo/MWNTC/PPy. 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia.
18. Lima Jr., J. A.; Lemos, V.; Freire, P. T. C.; Souza Filho, J.; Matsubara, E. Y.; Montoro, L. A.; Rosolen, J. M. Raman scattering on single-wall carbon nanotubes prepared with metallic catalysts. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007. São Lourenço.
19. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y. Eletrodos de Emissão para Lâmpadas Baseados em Compostos de Nanotubos de Carbono/Carbono. I ENCONTRO DA REDE NANOTUBOS DE CARBONO, 2006. Rio de Janeiro.
20. Matsubara, E. Y.; Silva, R. F.; Moraes, I. R.; Rosolen, J. M. Nanotubos de Carbono tipo "Cup-Stacked" sobre substratos de Carbono ou não para desenvolvimento de devices eletroquímicos. I Encontro da Rede Nanotubos de Carbono, 2006. Rio de Janeiro.
21. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y.; Nascimento, L. F.; Marchesin, M. S.; Decker, F. Composite of Carbon Nanotube/carbon felt functionalised with Ferrocene di-carboxylic acid. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007. Ouro Preto.
22. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y.; MORAES, I. R. Pt:Ru carbon nanotubes/carbon felt for direct methanol fuel cells. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007. Ouro Preto.
23. Rosolen, J. M.; Marchesin, M. S.; Matsubara, E. Y.; Decker, F. SUPERCAPACITORS OF CNTs/Carbon felt. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007. Ouro Preto.

24. Lima Jr, J. A.; Lemos, V.; Freire, P. T. C.; Souza Filho, A. G.; Mendes Filho, J.; Matsubara, E. Y.; Montoro, L. A., Rosolen, J. M. The effect of Cerium addition to catalysts in the diameter distribution of single-wall. Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007. Ouro Preto.
25. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y. Carbon nanotube/felt: an interesting support to nanoparticles. 13<sup>o</sup> Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006. Fortaleza.
26. Matsubara, E.Y.; Rosolen, J. M.; Marchesin, M. S.; Almeida, E. C.; Ferreira, N. G. Carbon nanotube/felt as electrode for capacitor. V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006. Florianópolis.
27. Matsubara, E. Y., Rosolen, J. M., Silva, S. Ravi P. Electron field emission of carbon nanotube/porous vitreous carbon. V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006. Florianópolis.
28. Matsubara, E. Y.; Moraes, I. R.; Rosolen, J. M. PtRu:Carbon nanotube/carbon felt composite as electrode for direct methanol fuel cell. V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006. Florianópolis.

Uma aplicação promissora encontrada durante o andamento deste trabalho está relacionada à área de sensores amperométricos. Devido à parceria com o grupo da Prof. Dra. Susana I. C. Torresi foi possível verificar que o compósito desenvolvido tem grande potencial para biosensores. A professora Susana demonstrou em um trabalho de doutorado [Vinicius R. Gonçalves] em andamento, que o compósito pode atuar como uma excelente matriz para o desenvolvimento de biosensores. Foi submetido um trabalho ao *Physical Chemistry Chemical Physics* sobre esse biosensor para a detecção de glicose em meio contendo Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> com uma sensibilidade da ordem 27  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$ , bem maior do que a observada na literatura.

Além dos substratos de carbono foram investigados e caracterizados o crescimento de NTC em materiais como MgO, zeólitas, alumina,  $\text{LiFePO}_4$ , titânio e malhas de aço, entre outros. A figura 8 ilustra com micrografias eletrônicas de varredura os outros compósitos preparados com substratos de carbono ou não e que não foram incluídos no texto desta tese. Enfim, este trabalho contém resultados inéditos e importantes para o aprimoramento e desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas baseadas nos compósitos de substrato de carbono/NTC.



**Figura 8.** Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos obtidos dos variados substratos de carbono estudados neste trabalho e não incluídos nesta tese. (A) Carbono vítreo monolítico/NTC, (B) carbono amorfo obtido do bagaço da cana/NTC e (C) grafite/NTC.

## 2) Crescimento de NTC em fibras de carbono [FC] obtida da poliacrilonitrila

Como já descrito anteriormente o crescimento de NTC é dependente de muitas variáveis e os mecanismos usados na tentativa de explicá-los acabam sendo específicos para cada sistema em particular. Este fato gera muita controvérsia, pois o comportamento observado em um estudo pode não corresponder ao observado por outro simplesmente pela alteração no tamanho de um reator ou na composição do carbono precursor. Após as publicações do grupo de Ribeirão Preto em 2006<sup>50,51,52</sup> mostrando o crescimento de NTC em fibras de carbono [FC] poucos trabalhos foram publicados. O primeiro trabalho, publicado em 1989<sup>53</sup>, discute os possíveis mecanismos de crescimento de filamentos de carbono em fibras de carbono. Outros foram publicados somente no ano de 2008<sup>54,55</sup> apresentando alguns resultados sobre o crescimento de NTC [atmosfera de acetileno e argônio] em FC obtidas de piche, utilizando impregnação de nitratos de cobalto, ferro e níquel em meio aquoso e mostrando o estudo do crescimento de NTC em fibras de carbono usando tolueno e ferroceno. Em 2009<sup>56</sup>, o mais recente estudo mostra o crescimento de NTCPM sobre FC obtidas de poliacrilonitrila usando uma mistura de xileno e ferroceno [em argônio], um precursor de elevado custo. Em todos esses artigos a principal conclusão é que a densidade de recobrimento das fibras depende das condições de crescimento e que cada método tem particularidades que não são necessariamente estendidas a outras metodologias. Portanto o crescimento de NTC sobre substratos de carbono é pouco investigado em relação ao crescimento em outros tipos de substratos [MgO, SiO<sub>2</sub> e Zeólitas].

Nesta seção é apresentada a influência de vários parâmetros de crescimento de NTC sobre FC obtidas da poliacrilonitrila. A escolha por este tipo de fibra foi devido a facilidade com que a mesma pode ser preparada ou adquirida de fornecedores. A poliacrilonitrila é uma fibra usada para fabricação de mantas, feltros e tecidos, que quando carbonizada mantém relativamente bem sua forma original. O processo de carbonização segue protocolos que podem envolver oxigenação em temperaturas na faixa de 250 a 320 °C e carbonização entre 500 a 1800 °C em atmosfera de nitrogênio, seguido de eventual grafitização em 2000 °C. No presente trabalho foi usada uma fibra de carbono já caracterizada com relação a morfologia, propriedades elétricas e composição química<sup>57</sup>. A fibra produzida por carbonização



em 1000 °C, submetida à análise elementar apresenta em sua composição 6,6% de nitrogênio, 83,3% de carbono, 0,75% de hidrogênio e aproximadamente 9,3% de oxigênio, sendo que estas impurezas desaparecem ou ficam presentes como traços com o aumento da temperatura de carbonização para 1500 °C ou grafitação em 2000 °C. Para os estudos realizados nessa seção foram utilizadas FC preparadas nessas três temperaturas de carbonização, que acabam apresentando diferentes graus de ordenamento. A temperatura de carbonização deste tipo de fibra afeta os planos de grafeno que compõe a mesma. Na fibra de 1000 °C estes planos estão desorganizados ao longo do comprimento da fibra, enquanto que na fibra submetida a tratamento térmico de 2000 °C existe um perfeito alinhamento dos grafenos. A hibridização destas fibras é predominantemente do tipo  $sp^2$ . Todavia, nas regiões onde existem descontinuidades dos planos ou desordem, a hibridização da fibra deveria sofrer alterações devido às distorções dos planos. Para os estudos realizados nesta tese foram usadas as mesmas fibras de carbono da referência<sup>58</sup>, que demonstrou que o crescimento de diamante policristalino sobre estes substratos de carbono é afetado pela desordem existente na fibra.

Todo o estudo foi conduzido em um reator CVD com tubo de quartzo de dimensões 1 m x 15 cm, onde grande parte do trabalho técnico envolveu o desenvolvimento das tampas de latão revestidas de teflon e refrigeradas, capazes de suportar pressão e altas temperaturas. Como um dos objetivos do trabalho é contribuir para o uso efetivo de NTC em produtos comerciais, todo o estudo utilizou fontes precursoras de carbono de baixo custo e renováveis [alcoóis]. Para este tipo de carbono precursor foi necessário desenvolver e aperfeiçoar um sistema de injeção de vapores orgânicos que se mostrou decisivo no crescimento dos NTC, pois o mesmo controla o fluxo de entrada de carbono no reator. A Figura 9 mostra o reator construído.



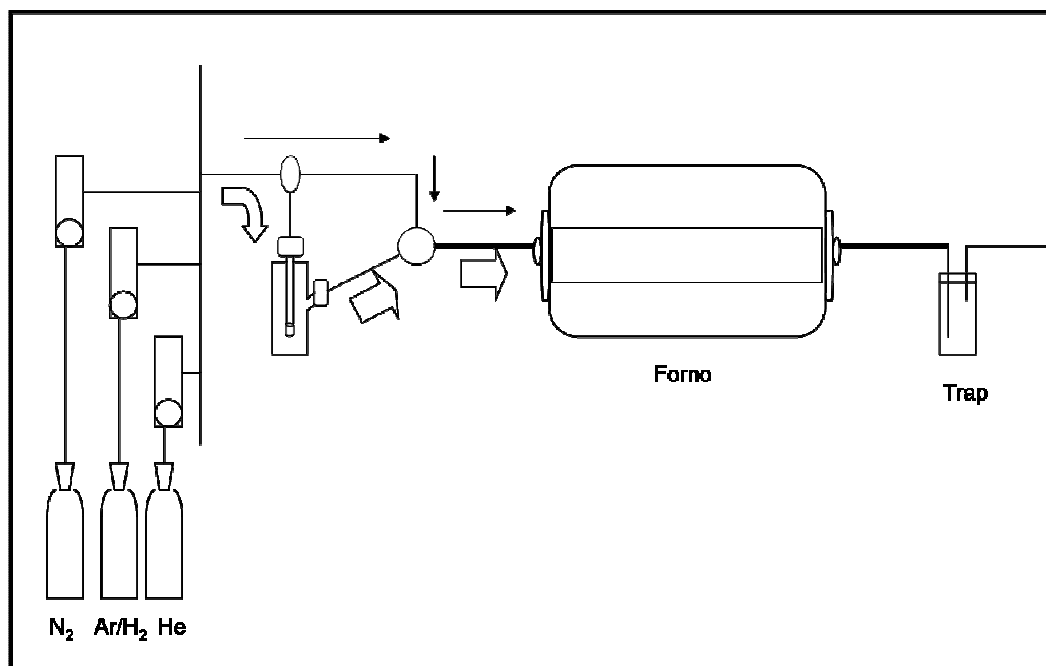
**Figura 9.** Fotografias do reator CVD utilizado no preparo dos compósitos.

A preparação do compósito, ou seja, o crescimento de NTC na FC foi conduzido de acordo com o seguinte procedimento: a FC era cortada sempre do mesmo tamanho, pesada e em seguida submetida a incorporação do catalisador.

A injeção do carbono precursor foi feita somente durante o tempo de deposição<sup>M</sup>, ou seja, no aquecimento do forno e no resfriamento não havia carbono precursor no interior do reator. Esse procedimento foi adotado visando reduzir a formação de carbono amorfo. O carbono amorfo sempre é gerado durante o crescimento de NTC se a temperatura não for suficiente para ativar o catalisador ou quando este encontra-se saturado. A figura 10 ilustra o sistema de injeção utilizado no reator de crescimento.

---

<sup>M</sup> O período de tempo que o carbono precursor é injetado no sistema é definido neste texto como tempo de deposição.



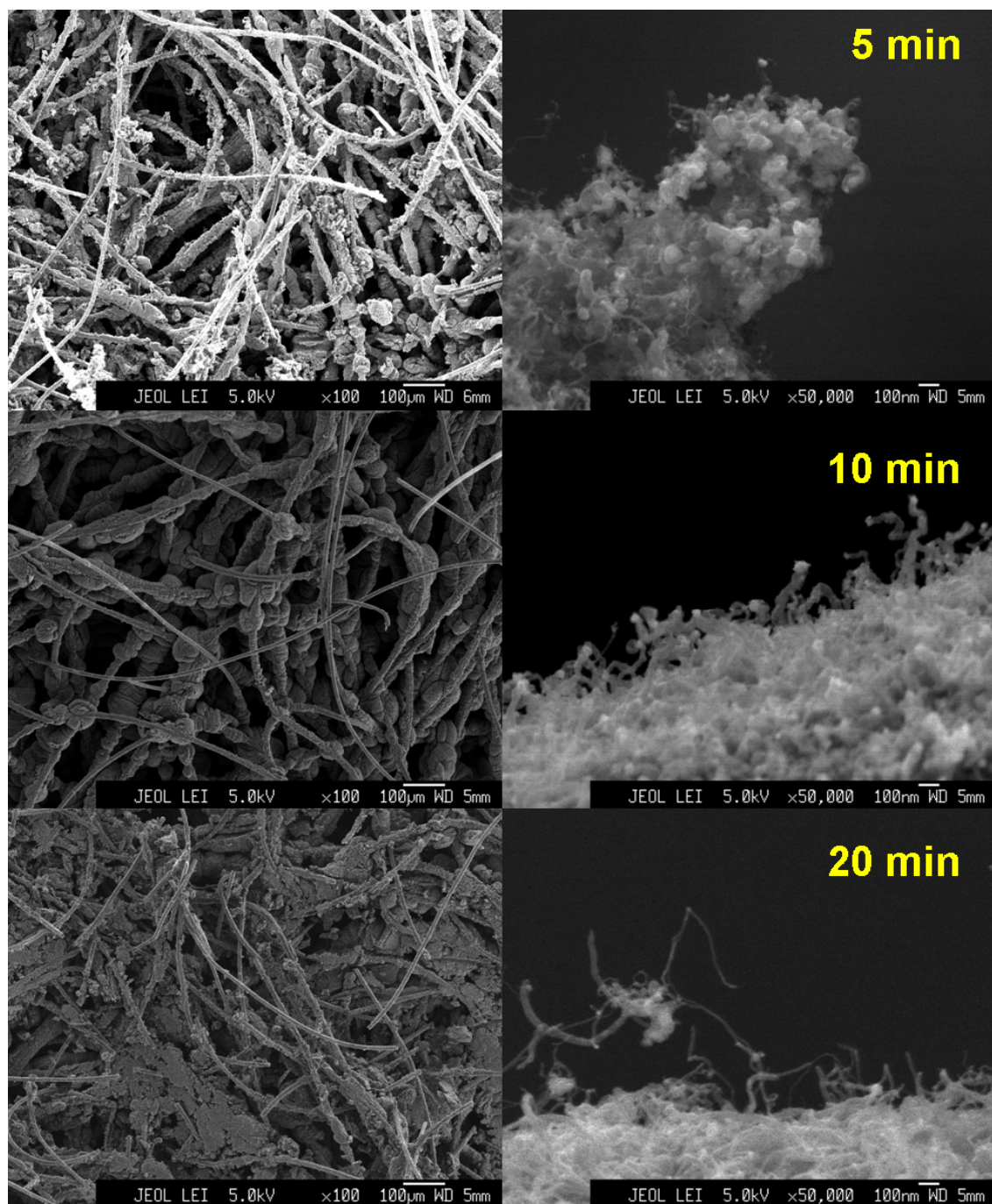
**Figura 10.** Desenho esquemático do sistema usado no crescimento dos compósitos. As setas finas indicam o gás de arraste passando pelo sistema [aquecimento e resfriamento] e as setas grossas o mesmo gás passando pelo carbono precursor antes de entrar no sistema [deposição].

Embora existam inúmeras variáveis que influenciam no crescimento de NTC sobre a FC, como detectado ao longo deste trabalho. Na maioria das análises, a temperatura de crescimento ou de deposição foi mantida em  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois após vários testes foi encontrada como a mais eficiente. Acima deste valor não foram obtidos bons resultados com relação ao recobrimento, sob vários fluxos de injeção de gases, velocidade de aquecimento e tipo de catalisador. Todo o estudo foi conduzido em pressão atmosférica. Sob pressão reduzida o crescimento se mostrou pouco eficiente por razões ainda não bem estabelecidas. Os demais parâmetros como temperatura de carbonização da FC, catalisador, gás de arraste, velocidade de aquecimento, tipo de carbono precursor, temperatura de vaporização do carbono precursor e tempo de deposição foram alterados individualmente fixando-se os demais valores obtidos após exaustivos ensaios testes [aproximadamente 150 testes].

## 2.1 Efeito do Tempo de Deposição

A figura 11 apresenta micrografias eletrônicas de varredura típicas dos compósitos FC/NTC, no qual o tempo de deposição foi variado. Para um tempo de 5

minutos é possível observar nas fibras de carbono a formação de NTC de diâmetros entre 20 a 40 nm com partículas catalíticas de tamanho correspondente em suas pontas e junto aos NTC partículas catalíticas relativamente grandes [ $>100$  nm] que não catalisaram o crescimento de NTC [imagem 5 min em maior magnificação]. A densidade de recobrimento das fibras com os NTC é baixa para este tempo de deposição. À medida que aumentamos esse tempo, inicia-se a fragmentação das partículas catalíticas, o aumento da densidade de NTC sobre a superfície das fibras e o alongamento dos tubos de tal forma que estes começam a preencher as cavidades entre fibras [imagem 20 e 30 minutos de maior magnificação].



**Figura 11.** Micrografias eletrônicas de varredura do compósito FC/NTC – Efeito do Tempo de Deposição.

Nos vários trabalhos publicados na literatura, o tempo de deposição em uma dada temperatura tem relação direta no aumento da quantidade de carbono amorfo formado e no comprimento final dos NTC. O resultado mais importante observado para o compósito estudado é que o aumento no tempo de deposição acaba convertendo as partículas catalíticas maiores em nanopartículas menores [fragmentação] o que torna possível a nucleação de uma maior quantidade de NTC para uma mesma carga catalítica. Também que para um dado tamanho de

nanopartículas catalíticas existe uma boa quantidade de tubos de comprimentos e diâmetros relativamente semelhantes, mostrando a influência do tamanho do catalisador no diâmetro e no comprimento dos NTC. Contudo, depois que a partícula fragmenta-se a prolongação do tempo de deposição passa atuar como tradicionalmente relatado na literatura, ou seja, influência no comprimento ou na concentração de carbono amorfo. Em 10 minutos de deposição é possível observar muitos NTC formados, sendo bastante semelhante ao visualizado para 30 minutos. A diferença encontra-se no comprimento desses tubos, um pouco mais longos em 30 minutos de deposição.

Assim o crescimento dos NTC nas FC parece ocorrer seguindo o mecanismo ilustrado na Figura 6A [pág 17], no qual o catalisador permanece na ponta do tubo. Para analisar a eventual influência do substrato na fragmentação, o mesmo estudo foi conduzido utilizando-se fibras carbonizadas em temperatura mais elevada, no qual é esperado um comportamento mais inerte do substrato com relação aos catalisadores.

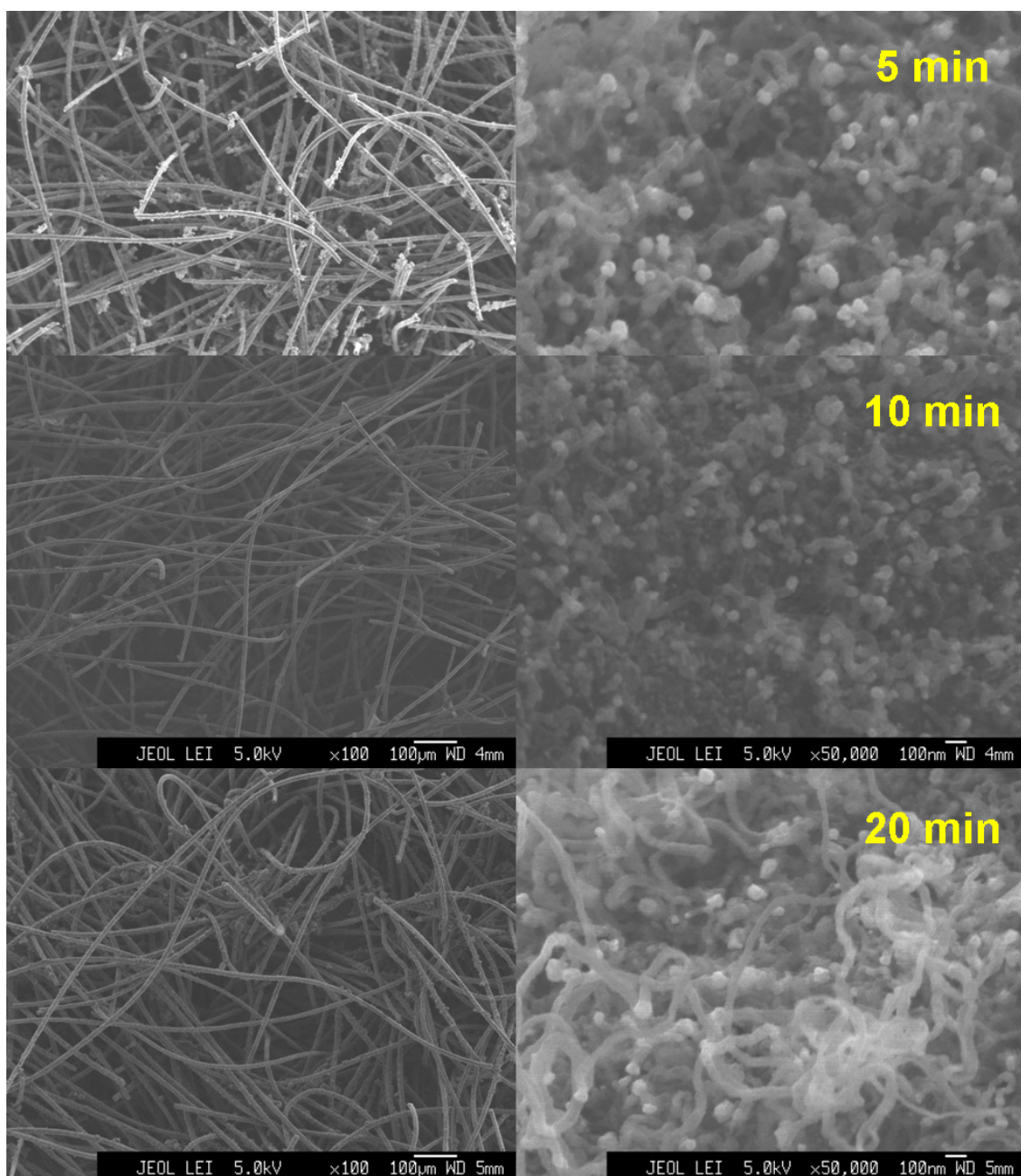
## **2.2 Efeito da temperatura de carbonização da fibra**

Para uma mesma carga de catalisadores incorporados na FC e mantendo os mesmos parâmetros da tabela 4, a influência do tempo de deposição foi analisada na fibra carbonizada a 2000 °C [grafitização].

A figura 12 mostra que para diferentes tempos de deposição não são mais observadas mudanças significativas no perfil de recobrimento da fibra como na figura 11 [fibras carbonizadas a 1000 °C, não grafitizadas]. O aumento no tempo de deposição reveste as fibras com NTC de mais longos, no entanto a quantidade desses tubos na superfície da FC é similar.

Estes resultados sugerem a existência de interação entre os NTC, o catalisador e a superfície de carbono da fibra, que influenciam a fragmentação das partículas catalíticas e o crescimento dos NTC. Comparando-se as micrografias das figuras 11 e 12 para uma mesma carga de catalisador, verifica-se que partículas menores produzem tubos mais longos do que as partículas maiores. Todavia, a densidade de recobrimento sofre alterações com o grau de ordem estrutural da fibra. A fibra carbonizada a 2000 °C apresenta um recobrimento mais uniforme, enquanto

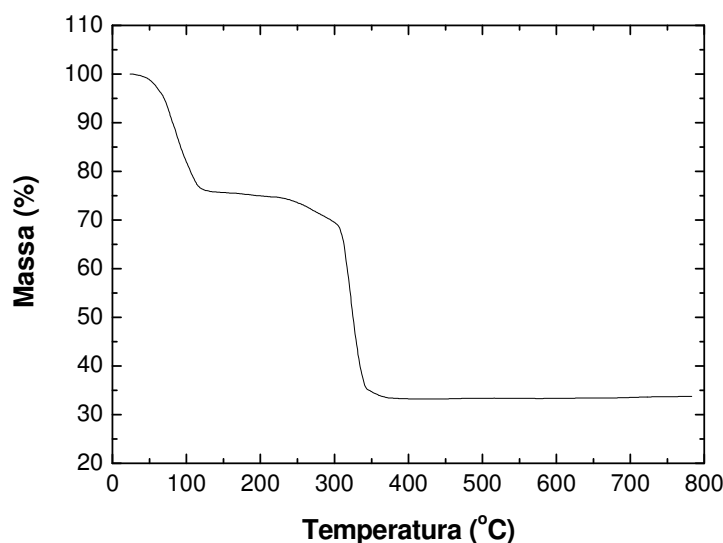
que a fibra carbonizada a 1000 °C, para uma mesma mistura e carga catalítica [cobalto e manganês], apresenta depósitos não uniformes indicando que o crescimento de NTC para um mesmo tempo de deposição pode depender do ordenamento dos planos de grafeno que compõe a superfície das fibras. Nós especulamos que nas regiões onde os planos estão mais desorganizados os tubos tenderiam a crescer mais do que nas regiões de planos basais bem alinhados.



**Figura 12.** Micrografias eletrônicas de varredura do compósito FC/NTC – Efeito do Tempo de Deposição para fibra grafiteada a 2000 °C.

### 2.3 Efeito da rampa de aquecimento

Durante a rampa de aquecimento os sais dos metais de transição que formam a mistura catalítica são decompostos e é esperada a formação de um aglomerado de partículas metálicas residuais [*clusters*]. Na atmosfera de crescimento a camada catalítica que reveste as fibras deveria ser composta predominantemente por metais, carbonilas e/ou carbetos que podem ser obtidos quando se aquece um metal, um composto metálico ou um óxido em atmosfera de carbono. O processo da conversão dos sais ocorre abaixo da temperatura de deposição, pois a maioria dos acetatos e nitratos se decompõe abaixo de 400 °C como pode ser observado na análise termogravimétrica [TGA] em N<sub>2</sub> da Figura 13. Não se observa reações entre a mistura catalítica [cobalto e manganês] e a fibra na faixa de temperatura no qual a injeção de carbono precursor se inicia.



**Figura 13.** Análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio e rampa de aquecimento de 20°C/min do compósito de FC/NTC. Entre 300 e 400°C observa-se a decomposição da mistura catalítica de cobalto e manganês.

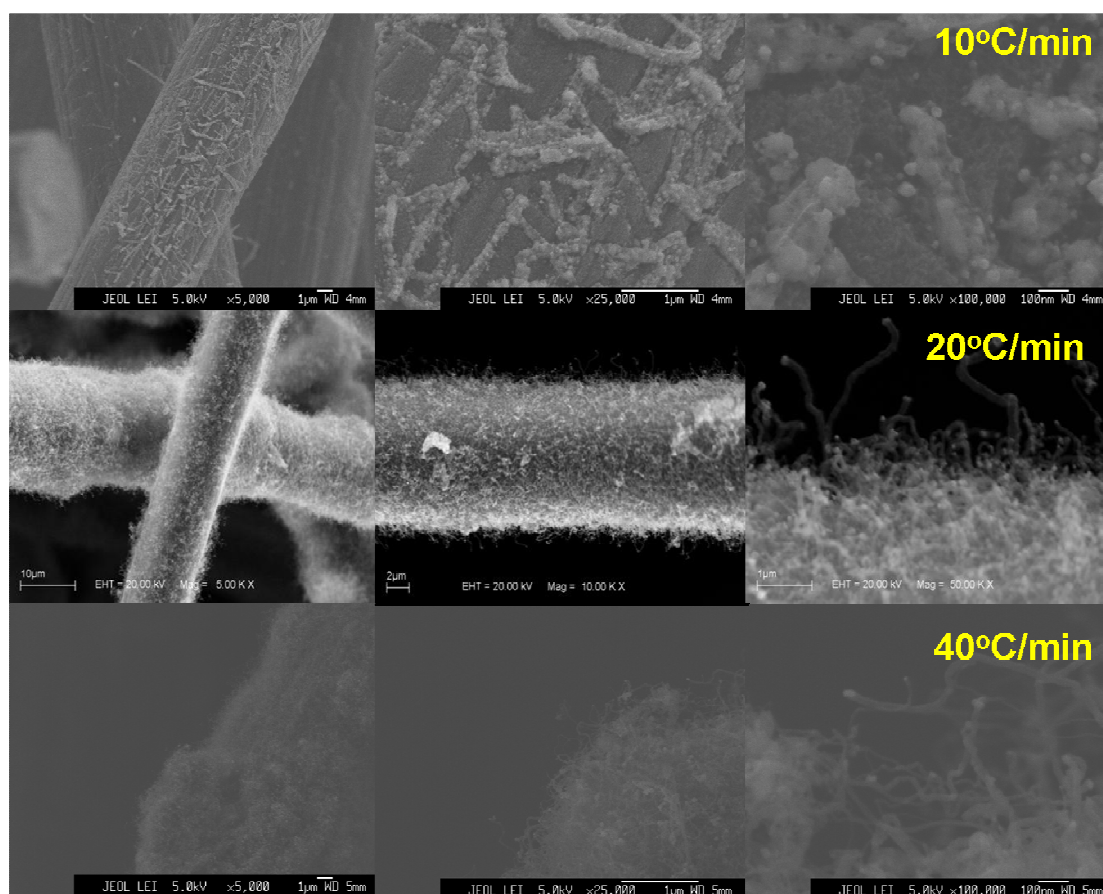
O principal efeito da velocidade de aquecimento do reator até a temperatura de 600 °C sobre a decomposição dos sais de metais de transição é associado ao tamanho das partículas que formam uma camada sobre a superfície da fibra. Quanto maior a velocidade de aquecimento menor deveria ser o tamanho das partículas que recobrem essa camada depositada sobre a superfície das fibras. Por outro lado o aquecimento lento permite o início de uma eventual sinterização ou



coalescência das partículas durante a variação de temperatura do reator em atmosfera de nitrogênio, o que produz “clusters” maiores de carbeto metaestáveis quando se inicia a injeção do carbono precursor no reator.

Para a comprovação deste efeito foi estudada a formação dos compósitos modificando-se a velocidade da rampa de aquecimento.

As micrografias da Figura 14 confirmam que um aquecimento lento promove a formação de um filme catalítico sobre a FC, composto de partículas grandes [ $> 100$  nm] ou formando aglomerados de partículas em forma de bastões. Em rampa de aquecimento lento não se observa o crescimento de NTC, somente a formação de depósitos de carbono amorfo sobre a superfície da fibra, indicando que as partículas catalíticas sofreram um processo de coalescência ou sinterização que impede a fragmentação necessária para o crescimento dos NTC. Portanto não existe a nucleação de NTC sobre o filme catalítico em velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Já nas rampas de aquecimento mais rápidas [ $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ] observa-se a formação de NTC e um bom recobrimento das fibras.



**Figura 14.** Micrografias eletrônicas de varredura do compósito FC/NTC - Efeito da rampa de aquecimento.

## 2.4 Efeito do catalisador ou mistura catalítica

O papel do catalisador nos mecanismos de crescimento de NTC depende de sua estrutura eletrônica e forma cristalina, parâmetros que afetam a formação de carbetos metaestáveis. Carbetos pouco estáveis podem reagir com água produzindo metano como é o caso do  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Por outro lado carbetos estáveis formados com Nb, V, W, Ta, Mo, Zr e Ti apresentam elevada dureza e um arranjo estrutural que lembra o metal sem a presença de carbono, portanto, não são facilmente decompostos ou modificados. Já os metais de transição Cr, Ni, Fe, Co e Mn formam carbetos metaestáveis que podem ser atacados pela água e por ácido clorídrico. Por exemplo,  $\text{Mn}_3\text{C}$  é decomposto pela água produzindo hidrogênio e hidrocarbonetos, enquanto o  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{Ni}_3\text{C}$  reagem com ácido clorídrico podendo produzir hidrogênio, hidrocarbonetos ou mesmo carbono livre. O cobalto e o níquel podem ser encontrados com estrutura cristalina cúbica ou hexagonal, o ferro pode ter estrutura também cúbica ou cúbica de corpo centrado e o manganês apresenta várias estruturas complexas.

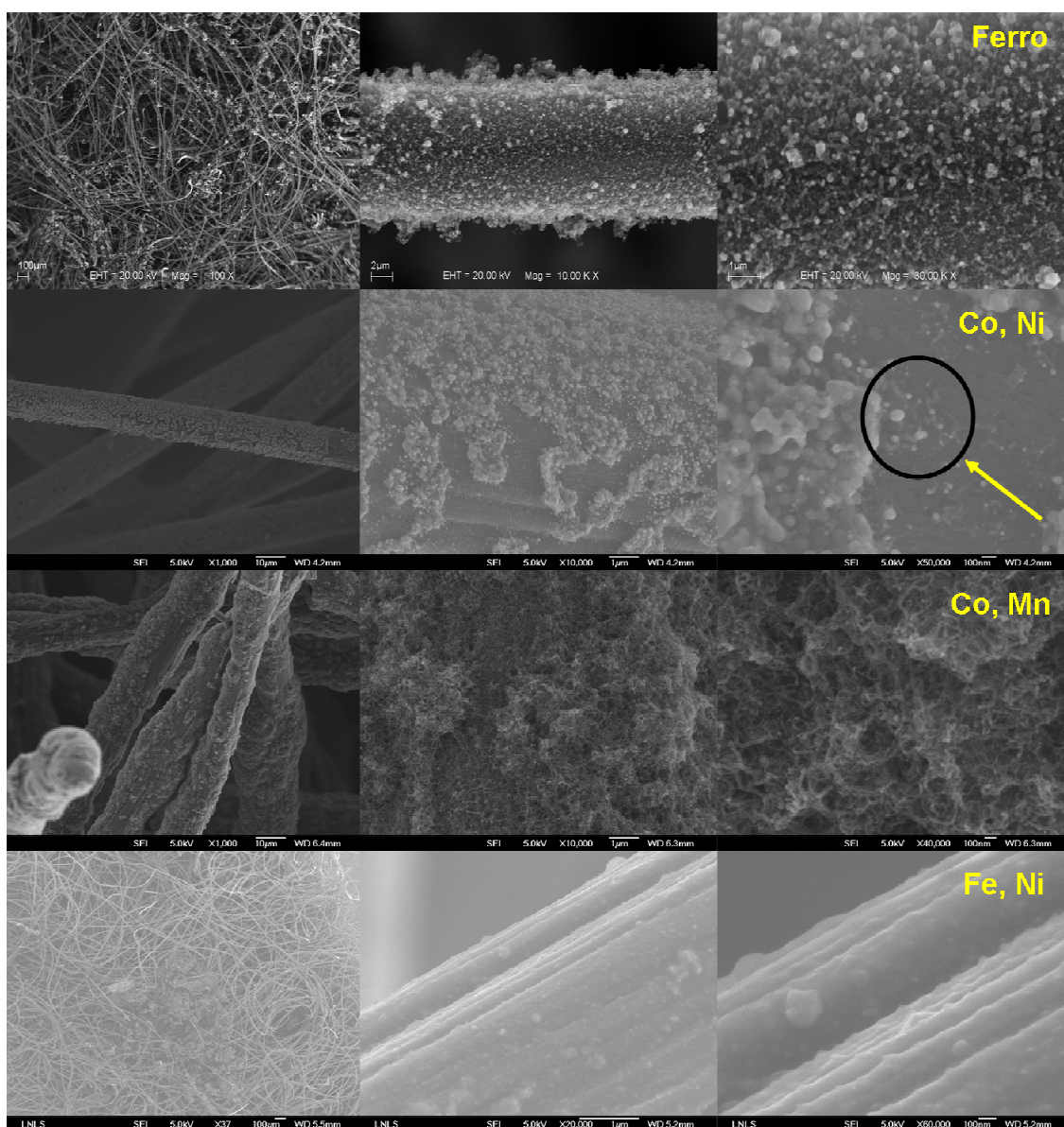
Destes vários metais o ferro, níquel e o cobalto são bons catalisadores para o crescimento de NTC, todavia, a maioria dos estudos não considera uma possível interação substrato-catalisador. No caso da FC já observamos que esta existe e não pode ser ignorada.

A composição do filme catalítico resultante da decomposição dos sais durante a rampa de aquecimento neste estudo deve ser composta por “*clusters*” dos metais usados na mistura catalítica. A formação de ligas destes metais só deveria ocorrer em temperaturas superiores àquela usada aqui. No momento que se inicia a injeção de carbono precursor, deveria ocorrer a formação de carbetos metaestáveis sobre as partículas dos “*clusters*” em conjunto com a fragmentação do mesmo.

Para o estudo dos efeitos do catalisador nos compósitos FC/NTC foi usado ferro e mais três diferentes misturas catalíticas [Cobalto/Níquel, Cobalto/Manganês, Ferro/Níquel].

A figura 15 mostra os compósitos obtidos em função da mistura catalítica ou do catalisador usado. Os melhores recobrimentos foram obtidos para os catalisadores Mn/Co ou Fe, no qual é possível observar tubos com diâmetros da ordem de 30 a 60 nm para o caso do Mn/Co e de 60 a 110 nm nos crescimentos com ferro.

Nas misturas de Co/Ni e Fe/Ni não observamos recobrimento significativo das fibras com NTC nas condições de crescimento aplicadas. Para essas misturas a fragmentação do filme catalítico em partículas adequadas foi muito baixa. O uso da mistura Co/Ni produziu compósitos com grandes aglomerados de catalisadores na fibra [magnificação x 10.000] e somente nos espaços aparentemente não recobertos é que são encontrados alguns poucos NTC [flecha, figura página 45]. Para a mistura catalítica de Fe/Ni não são observados NTC nas fibras nem aglomerados de catalisadores. Tal fato sugere uma possível interação maior entre o níquel e o substrato de carbono, o que acaba impedindo a fragmentação do filme catalítico em partículas com dimensões adequadas ao crescimento. Estes catalisadores quando suportados sobre outros substratos com zeólita, NaCl, MgO produzem NTC.



**Figura 15.** Micrografias eletrônicas de varredura do compósito FC/NTC – Efeito do Catalisador.

Portanto, o substrato interfere no crescimento dos NTC sobre a fibra devido a interações do tipo catalisador-substrato ou do tipo substrato-NTC. No caso do filme catalítico a interação com a fibra afeta a sua eventual fragmentação em partículas adequadas para o crescimento de NTC. A influência da conversão do sal em filme catalítico durante o aquecimento do reator até a temperatura de deposição [600 °C], em rampas que favoreçam a sinterização das partículas do filme ou eventual reação com o substrato, prejudica assim o recobrimento das fibras. Já a desordem afeta claramente a uniformidade do recobrimento.

O uso da mistura catalítica de Mn/Co resultou no crescimento de NTC do tipo “*cup-stacked*”, caracterizados com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, enquanto o uso do ferro como catalisador produziu NTC helicoidais, como mostra a Figura 16. Para as análises de microscopia de transmissão o NTC das fibras foi removido mecanicamente com o auxílio de ultrassom de alta intensidade em álcool isopropílico. O sobrenadante foi então usado para a preparação das grades de microscopia. A análise da fibra diretamente sobre a grade não foi possível, por questões ligadas ao ajuste de foco no microscópio.

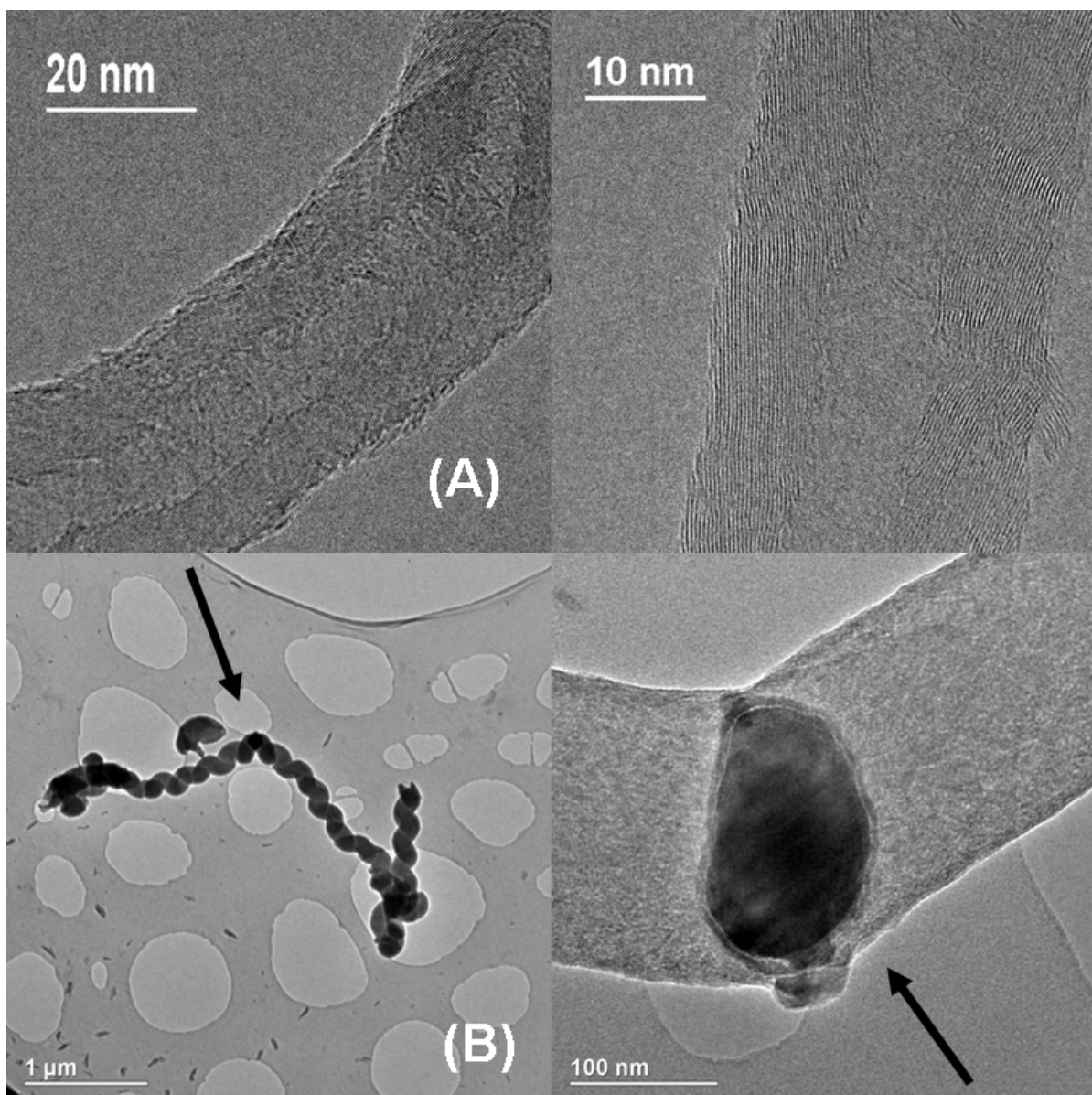


Figura 16. Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução do (A) NTCCS e (B) NTC helicoidal.

A produção de NTCCS é um importante resultado deste trabalho, pois este NTC tem estrutura bastante complexa e ainda muito pouco investigada<sup>59,60,61,62,63,64</sup>. A sua formação foi detectada sobre as fibras de carbono somente com o uso da mistura catalítica de Co/Mn e mistura de metanol e etanol como carbono precursor [1:1 em volume]. Para outras misturas catalíticas ou carbono precursor foi obtido somente NTCPM. Os mecanismos de formação dos NTCCS ainda não estão bem estabelecidos. De forma similar ainda não é possível explicar a formação de NTC helicoidais com o uso de ferro. Enfim este estudo mostrou que o recobrimento das fibras é influenciado por variações nos parâmetros clássicos de crescimento de NTC [temperatura e tempo de deposição, tipo de carbono precursor, catalisador e gás de

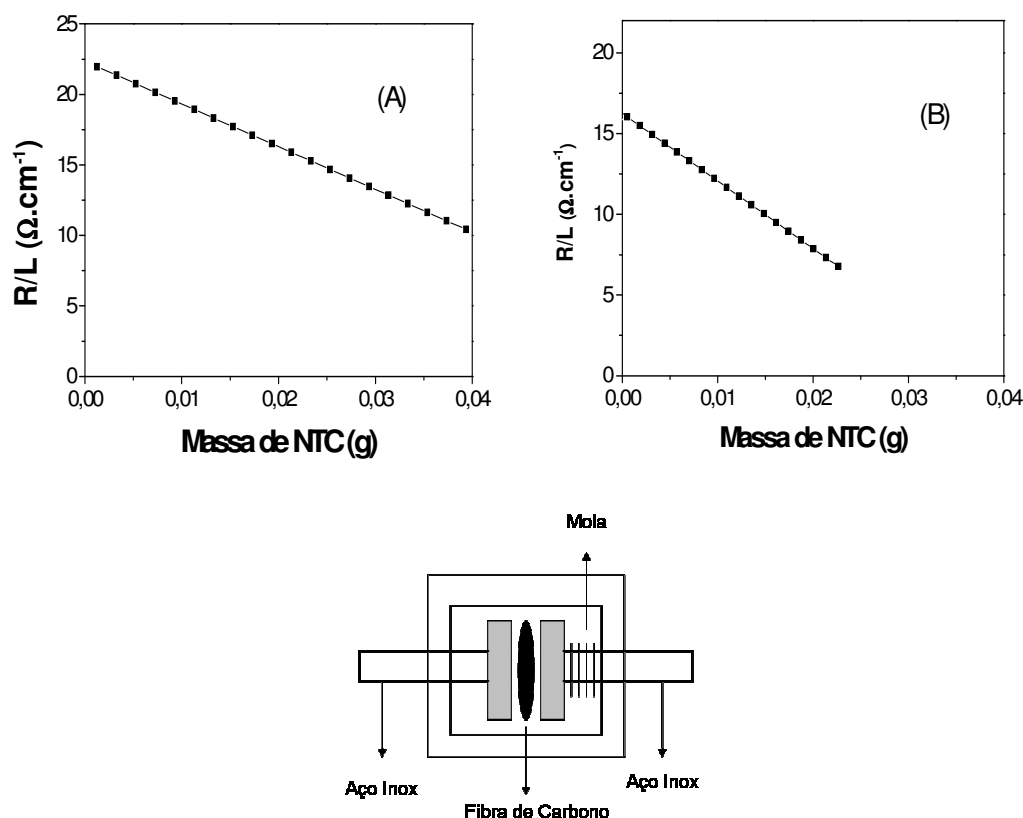
arraste e velocidade da rampa usada no aquecimento do reator]. Contudo a influência da temperatura de carbonização da fibra sugere que existem interações entre fibra-catalisador que afetam o crescimento dos NTC e, portanto a FC é neste compósito um substrato.

O papel da atmosfera na preparação do compósito influenciou no tipo de NTC obtido. Foram preparadas várias amostras usando etileno ou acetona como carbono precursor. O recobrimento das fibras seguiu o comportamento descrito anteriormente, todavia com NTCPM bem organizados.

## 2.5 Área superficial e resistência elétrica do compósito

O recobrimento das fibras com NTC gera um compósito híbrido com propriedades muito diferentes do suporte. Por exemplo, em recente trabalho apresentado na *11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials*<sup>65</sup> mostramos que a cobertura das fibras com NTCCS acaba produzindo um compósito mais rígido do que a fibra de carbono sem NTC. Por outro lado, o recobrimento com NTC helicoidais produz um compósito com módulo de armazenamento bem próximo ao da FC, ou seja, o compósito continua relativamente flexível, como a fibra sem NTC. No caso da emissão e da armazenagem de lítio, evidências da influência do tipo de hibridização do substrato também foram observadas<sup>56,58</sup>.

Para o uso do compósito como eletrodo a resistência elétrica desse novo material é uma propriedade importante. A Figura 17 mostra que à medida que a concentração de NTC no compósito aumenta sua resistência tende a diminuir, pois a condução eletrônica entre os NTC é muito mais fácil do que entre as FC [carbonização a 1000 °C]. Esta variação acaba sendo muito parecida independente do tipo de NTC presente no compósito. As medidas de resistência do compósito de fibra de carbono/NTC foram feitas por um multímetro com o compósito inserindo em uma célula usada para medidas eletroquímicas (Figura 17C). Para todas as medidas foi utilizada a mesma célula, onde o compósito fica entre dois contatos elétricos de aço inox, pressionado através da mola existente em um dos contatos.



**Figura 17.** Medida de resistência do compósito FC/NTC crescido com (A) mistura de metanol e etanol – NTCCS e (B) etanol - NTCPM. (C) Desenho esquemático da célula usada para as medidas de resistência elétrica.

Os compósitos ilustrados nas figuras anteriores em tempos de deposição de 20 minutos apresentam isotermas de adsorção/desorção de  $\text{N}_2$  que não são típicas de materiais com mesoporos ou microporos [Figura 18], embora possam ser facilmente observados nos mesmos cavidades micrométricas ou milimétricas.

As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material [em condições normais de temperatura e pressão – CNTP / STP] em função da pressão relativa  $P/P_0$ . Através do perfil das isotermas de adsorção/desorção pode-se obter informações sobre a distribuição, área superficial específica, geometria do poro e do modo como o  $\text{N}_2$  recobre a superfície dos materiais analisados<sup>66</sup>. Os poros são classificados como (i) *microporos* – poros com diâmetro menor que 2 nm; (ii) *mesoporos* – poros com diâmetro aproximado entre 2 e 50 nm; e (iii) *macroporos* – poros maiores que 50 nm.

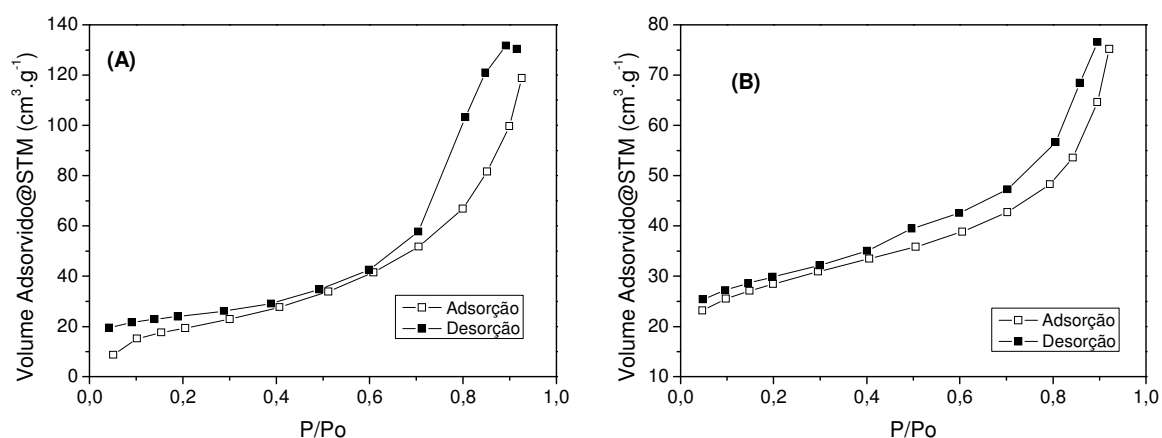


Figura 18. Isotermas de Adsorção/Desorção de  $N_2$  das amostras de (A) FC e (B) do compósito FC/NTC.

O primeiro passo na análise destes resultados é a comparação das isotermas obtidas com os cinco tipos de isotermas de adsorção classificados por *S. Brunauer*, *L. S. Deming*, *W. S. Deming* e *E. Teller*<sup>67</sup>. Esta classificação recebe o nome de BDDT, e as isotermas são denominadas por tipos I, II, III, IV e V; além de um tipo VI introduzido posteriormente. Uma ilustração destes diferentes tipos de isotermas é mostrada na Figura 19 [esquerda].

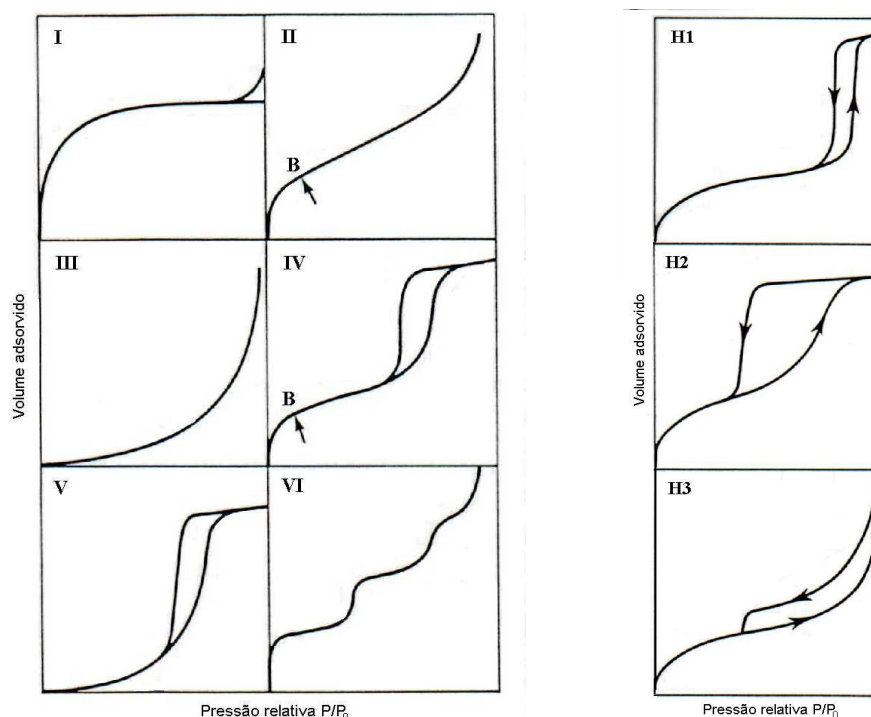


Figura 19. Tipos de isotermas de fisorção [esquerda] e tipos de histereses de Boer [direita], segundo a classificação BDDT [*Brunauer, Deming, Deming e Teller*]<sup>68</sup>.



As isotermas do tipo I ou isotermas de Langmuir são côncavas em relação ao eixo de pressão relativa e a quantidade de adsorbato, aproxima-se de um valor limite quando a pressão relativa se aproxima de um. Este tipo de isotermas é exibido por sólidos microporosos, com uma pequena área superficial externa [grãos pequenos], tais como carbonos ativados, zeólitas ou peneiras moleculares. O limite da adsorção é governado pela acessibilidade do volume do microporo e não pela área superficial interna.

As isotermas do tipo II são encontradas normalmente em materiais não porosos ou sem a existência de macroporos. Esta isoterma é uma representação de adsorção monocamada-multicamada. O ponto B, que é o início da região linear da isoterma é normalmente usado para indicar a pressão na qual a cobertura de monocamada é completa.

A isoterma do tipo III, por outro lado são convexas em relação ao eixo da pressão. Este tipo de isoterma é rara de ser encontrada e ocorre normalmente na adsorção de vapor de água sobre materiais não porosos. A ausência do ponto B nesta adsorção é provocada por fortes interações adsorbato-adsorbato, adsorbato-adsorvente.

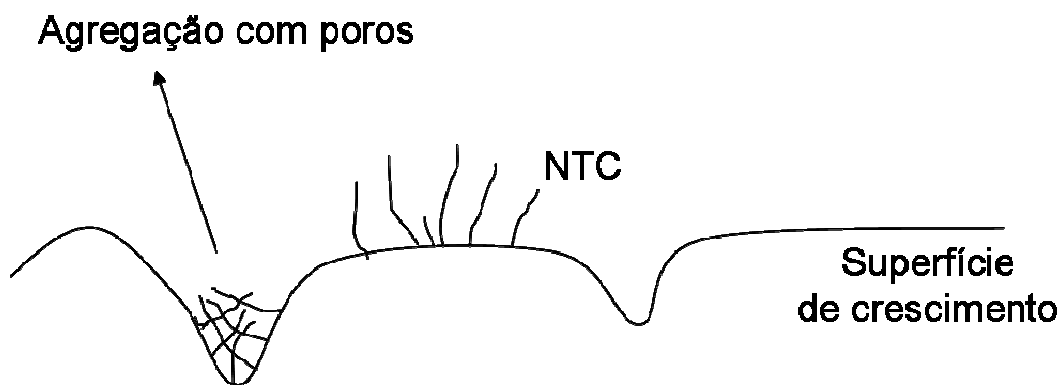
Por outro lado as isotermas do tipo IV são associadas à condensação capilar em mesoporos, indicadas por degraus na zona de alta-pressão. A parte inicial desta isoterma segue o mesmo perfil da isoterma do tipo II.

Finalmente, as isotermas do tipo V são pouco comuns e correspondem as do tipo III, exceto que os poros estão na faixa de mesoporos.

Comparando os modelos da figura 19 com as curvas da figura 18 conclui-se que as isotermas dos compósitos são similares as do tipo II. Para as amostras da Figura 18 observou-se uma área de  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o substrato FC e de  $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para o compósito FC/NTC.

Apesar dos resultados observados, é importante destacar que para as dezenas de amostras estudadas foi possível obter compósitos com meso ou microporosidade, dependendo do tipo de substrato. Quando o substrato possui baixo grau de ordenação sua superfície rugosa pode formar NTC dentro de uma dada cavidade gerando poros, como ilustrado na figura 20. Por outro lado numa superfície plana esta agregação com formação de porosidade seria mais difícil de ocorrer porque os tubos crescem na direção vertical. Em alguns substratos o recobrimento com NTC provoca o desaparecimento de porosidade e redução de área específica,

enquanto que em outros compósitos ocorre um aumento de área e alterações na porosidade.

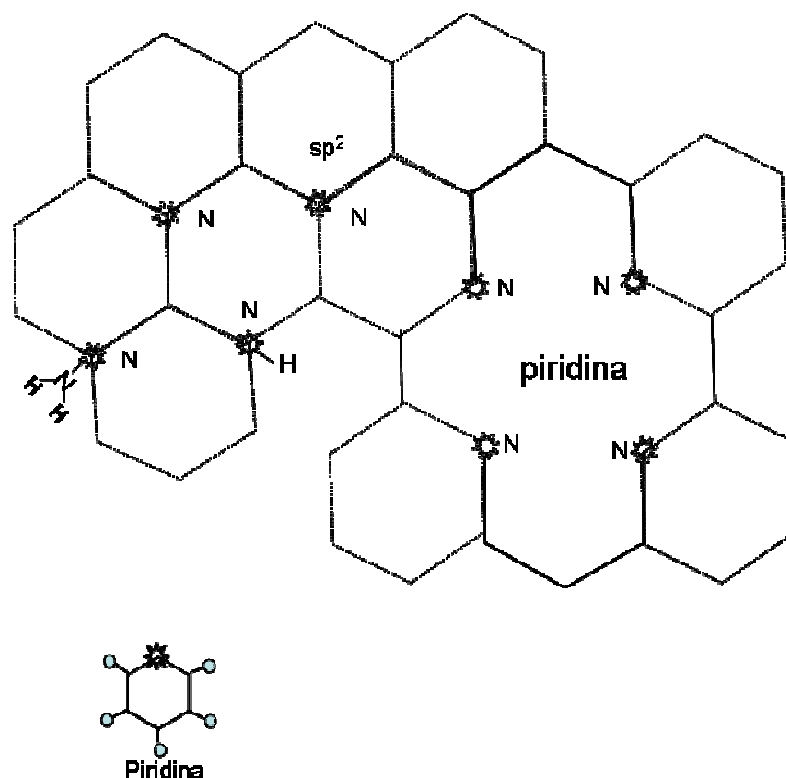


**Figura 20.** Ilustração do processo sugerido para a formação de meso ou microporos em agregados de NTC na fibra de carbono.

### 3) Caráter hidrofílico do compósito FC/NTC

Essa seção mostra um resultado inédito alcançado por este trabalho: a obtenção de um processo possível de ser escalonado para produção de NTC nitrogenados [N-NTC] de caráter hidrofílico e do tipo “*cup-stacked*”.

A nitrogação freqüentemente observada é do tipo  $sp^2$  ou piridina. No tipo  $sp^2$  um átomo de carbono do hexágono de grafeno é simplesmente substituído pelo nitrogênio, enquanto no tipo piridínica o nitrogênio ocupa um sítio do carbono, mas acaba ficando isolado, ou seja, ocorre uma vacância ou falta de átomos de carbono. A Figura 21 abaixo ilustra dopagem tipo  $sp^2$  e piridina [4 nitrogênios com 2 vacâncias] situação na qual o átomo de nitrogênio tem como vizinhos mais próximos somente dois átomos de carbono<sup>69</sup>.



**Figura 21.** Ilustração de defeitos criados pela substituição de átomos de carbono por nitrogênio do tipo  $sp^2$  e piridínicas.

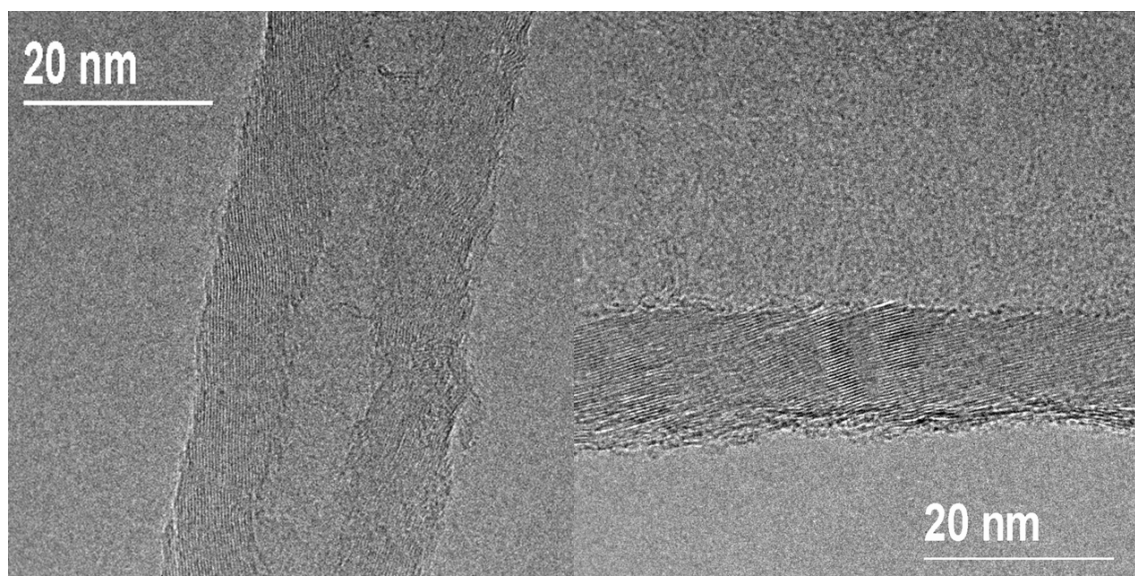
Esses defeitos quando ligados a grupos  $-NH_2$  e  $-NH$  tendem a se tornar mais estáveis<sup>70</sup>. Contudo não se tratam de ligações de  $C-NH_2$ ,  $C-NH$  [grupos doadores de elétrons], ou seja, de uma funcionalização dos átomos de carbono das paredes

dos NTC com grupos amina. Estes vários defeitos acabam gerando modificações em várias propriedades dos NTC como, por exemplo, as propriedades eletrônicas dos NTCPS metálicos tornando-os semicondutores de “*gap*” muito pequeno<sup>71</sup>. Podem ocorrer mudanças também na frequência Raman tanto de NTCPS metálicos quanto de semicondutores<sup>72</sup>.

A substituição de átomos de carbono por nitrogênio durante o crescimento do tubo acaba provocando curvaturas e corrugamento das paredes. Um exemplo comum é a formação da nanofibra de carbono de estrutura tipo bambu. Para que essa estrutura se forme, assim como os NTC tipo DNA ou helicoidais é necessário a introdução de vários defeitos estruturais [pentágonos, heptágonos, octógonos].

Quando o nitrogênio se encontra na ponta de um pentágono este deveria afetar o ângulo da ligação do mesmo com os carbonos vizinhos, devido à presença do par de elétrons desemparelhados. A carga eletrônica de um pentágono contendo um nitrogênio deve ser muito próxima a de um hexágono de carbono. Assim, a presença de nitrogênio nos pentágonos e heptágonos que freqüentemente são encontrados nas pontas de NTC, dobras e curvas acabam contribuindo para que estas estruturas fiquem ligadas de forma estável aos demais hexágonos que constituem as paredes dos NTC<sup>73,74</sup>. Assim, a dopagem com nitrogênio acaba tendo importância na morfologia do tubo, o que leva a uma série de importantes implicações.

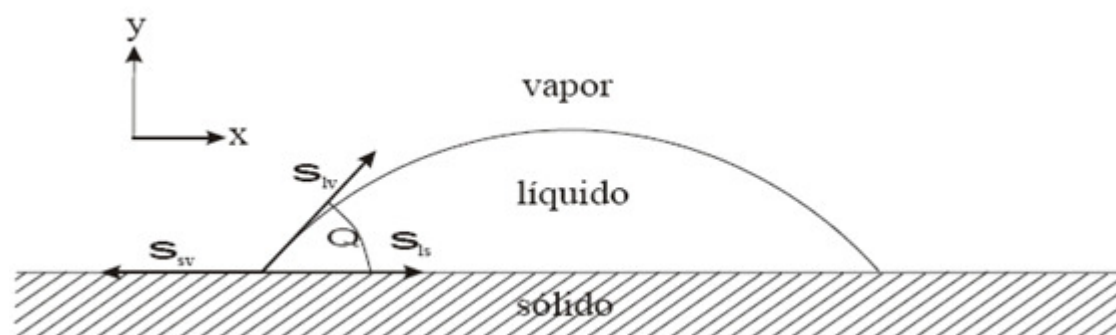
Nesse trabalho demonstramos que os NTC tipo “*cup-stacked*” que o grupo produz é dopado com nitrogênio e possui caráter hidrofílico. No capítulo anterior foram apresentadas imagens de NTC extraídos das fibras de carbono. Esses NTC têm estrutura corrugada, ou seja, é formado por cones sobrepostos [Figura 22].



**Figura 22.** Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução de NTCCS retirados da fibra de carbono do compósito.

Um material é considerado hidrofílico quando possui a propriedade de interagir com a água através de ligações de hidrogênio, que o torna solúvel não só em água como também em solventes polares. Para caracterizar o comportamento hidrofílico dos NTCCS foram realizadas uma série de análises de ângulo de contato.

O ângulo de contato de uma interface líquida depende das propriedades físicas dos três meios de contato [sólido, fluido ou vapor] e é independente do formato do recipiente e da gravidade. Considerando o caso de uma gota de fluido em contato com um sólido e num meio de vapor [Figura 23], a linha pela qual as três fases se encontram, que na verdade forma um círculo, é denominada “linha de contato”.



**Figura 23.** Gota em descanso sobre uma superfície sólida.

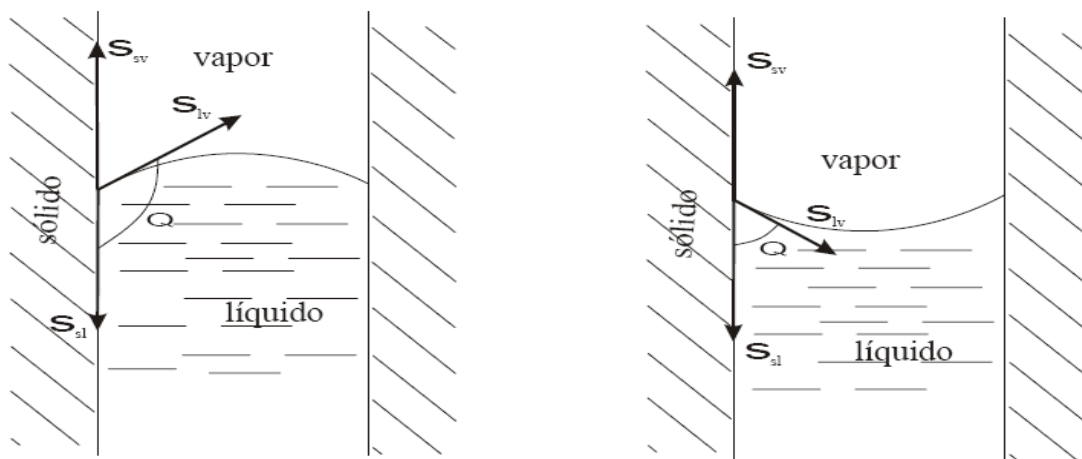
As tensões superficiais resultantes das interações entre os três meios, representadas por  $\sigma_{lv}$ ,  $\sigma_{sl}$ ,  $\sigma_{sv}$ , para as interfaces líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor, respectivamente, são as responsáveis pelas forças superficiais, que agem tangencialmente na interface. O ângulo de contato  $\theta$  é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato. Se o volume da gota é fixo, ou seja, se não ocorre vaporização nem condensação, então o aumento do ângulo de contato  $\theta$  representa uma diminuição da área de interface sólido-líquido. Por outro lado, uma diminuição deste ângulo representa um espalhamento do líquido, aumentando a área da interface sólido-líquido. No limite, quando  $\theta \rightarrow 0$  o líquido forma um filme fino, que se espalha por toda a superfície. O balanço de forças na direção horizontal deve ser igual à zero para uma gota em equilíbrio estático, assim:

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta$$

essa equação que é conhecida como Fórmula de Neumann ou Equação de Young. O ângulo de contato é então definido como:

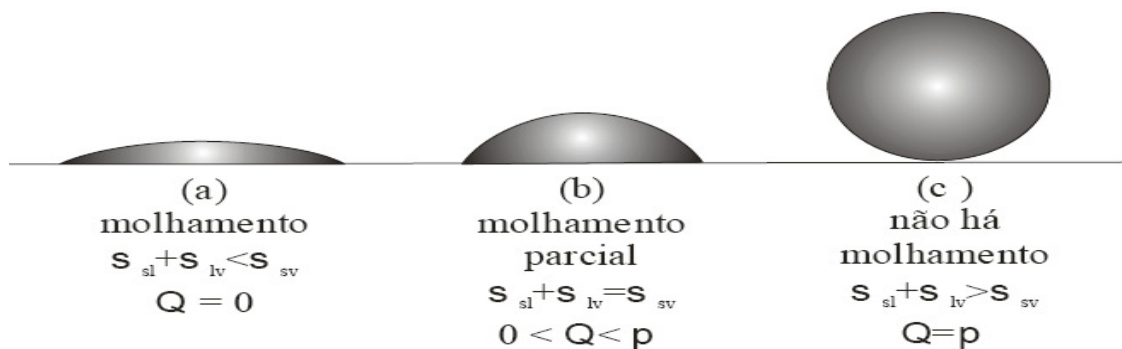
$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \right)$$

Se  $\sigma_{sv} > \sigma_{sl}$  então o ângulo de contato será agudo, ou seja, tem-se uma condição de molhamento, conforme ilustra a Figura 24 [direita]. Por outro lado se  $\sigma_{sv} < \sigma_{sl}$ , o ângulo de contato é obtuso, tendo-se condição de não molhamento, Figura 24 [esquerda]. As características de molhamento dependem do sólido e do líquido.



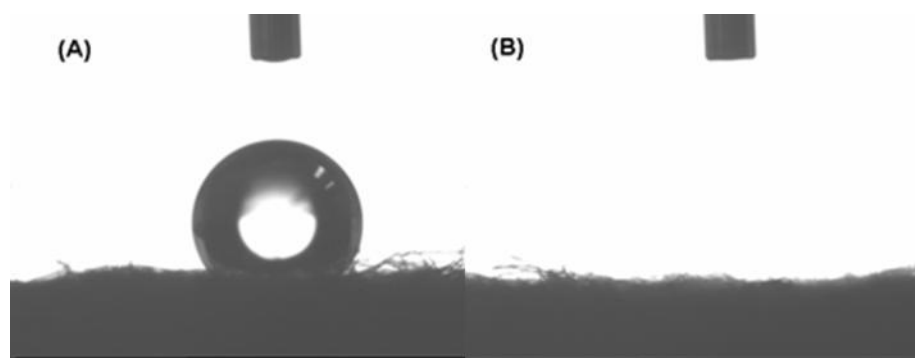
**Figura 24.** Formato do menisco em uma parede sólida: esquerda, não molhamento; direita, molhamento.

A Figura 25 mostra o comportamento de uma gota sobre uma superfície que apresenta alta molhabilidade [ $\theta = 0$ ], molhabilidade média [ $0 < \theta < \pi$ ] e sem molhabilidade [ $\theta = \pi$ ]. Para líquidos molhantes, as forças coercivas [forças líquido-líquido] são maiores que as forças adesivas [forças sólido-líquido]. Em líquidos não molhantes, o oposto. Se as forças de campo [gravitacionais, por exemplo] que agem no sistema são pequenas, o formato das gotas se aproxima de uma esfera, em contato com a superfície por apenas um ponto, ou seja, com um ângulo de contato próximo de  $180^\circ$ .



**Figura 25.** Contatos molhados e não molhados.

Na Figura 26 são apresentadas fotografias das medidas de ângulo de contato, realizadas no INPE para o compósito de fibra de carbono/NTC no qual os NTC foram crescidos usando como carbono precursor etanol [FC/NTC-E] ou mistura de metanol e etanol [FC/NTC-ME]. A fibra de carbono do compósito, independente da temperatura usada em sua carbonização, é sempre hidrofóbica. As medidas foram feitas com água [método *circle fitting*, devido à porosidade do feltro].



**Figura 26.** Fotografias das medidas de ângulo de contato dos compósitos FC/NTC preparados com (A) etanol e (B) mistura de metanol e etanol como carbono precursor.

Para a amostra FC/NTC-ME, o ângulo medido no momento em que a gota cai na superfície da fibra é de  $0^\circ$  e para a amostra FC/NTC-E é de  $128,8^\circ$ . Esses resultados sugerem que para o compósito FC/NTC-E não há molhabilidade e no compósito FC/NTC-ME a molhabilidade é alta [ $\theta = 0$ ]. Esses resultados confirmam o caráter hidrofílico do compósito formado com NTCCS. Como apresentado na seção anterior, os NTC crescidos com o etanol são NTCPM.

A produção de NTC hidrofílicos sem a necessidade de qualquer tratamento posterior [por exemplo, com ácidos ou reações de funcionalizações] é de grande potencial para o desenvolvimento de uma série de novas aplicações tecnológicas, principalmente quando estes NTC são crescidos diretamente sobre as fibras de carbono. O crescimento de NTC hidrofílicos é objeto de aditivo de patente depositada<sup>53</sup>.

Outros materiais foram também recobertos com NTC no intuito de comprovar que os tubos efetivamente tornavam hidrofílica a superfície de materiais hidrofóbicos [como a grafite e o carbono amorfo]. Para tal fim, estes materiais foram preparados usando as mesmas condições dos compósitos FC/NTC. Mesmo modificando o substrato de carbono [para grafite, carbono amorfo] o compósito obtido continua apresentando propriedade hidrofílica sendo essa, portanto, decorrente do tipo de NTC que os recobre.

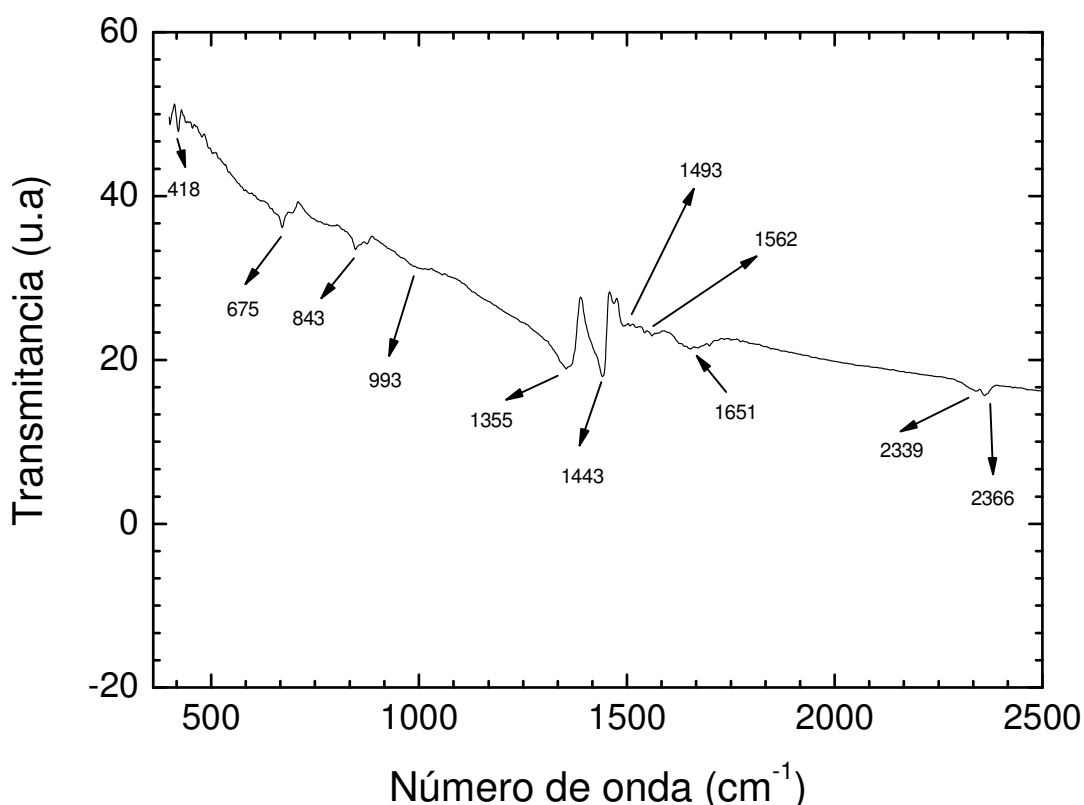
Para tentar entender qual o tipo de substituição vem ocorrendo nos NTCCS estudados nessa tese, foram realizadas medidas por espectroscopia de infravermelho [Figura 27]. Esta técnica é uma alternativa para identificação de grupos funcionais e também de dopagens do tipo piridina ou  $sp^2$  na superfície de NTC. Na tabela 5<sup>75</sup> são apresentados os principais modos de vibração encontrados em NTC com nitrogênio, no qual foi usada amônia como fonte do mesmo, no



entanto, os NTC produzidos assim possuem as paredes organizadas [paredes paralelas].

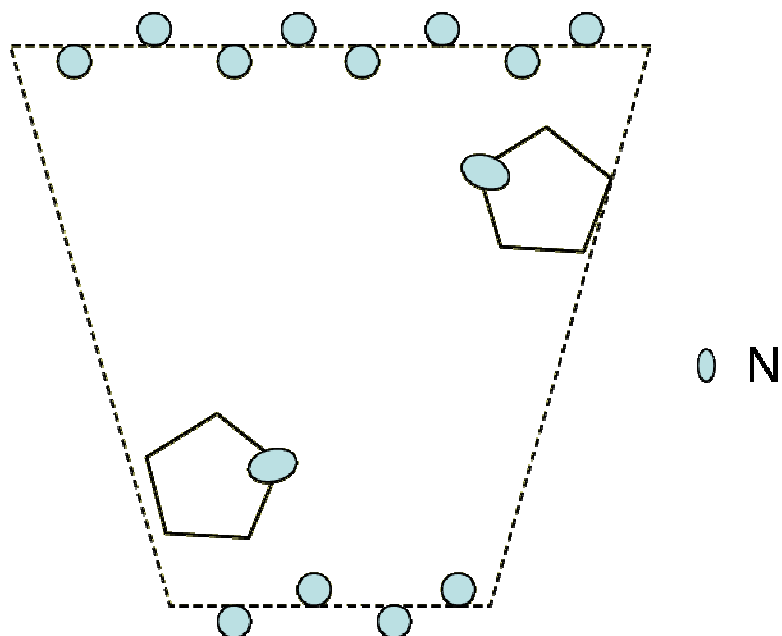
**Tabela 4.** Modos de vibração de NTC nitrogenados por injeção de amônia na atmosfera de crescimento. Esses NTC-N possuem paredes bem organizadas.

<b>Numero de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ligações</b>
3550-3300	-OH
2908, 2851, 2925	-C-H
1651	-C=C-
2362	-C-O-
1060	-C-O-
1780	-C=O
1643	fenol
1400- 1600	piridina
1420	-C-N
1040	-C-H
1733	carboxilas
1658	amida, C=O
1445 e 1736	NTC
1250	C-N (sp <sup>2</sup> )
1372	N-CH <sub>3</sub>



**Figura 27.** Espectro de infravermelho do NTCCS crescido no compósito FC/NTC.

A figura 27 mostra o espectro de infravermelho coletado no modo transmissão de NTCCS crescidos sobre o compósito FC/NTC. A presença de bandas intensas na faixa de 1300 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas à substituição de carbonos por nitrogênio nos NTCCS. Não sabemos exatamente qual o tipo de dopagem [ $\text{sp}^2$  e/ou piridina] está presente na amostra. Contudo a presença de nitrogênio foi evidenciada por análise elementar, no qual as amostras de NTCCS apresentaram 0,2% de nitrogênio em sua composição. Espectros de XPS [Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X] dos compósitos estão sendo coletados na tentativa de elucidar o mecanismo envolvido na formação dos NTC-N. Todavia, acreditamos que pela morfologia do “*cup-stacked*” possam existir os dois tipos de defeitos. Nas extremidades abertas do cone provavelmente devem ocorrer dopagens do tipo piridina com várias vacâncias, enquanto que nas paredes do tubo deveriam ocorrer dopagens por substituição. A figura 28 mostra uma ilustração especulativa da localização do nitrogênio nos NTCS.



**Figura 28.** Ilustração especulativa de um cone que compõe a estrutura do NTCCS sugerindo as regiões no qual deveriam ser encontradas dopagens do tipo  $sp^2$  e piridina.

Na dopagem do tipo piridina acreditamos que o nitrogênio se encontre mais disponível para o estabelecimento de pontes de hidrogênio, ligações com outros grupos funcionais e moléculas como os nitrogênios existentes nos hexágonos, heptágonos e pentágonos que podem estar presentes principalmente próximos as pontas ou extremidades. A presença do nitrogênio no plano de grafeno permite o aparecimento do caráter hidrofílico nos NTCCS.

O que fica claro, portanto, é que a estrutura do tipo “*cup-stacked*” obtida é nitrogenada e este nitrogênio deve ser fornecido através do gás de arraste usado. Verificamos também com medidas de condutividade eletrônica em AFM [não mostradas aqui] que a estrutura “*cup-stacked*” apresenta caráter semicondutor de “*gap*” pequeno<sup>11,51</sup>.

## 4) Conclusões

Este trabalho demonstrou que o crescimento de NTC sobre substratos de carbono é uma tarefa complexa, contudo promissora, pois permite o desenvolvimento de materiais nanoestruturados híbridos que podem ser usados em várias aplicações. A estrutura tridimensional nanoestruturada destes compósitos e as suas propriedades são definidas pela geometria, aspecto e densidade de recobrimento do substrato e pelo tipo de NTC crescido sobre o mesmo. Assim foi possível obter materiais interessantes para o desenvolvimento de uma série de dispositivos e novos compósitos, pois sob esta nanoestrutura podem ser incorporadas nanopartículas, polímeros e moléculas sem os problemas de aglomeração aleatória, dispersão e miscibilidade enfrentados no uso dos NTC na forma de pó.

No caso específico da fibra de carbono, a densidade de recobrimento é afetada pelo grau de ordem [ou desordem] do substrato. A desordem resultante de flutuações na hibridização dos substratos afeta de forma drástica a uniformidade do recobrimento. A diferença de hibridização é gerada no processo de carbonização da poliacrilonitrila.

A existência de interações entre catalisadores e substrato foram detectadas e se mostraram significativas. O uso da mistura catalítica de níquel-ferro não produziu NTC, embora esta mesma mistura sobre outros substratos [zeólita, MgO] catalise o crescimento de NTC.

O resultado mais importante desse trabalho foi a obtenção de NTC tipo “*cup-stacked*” nitrogenados [NTCCS-N]. Os NTCCS possuem caráter hidrofílico, estrutura particularmente interessante para decoração devido seus defeitos estruturais e caráter semicondutor [medidas de condutividade eletrônica com AFM, não mostrados aqui]. NTC hidrofílicos são extremamente bem vindos para aplicações da área biológica e de compósitos poliméricos. A obtenção de NTCCS sem nitrogênio vem sendo relatada na literatura com o uso de metano, ferroceno e H<sub>2</sub>S, precursores que não possuem nitrogênio em sua composição.

A questão de como o nitrogênio é inserido nas paredes do CSCNT ainda não foi totalmente esclarecida. Dos vários estudos que o grupo realizando com carbonos

precursores<sup>76</sup> acreditamos que exista um mecanismo que envolva a presença de -OH e -CH<sub>3</sub>. Os grupos -OH podem atacar as paredes dos NTC ou a superfície dos catalisadores, consumindo parte do carbono necessário para o crescimento dos tubos. Se a concentração de radicais -CH<sub>3</sub> for elevada o ataque do -OH [o radical que seria responsável pela vacância na rede de grafeno] não cria defeitos para a formação de ligações com o nitrogênio, que estabilizam estes defeitos. Pode-se especular ainda que no caso do “*cup-stacked*” obtido sem a presença de nitrogênio [como encontrado na literatura], o enxofre pode ser o responsável por realizar esta estabilização.

Para este estudo foi usado um reator de deposição química de vapor de leito fixo que se mostra adequado para a produção de pequenas quantidades de materiais. Com a análise das diversas variáveis envolvidas no crescimento de NTC nas fibras temos agora informações suficientes para a produção desse material [e de outros como: carbono vítreo monolítico, grafite, carbonos amorfos, carvão ativado com NTC] a partir da adaptação do processo para um reator de leito fluído. Dependendo da aplicação a ser desenvolvida é possível controlar o crescimento dos NTC de forma a produzir materiais porosos ou não, mais ou menos condutores e mais ou menos rígidos.

Enfim, com este trabalho grandes perspectivas foram criadas para o desenvolvimento de filtros seletivos que poderão ser usados no tratamento de fumantes e na eliminação de compostos orgânicos voláteis; para o desenvolvimento de eletrodos de baterias de íons de lítio mais leves; e para a produção de placas poliméricas tendo como reforço mecânico o compósito de FC/NTC.

## 5) Artigos Publicados

### ***“Carbon Nanotube/felt composite electrodes without polymer binders”***

**Journal of Power Sources - 2006**

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento anódico do compósito de fibra de carbono/NTC. O trabalho investigou a viabilidade de eletrodos compósitos de nanotubos de carbono do tipo “*cup-stacked*” e bambu crescidos diretamente sobre a fibra de carbono para aplicações em armazenagem de lítio e capacitância de dupla camada elétrica. A caracterização eletroquímica dos compósitos submetidos ou não a tratamento ácido para a remoção de partículas catalíticas usadas durante o crescimento dos NTC foi conduzida em eletrólito contendo sal de lítio ( $\text{LiPF}_6$ , 1M) em misturas de etileno carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato e propileno carbonato. A quantidade de NTC na fibra e se os mesmos passaram ou não por tratamento ácido [tubos abertos ou fechados] foram os fatores mais significantes para as propriedades eletroquímicas do compósito. Com relação à aplicação do compósito em armazenagem de lítio, um comportamento anômalo na capacidade específica reversível em função da corrente foi detectado. A capacidade foi maior em valores maiores de corrente. O melhor valor de capacidade específica encontrada para o compósito com tubos abertos, de área  $0,634 \text{ mm}^2$  foi de  $275 \text{ mAh.g}^{-1}$  em  $0,16 \text{ A.g}^{-1}$  e  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  para  $0,82 \text{ A.g}^{-1}$ . Já capacitância de dupla camada elétrica diminuiu com o aumento da corrente. No caso do compósito com tubos abertos e massa de NTC de  $13,93 \text{ mg}$  apresentou  $40,3 \text{ uF.cm}^2$  ou aproximadamente  $12 \text{ F.g}^{-1}$  em  $10 \text{ mA}$  [corrente de polarização]. Para o compósito com tubos fechados e massa de NTC de  $9,3 \text{ mg}$  a capacitância de dupla camada elétrica foi de  $30 \text{ F.g}^{-1}$  em  $20 \text{ mA}$  em ácido sulfúrico 1M. Portanto o eletrodo compósito de fibra de carbono/NTC pode funcionar como material anódico, contudo ainda necessita ser desenvolvido. Com as caracterizações posteriores a publicação do artigo foi possível observar que os NTC presentes neste compósito são nitrogenados e esse fato parece não ser benéfico para a intercalação de Li, explicando as baixas capacidades específicas obtidas ( $200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ).

No entanto o compósito se mostrou bastante promissor como eletrodo em capacitores e supercapacitores eletroquímicos. Esses capacitores podem ser preparados com tipos diferentes de nanotubos de carbono, de acordo com os parâmetros de crescimento utilizados [vide resumo abaixo: Supercapacitors of CNT/Carbon felt] e podem ser também recobertos com polianilina por métodos químicos ou eletroquímicos.

Abstract Submitted to the  [NANOTUBE'07 Conference:](#)  
Contribution D.24 Tuesday, June 26

## **SUPERCAPACITORS OF CNTs/Carbon felt**

**Jose Mauricio Rosolen<sup>1</sup>, Marcel S Marchesin<sup>2</sup>, Elaine Y  
Matsubara<sup>2</sup>, Franco Decker<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> University of Sao Paulo

<sup>2</sup> Universidade de Sao Paulo

<sup>3</sup> Universidade de Roma

Supercapacitores de NTC são dispositivos eletroquímicos bastante conhecidos. Contudo, neste resumo é estudada a capacitância de nanotubos de carbono de diferentes formas e cargas crescidos diretamente em feltro de carbono. As diferentes cargas de catalisador e morfologia dos nanotubos sobre o feltro, bem como a eficiência do processo de purificação do material após tratamento com ácido clorídrico para a remoção de partículas catalíticas foram analisadas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas com o compósito NTC/feltro de carbono preso a um fio de ouro em uma célula padrão de três eletrodos, usando eletrodo de platina como contra eletrodo e de hidrogênio como referencia. A capacidade do eletrodo foi avaliada principalmente por voltametria cíclica, entretanto outras técnicas [por exemplo: cronopotenciometria e espectroscopia de impedância] também foram usados. Os resultados obtidos com a voltametria cíclica indicaram que altas capacitâncias foram obtidas com

compósitos NTC/feltro de carbono no qual o NTC é do tipo “*cup-stacked*”, no qual a massa de NTC corresponde a 41% da massa total do eletrodo. A densidade de corrente de carga desse capacitor está acima de  $7 \text{ A.g}^{-1}$  [em relação à massa total do compósito] com capacitância de  $14 \text{ F.g}^{-1}$ . Quando os NTC no compósito são do tipo NTCPM os mesmos mostram apenas um décimo da capacitância, e correntes de carga menores do que  $1 \text{ A.g}^{-1}$ .

O compósito mostrou também posteriormente a publicação do referido artigo, potencial como matriz para eletrodos de baterias de íons de lítio. Como pode ser observado no resumo a seguir, devido a sua geometria tridimensional que permite que uma grande quantidade de material ativo fique exposta, sendo possível a incorporação de nanopartículas de materiais eletroativos catódicos ou anódicos. O uso do compósito NTC/feltro de carbono além de permitir a melhor exposição do material ativo pode tornar os dispositivos mais leves, livres de folhas metálicas de cobre ou alumínio e facilitar os processos de reciclagem do material. Ainda, verificamos que as nanopartículas dos materiais catódicos ou anódicos [por exemplo,  $\text{LiCoO}_2$  e grafite, respectivamente] se aderem preferencialmente a superfície da fibra do feltro de carbono que está efetivamente recoberta com NTC.



11<sup>th</sup> International Conference  
on Advanced Materials  
Rio de Janeiro, Brazil  
September 20 - 25

ICAM 2009

### **Carbon Nanotube/felt composite as matrix for electrodes of lithium ion batteries**

E. Y. Matsubara and J. M. Rosolen

Os eletrodos tradicionalmente usados em baterias de íons de lítio são preparados usando “*binders*” poliméricos e grades ou folhas metálicas. Devido ao sucesso comercial desses eletrodos em baterias de íons de lítio a reciclagem das mesmas não é um procedimento fácil. Ainda, este tipo de eletrodo requer uma grande área geométrica para expor uma grande quantidade de material ativo. Portanto, o desenvolvimento de um novo tipo de eletrodo é bem vindo para baterias de íons de lítio. Neste trabalho nós mostramos que o feltro de carbono com boa condutividade eletrônica é uma alternativa para as folhas e grades metálicas usadas em baterias de íons de lítio. O substrato de carbono quando carregado com



nanotubos de carbono se torna um material compósito que permite agir como um suporte para nanomateriais. O material ativo usado para demonstrar a viabilidade do NTC/feltro como suporte para nanomateriais para intercalação de lítio foi o óxido de vanádio [ $V_2O_5$ ]. Este material pode apresentar baixa queda capacitiva e capacidade específica reversível cujo valor depende de sua ordem estrutural e geralmente é maior do que a capacidade teórica do  $LiV_2O_5$  [ $147,38 \text{ mAh.g}^{-1}$ ]. O NTC/feltro de carbono é também um compósito leve e os NTC são ligados as fibras do feltro de carbono, de modo que dificilmente são aspirados ou extraídos do substrato. A caracterização eletroquímica dos eletrodos em forma de discos de 8 mm de diâmetro foi conduzido usando sal de  $LiPF_6$  em concentração 1M em misturas de etileno carbonato e dimetil carbonato. Os voltamogramas cíclicos a  $0,5 \text{ V.s}^{-1}$  mostraram capacidade reversível específica de  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  em corrente de carga e descarga constante de  $95 \text{ mA.g}^{-1}$  entre 4 e 2 V vs  $Li/Li^+$ . A caracterização realizada por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o substrato de carbono foi completamente preenchido pelo pentóxido de vanádio xerogel, produzindo um eletrodo com boa estabilidade mecânica e condutividade elétrica. Portanto, estes resultados mostram que o compósito pode ser efetivamente usados para o desenvolvimento de eletrodos para baterias de íons de lítio sem o uso de folhas metálicas.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Power Sources 162 (2006) 620–628

[www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)

## Carbon nanotube/felt composite electrodes without polymer binders

J. Mauricio Rosolen\*, E.Y. Matsubara, Marcel S. Marchesin,  
Stella M. Lala, L.A. Montoro, S. Tronto

*Departamento de Química-FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto 14040-930, SP, Brazil*

Received 2 June 2006; received in revised form 28 June 2006; accepted 28 June 2006

Available online 14 August 2006

### Abstract

In this work we have investigated the suitability of composite electrodes consisting of cup-stacked and bamboo-like carbon nanotubes (CNT) synthesized directly onto a carbon felt for both lithium storage and double-layer capacitance applications. The CNT/felt composite electrode was prepared using catalytic chemical vapor decomposition on the carbon felt. The microstructure of the electrodes was characterized by scanning electron microscopy. Electrochemical characterization of the CNT/felt, either submitted or not to acid treatment for extraction of the catalytic particles used during the CNT growth, was carried out using  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  in mixtures of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and propylene carbonate. The carbon nanotubes loading and the type of CNT, whether open or closed, on the felt were the most significant factors regarding the electrochemical properties of the composite. With respect to the application of the composite to lithium storage, an anomalous behavior in the reversible specific capacity as a function of the current was detected. The capacity was found to be large at higher current values. The best reversible specific capacity was found for the open-CNT/felt ( $275 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $0.16 \text{ A g}^{-1}$ , and  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $0.82 \text{ A g}^{-1}$ ), on an area of  $0.634 \text{ mm}^2$ . The double-layer capacitance of the CNT decreased with increasing current. In the case of the open-CNT with a CNT loading of  $13.93 \text{ mg}$ , the composite provided  $40.3 \mu\text{F cm}^2$  or about  $12 \text{ F g}^{-1}$  at  $10 \text{ mA}$  of polarization current using  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  in mixtures of ethylene carbonate and dimethyl carbonate. For the closed-CNT with a CNT loading of  $9.3 \text{ mg}$ , the double-layer capacitance was  $30 \text{ F g}^{-1}$  at  $20 \text{ mA}$  in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Carbon nanotubes; Carbon composite; Capacitor; Li-ion battery; Cup-stacked carbon

### 1. Introduction

It is well-known that most of the electrodes used in the preparation of Li-ion batteries and capacitors contain some kind of polymeric binder [1,2]. The binder (e.g. teflon, polyvinylidene fluoride) is often used to allow the preparation of pellets or membrane electrodes, since it aggregates the active and additional materials comprising the electrode. In spite of this role, it also appears as a drawback for the development of these devices. For instance, the presence of a binder in the electrode reduces the effective area of active material that is exposed to the electrolyte, as well as the percolation of the latter. It also often limits the temperature range over which the device can work because of its thermal stability, which is frequently lower than the thermal stability of the active materials such

as carbon or oxides commonly used in capacitors, lithium battery and fuel cells. The electrical resistance of the electrode containing a binder is also higher than that of a binder-free electrode.

In this work, we have investigated binder-free composite electrodes based on cup-stacked and bamboo-like carbon nanotubes and carbon felt. Carbon nanotubes are new materials for the development and potential improvement of fuel cells, lithium ion batteries, and capacitors because of their unique electrical and chemical properties [3,4]. Carbon nanotubes appear to be electronically conductive supports or substrates for catalytic nanoparticles, polymers, oxides, proteins, and many other classes of materials. Cup-stacked and bamboo-like carbon nanotubes are structures that have been less frequently studied for electrochemical applications when compared with MWCNT and SWCNTs. Cup-stacked carbon nanotubes have been proposed as a good alternative for the direct methanol fuel cell, while carbon nanotubes with a bamboo-like structure have been studied for the lithium electrode [5–7].

\* Corresponding author. Tel.: +55 16 3602 3787; fax: +55 16 3602 4838.  
E-mail address: [rosolen@ffclrp.usp.br](mailto:rosolen@ffclrp.usp.br) (J.M. Rosolen).

The CNT/felt electrode can be defined as a three-dimensional web of electronic conductive carbon fiber with excellent mechanical properties, which can be submitted to several chemical treatments such as those used for functionalization, purification, and aggregation of nanoparticles on CNTs. In addition, the CNT/felt is a lightweight electrode with both the thermal stability of felt and CNTs. It also has a low impedance because the felt material is an excellent electron conductor.

## 2. Experimental details

The CNT/felt electrode was obtained by growing CNT via decomposition of methanol on cobalt and manganese metallic particles deposited on a carbon felt, as described in detail in reference [8]. This was accomplished by means of a fixed-bed flow reactor at a temperature of 650 °C, under nitrogen flow, to carry the methanol solvent vapor away. A low area carbon felt was produced from a polyacrylonitrile (PAN) precursor and its electronic conductivity was about 0.96  $\Omega\text{cm}^{-1}$  [9].

Before the CNT growth was performed, the felts were cut in to the shape of a disc with a diameter of 7 mm and a thickness of about 1 mm. The felt mass was determined before catalyst incorporation, and the final mass of the CNT/felt electrode was also measured. The latter electrode consisted of growing CNT mass together with the catalytic particles used in the CNT growth. The CNT mass in the composite was determined using thermogravimetric analyses in  $\text{N}_2$ . Felts containing the catalytic mixture were heated to 650 °C in  $\text{N}_2$ , and the mass change was determined. In this work, the total capacity or total capacitance was obtained using the mass of the felt, CNT, and catalyst (i.e., the total mass of the electrode), while the specific capacity and specific capacitance were calculated using the CNT mass in the CNT/felt composite.

Some electrodes were also submitted to reflux with concentrated HCl under magnetic stirring for 6 h at 50 °C, and then dried under vacuum at 100 °C. This procedure was applied to remove the catalytic particles in the CNT/felt as detected by electron dispersive spectroscopy.

Electrochemical characterization was performed in a button cell (8 mm diameter) at room temperature. Metallic lithium was used as the auxiliary and reference electrodes. The electrolyte was a 1 mol L<sup>-1</sup> solution of LiPF<sub>6</sub> in dimethyl carbonate, DMC; diethyl carbonate, DEC; propylene carbonate, PC (Selectipur-3:1:1, w/w) or dimethyl carbonate; DMC and ethylene carbonate-EC (Selectipur-1:1, w/w). The separators consisted of polypropylene membrane (Celgard-2400). The voltammograms were obtained by using a PAR-364 potentiostat/galvanostat, while the discharge/charge cycles were controlled by a potentiostat/galvanostat, MacPile or PAR-Labview (capacitance measurements). The electrodes were submitted to vacuum at 100 °C before assembly of the cells in a dry-box (MBraun).

Nitrogen adsorption measurements at 77 K were carried out using a Quantachrome NOVA 1200 equipment, after pre-evacuation for 3 h at 150 °C. Scanning electron microscopy was conducted on a JEOL, JSM 6330F instrument (SEM, field emission gun) operating at 25 kV.

## 3. Results and discussion

Fig. 1a shows the optical image of a typical CNT/felt electrode, while Fig. 1b shows SEM images of a typical fiber of a CNT/felt electrode. In the optical image, it is possible to see that the CNT/felt is a three-dimensional web electrode. Sectional cuts of the electrode reveal that CNTs can be found all over the electrodes since chemical impregnation was used to disperse the Mn, Co catalysts. Fig. 1b shows that the surface of each single fiber exhibited a uniform CNT coating. The deposit was cotton-like, and covered all the regions of the exposed felt, thus resembling an outer coating or collar on each fiber. However, the CNT/felts observed by SEM pictures reveal that the quality of the CNT deposit depends on both catalyst (Mn, Co) loading and the reaction parameters such as the methanol flux and the reaction time. In the case of the CNT/felt composites studied in this work, we verified that the samples with a lower CNT mass generally had carbon fibers that did not contain carbon nanotubes, as shown in Fig. 1. For example, for a CNT loading lower than 2 mg, the fiber of the felt contained a CNT deposit that resembled thorns. Thus, the CNT mass mounted on the composite or the CNT loading on the composite is a parameter that can be correlated indirectly with several properties of the CNT/felt. In fact, in our previous study concerning the electron field emission of carbon nanotubes on a carbon felt, the CNT loading was a determining factor for the electronic properties of the CNT/felt, as probed by emission. In this study [10], we concluded that the mass reflected the number of carbon nanotubes on the felt as well as the electronic interactions between them. This means that the CNT loading on the composite must reflect the number of sites for lithium intercalation and/or adsorption of chemical species. In addition, the CNT loading should affect the potential of these sites with respect to the intercalation or adsorption of chemical species, since the electronic properties of one tube was different from those of several connected tubes. The CNT loading also affected the mechanical properties of the composite. The CNT/felt with a lower CNT loading was more flexible and coiled to be easily bent, while the CNT/felt with a higher loading became rigid. These differences occurred because the big cavities that comprised the structure of the felt were filled with the CNTs (see Fig. 1). Thus, it is reasonable to suppose that these spaces in the felt structure are occupied by CNT which should affect the electrical resistance of the composite electrode too. In a study on the CNT/diamond/felt emission, it was verified that the electronic conductivity of the fiber decreased upon CNT growth [8].

Transmission electron microscopy (TEM) pictures, not presented here, showed that a large majority of the CNTs grown on the felt had an average tube diameter of about 15 nm. In previous work on electron emission of CNT/felt prepared under the same conditions we found that the CNTs covering the fiber of the felt consisted mainly of nanostructures of the cup-stacked and bamboo-like types. Fig. 1c shows an electronic transmission picture of the cup-stacked CNT found in the CNT/felt, a fiber with a stacking morphology of truncated conical graphene, large amounts of open edges on the outer surface and empty central channels. For the bamboo-like structure, the stacking may not

622

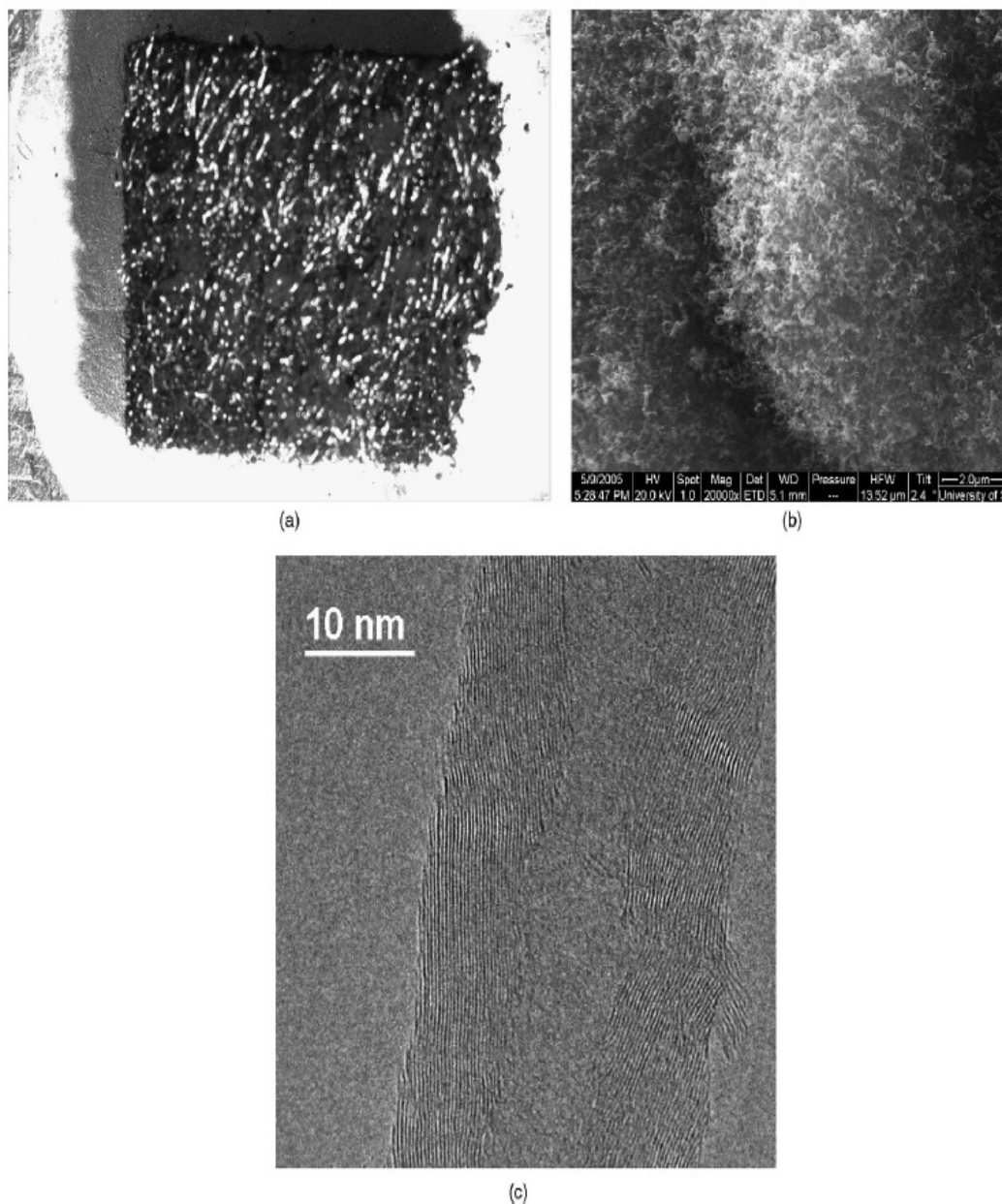
*J.M. Rosolen et al. / Journal of Power Sources 162 (2006) 620–628*

Fig. 1. Picture of a typical CNT/felt electrode (a), SEM picture of the CNT/felt showing the fibers of the CNT/felt electrode in detail (b), and a high resolution transmission electronic microscopy of the carbon nanotube predominantly found in the CNT/felt electrodes (c).

be organized as in the case of the cup-stacked CNTs, and the tubes have nodes in the central channels, while the channel of the cup-stacked CNT is hollow. TEM pictures not shown here revealed that the HCl treatment extracted the catalyst from the tips of the tubes, leaving them open. Thus, we have two kinds of compounds: the closed-CNTs/felt and the open-CNTs/felt or composite that contains CNTs with open tubes.

The specific surface area (SSA) of the CNT/felt was measured using the BET method and it was found that it was controlled by the carbon nanotubes. To obtain an accurate measure of the SSA of the CNT/felt, it was necessary to use several electrodes with different CNT loadings. For a closed-CNT loading of 37.8 mg the SSA is about  $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , while the SSA is about  $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  to 17.3 mg of open-CNTs. In the case of felt the SSA is only

$1.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . From  $\text{N}_2$  adsorption isotherm data it was also possible to see that the felt and the CNT/felt are non-porous composites.

The electrochemical responses of the CNT/felt and the felt alone at a very low potential scan ( $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ ) are shown in Fig. 2. Fig. 2a shows the voltammogram of the felt, while that of the closed-CNT/felt is shown in Fig. 2b–d, and the voltammogram of open-CNT/felt is in Fig. 2c.

All the voltammograms in Fig. 2 display an imbalance between the cathodic and anodic charges that vanish or decrease in the second cycle. They also have cathodic peaks in the first scan that disappear or are drastically modified in successive cyclic potential sweeps. The felt voltammogram (Fig. 2a) displays only one anodic process, and it shows that there is no anodic electrolyte decomposition, thus confirming the quality of

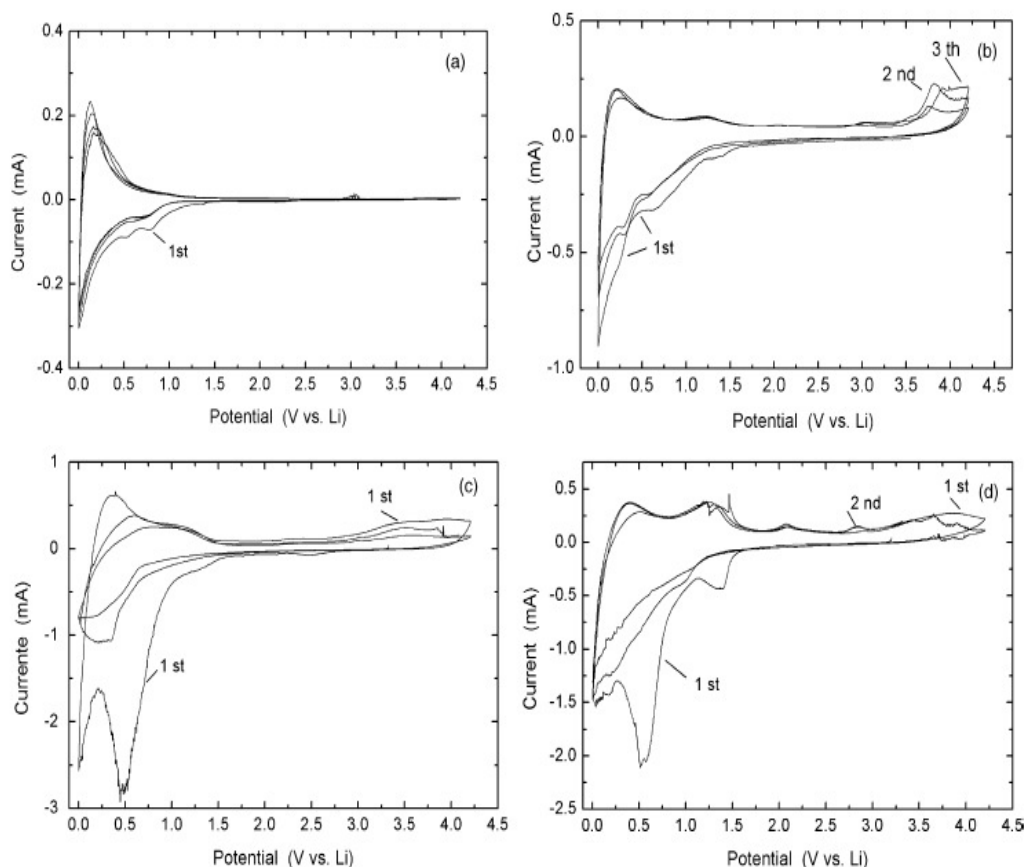


Fig. 2. Voltammograms collected at low scan rate ( $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ ) for the felt (a), the closed-CNT/felt (b), the open-CNT/felt (c) in EC/DMC, and for the closed-CNT/felt in PC/DEC/DMC (d). The CNT mass growth on the felt is 1.07 mg in (b), 9.43 mg in (c), and 11.3 mg in (d).

the electrolyte used in this study. The CNT/felt contains several anodic peaks and a capacitive current appears after the second anodic peak. In addition, other anodic peaks are observed for the CNT/felts over 1.5 V.

The behavior in the voltammograms shown in Fig. 2 can be partially rationalized if one takes into account the hundreds of studies on lithium intercalation in carbonaceous electrodes and nanotubes [1,11–14]. Lithium insertion in open-CNTs could also occur inside the tube channels, in the wall of defective MWCNTs, in the layer of CNTs, and eventually in micropores resulting from the agglomeration of SWCNTs, and MWCNTs ropes or beams.  $\text{Li/Li}^+$  is also preferably located near the carbon nanotube side walls, instead of being in the center of the tube. Some of these sites can allow the co-intercalation of solvent molecules too.

In the case of our CNT/felt, the nanotubes were grown by using chemical vapor decomposition. In this method, it is well known that the tubes are fixed perpendicularly to the surface of the substrate in a way that the pore size distribution is expected to be lower than in the case of randomly agglomerated tubes (for example, powder samples), as confirmed by the  $\text{N}_2$  adsorption isotherm analyses. This means that lithium intercalation into the closed-CNT/felt is expected to take place in the walls of the cup-stacked or bamboo structures: on the surface and inside the

walls. The walls of such structures, mainly in the case of cup-stacked CNTs, are formed by graphene interlayers (see Fig. 1). Lithium insertion into these planes has been detected in bamboo structures [7]. Lithium insertion in open-CNTs could also occur inside the tube channels. The fibers of the felt can also undergo lithium intercalation because their surfaces are not completely closed; i.e., they are permeable to lithium insertion [9].

The cathodic peaks or shoulders observed at potentials above 250 mV for all the voltammograms can be interpreted on the basis of electrolyte decomposition. Peaks associated with cathodic electrolyte decomposition disappear when the solid electrolyte interphase (SEI) is completely formed [15]. In the case of the CNT/felt, the cathodic peak or shoulder at about 1.3 V is due to electrolyte decomposition, and so are the other cathodic peaks at about 0.8 and 0.5 V. This occurs because these peaks tend to disappear with increasing electrode cathodic/anodic charge ratio, thus reflecting SEI formation. The felt also exhibited a structure suitable for lithium insertion, but is quite different from that of CNT and has an SSE of only  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , which presents two small shoulders at 0.5 and 0.8 V. Similar peaks have also been observed in the voltammograms of MWCNTs, and they have been correctly associated with electrolyte decomposition [16]. The effect of the electrolyte on the SEI can be verified when we compare Fig. 2b

624

*J. M. Rosolen et al. / Journal of Power Sources 162 (2006) 620–628*

and d. The use of the PC/DEC/DMC solvent increases the magnitude of the peaks associated with electrolyte decomposition. SEI formation also explains the behavior of the cathodic/anodic charge ratio in the cycles. In general, the larger the specific surface area of the carbon electrode, the larger the imbalance between the cathodic/anodic charges measured during the first discharge/charge cycle. The ratio between the anodic and cathodic charges in the first cycle was calculated for the voltammograms depicted in Fig. 2. This ratio is 63% in Fig. 2a (felt), 61% in Fig. 2b (closed-CNT/felt), 46% in Fig. 2c (open-CNT/felt) in EC/DMC, and 50% in Fig. 2d (closed-CNT/felt) in PC/DEC/DMC. Both the felt electrode (Fig. 2a), which has an SSA of only  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , and the CNT/felt with a lower CNT content (Fig. 2b), where each fiber of the felt is partially covered with CNTs and contains nanoparticles of metallic catalyst not used during CNT growth, leading to a smaller imbalance between the charges; in other words, the anodic/cathodic charge ratio in the first cycle is large. For the other composites (Fig. 2c and d), which contain a larger amount of open or closed CNT and thus each fiber of the felt should be completely filled with CNTs, the anodic/cathodic charge ratio decreased. This is probably because the presence of a larger amount of CNTs on the CNT/felt increased the felt SSA. The opening of the tube tips can also contribute to the increased SSA of the composite, since defects in CNTs are good adsorption sites. Summing up, the cathodic/anodic charge ratio for the CNT/felt is influenced by the amount and type of the CNT grown on the felt.

The cathodic peaks at potentials ranging from 0 to 0.5 V, as well as the small shoulder at about 0.25 V (not visible in Fig. 2c), are associated with lithium intercalation. In the anodic scan, it is possible to observe that the CNT/felt voltammograms also contain two peaks at about 0.25, 1.1 V (Fig. 2b and c) and 1.27 V (Fig. 2d). These peaks are always observed for several cycles. Therefore, these peaks are really due to lithium intercalation in the CNT/felt electrode. These two sites could be associated with the fact that we have a mixture of two kinds of carbon nanotubes, the cup-stacked structure and bamboo; that is, there are sites with different potentials for lithium insertion in the cup-stacked and in the bamboo structures.

In an anodic scan above 0.25 V, the CNT/felt electrodes exhibit a capacitive current and an anodic process occurs in the 3.25–4.25 V range. In Fig. 2d, there are other small anodic peaks at 2.07 and 2.84 V as well. In Fig. 2c and d, we also have an anodic and broad peak that can be detected for several cycles. In Fig. 2b, where we have closed-CNT this anodic process increases during the first cycles and is also stabilized thereafter.

We believe that these anodic peaks are probably due to a pseudo-capacitive process involving lithium extraction. Because the profile of the last peak changes with electrolyte and new peaks appear in Fig. 2d, we believe that some kind of adsorption may be affecting these Faradaic process. Anodic electrolyte decomposition is not possible since the anodic current is null in this same potential range in the case of the felt (Fig. 2a).

Our results suggest that the magnitude of these peaks and the voltammograms profiles depend on the loading and on whether the tips of the CNTs on the electrodes are open or closed. Fig. 2a

and b show that the loading of CNTs plays a significant role in the electrochemical behavior of the electrode.

The influence of the CNT loading is also clear when we compare the peaks in Fig. 2c and d, which are associated with lithium intercalation at potentials below 1.5 V. Below this value, the solvent should not have any importance in this process. The cathodic peak and the two anodic peaks are more intense for the composite with a larger CNT loading and remains in the same position. On the other hand, the influence of the CNT, whether closed or open can also be seen in these peaks. The peak at about 0 mV in Fig. 2c is more intense than that in Fig. 2d, and the second anodic peak occurs at a lower potential than that in Fig. 2d.

The voltammograms undoubtedly show that this electrode can be used for lithium intercalation and as a capacitor, depending on the applied potential range. Our results show that several changes occur in the electrochemical response of the CNT/felt in lithium electrolytes depending on the loading and type of CNTs (open or closed tips).

Fig. 3 shows the behavior of the felt and the CNT/felt in EC/DMC at a higher scan rate, in the range where the double-layer charge/discharge occurs predominantly. These curves follow the relation  $i = AC_d v$ , where  $i$  is the current,  $A$  the area of the electrode, and  $v$  is the scan rate. The felt double-layer capacitance ( $C_d$ ) (Fig. 3a) is much lower than the CNT/felt capacitance (Fig. 3b and c). The magnitude of the current in Fig. 3 again reflects the fact that the CNT loading and type play an important role in the electrochemical properties of the composite, as previously suggested by the voltammograms. For example, the capacitive current taken at 2.6 V for Fig. 3c (open-CNT with 13.93 mg of CNT), for example, is about five times larger than that in Fig. 3b (closed-CNT with 2.11 mg of CNTs), which is much larger than that of the felt alone (Fig. 3a).

Fig. 4 shows the  $C_d$  values (taken after several cycles) of the same electrodes used in Fig. 3b and c in EC/DMC, obtained under galvanostatic conditions as a function of the current. The double-layer capacitance was determined so that  $C_d$  is equal to the product of the applied current by the polarization time and the voltage variation of during the charge/discharge of the capacitor free of ohmic drop.

The specific  $C_d$  curve versus the current of the closed-CNT/felt is taller for the open-carbon nanotubes in spite of the lower mass of CNT in the open-CNT/felt composite. However, if we calculate the capacitance taking the total mass of the composite into account the curve of the closed-CNT/felt is shifted below  $9.74 \text{ F g}^{-1}$ , while for the open-CNT/felt the curve is shifted to  $4.39 \text{ F g}^{-1}$ . The total capacitance of the open-CNT/felt electrode is thus larger than that of the closed-CNT/felt at all currents applied. This effect shows that felt substrate contributes to the electrode capacitance, besides giving evidence of a small BET area. Voltammetry of the felt (Fig. 2a) showed that it is not a totally inactive substrate for lithium intercalation and/or adsorption. Again, the electrochemical properties of the CNT/felt composite depend predominantly on CNT loading and type. For the closed-CNT/felt composite, the catalyst particle (Mn, Co) could contribute for the capacitance, which also explains the differences between the total and spe-

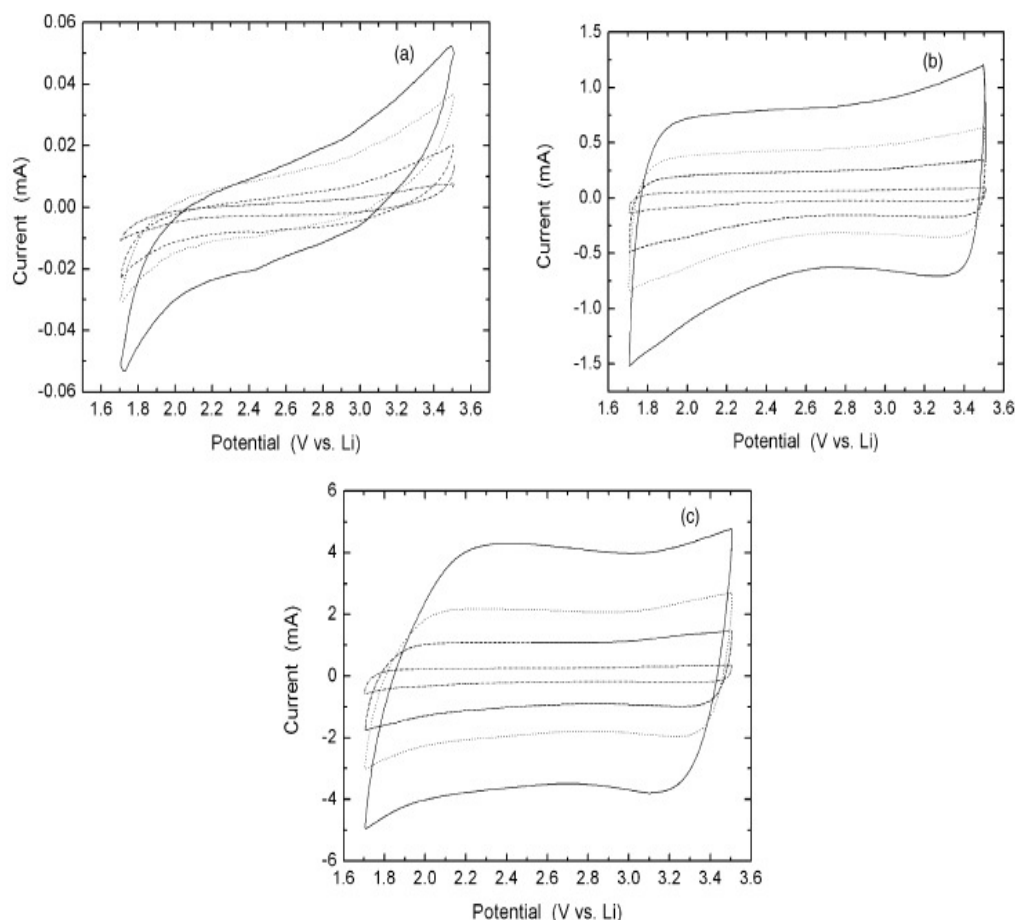


Fig. 3. Voltammograms collected at high scan-rate (20, 10, 5, 1 mV s<sup>-1</sup>) for the felt (a), the closed-CNT/felt (b), the open-CNT/felt (c). The CNT mass is 2.11 mg in (b) and 13.93 mg in (c).

sific capacity. The mass of catalyst is not used in the specific capacity.

Fig. 4 suggests that the amount of CNT can also have other effects on the CNT/felt composite. Reduction of  $C_d$  with increas-

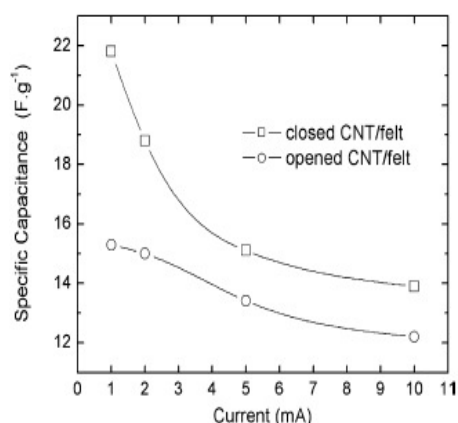


Fig. 4. Specific double-layer capacitance of the open-CNT/felt and closed-CNT/felt used in Fig. 3 as a function of the load current between 1.5 and 3.7 V vs. lithium reference. The capacitance were taken in the 20 cycle for each current.

ing current is smaller for the open-CNT/felt than for the closed-CNT/felt. This occurs because the open-CNT/felt composite contains many more CNTs, which should probably imply in a cell with lower electrical resistance. As discussed before, the presence of CNTs is expected to lead to decreased fiber resistance [8]. However, the fact that the cavity and holes of the felt are filled with CNTs should be another important effect on the electrode total resistance. Emission studies in the CNT/felt have shown that the electronic properties of CNT/felt depend on CNT loading [10]. The loading of open-carbon nanotubes is larger than that of closed-carbon nanotubes. We believe that the variations in  $C_d$  with current observed in Fig. 4 should thus be associated with the CNT loading.

Because many studies provide the capacity as  $Fcm^2$ , we have estimated the  $C_d$  of the CNT/felt in  $Fcm^2$  using the BET area. If we use the SSA obtained for 24.4 mg of open-CNT on the felt, the total  $C_d$  of open-CNTs shown in Fig. 4b, which contain lower CNT mass, is about  $40.3 \mu Fcm^2$  in 10 mA. Calculating the electrochemical area of the CNT/felt is not an easy task. However, if we consider the fact that the composite does not use a binder, and therefore, for all CNTs must be in contact with the electrolyte, the BET area should be a good approximation to carrying out this estimative. In electrodes prepared with a binder

626

J.M. Rosolen et al. / Journal of Power Sources 162 (2006) 620–628

this is a problem because the contact between active material and polymer binder reduces this area.

The  $C_d$  obtained for the CNT/felt thus appears to be very interesting from the technological point of view. The  $C_d$  values obtained for the CNT/felt composite, as well as the current density (about  $4.7\text{--}0.47\text{ A g}^{-1}$  for the open-CNT and  $0.7\text{--}0.07\text{ A g}^{-1}$  for the closed-CNT) support this affirmation. Furthermore, we have carried out studies about the CNT/felt double-layer capacitance in  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , to compare them with other carbon materials. A closed-CNT/felt with CNT loading of  $9.3\text{ mg}$  provides about  $30\text{ F g}^{-1}$  at  $20\text{ mA}$ . Carbon black, active carbon, and graphite clothes in aqueous electrolyte with surface area larger than that of this closed-CNT/felt have lower double-layer capacitance than this closed-CNT/felt [2]. The  $C_d$  of the CNT/felt lies in the range of  $C_d$  reported for MWCNTs electrodes prepared with polymer binders and submitted to lower current density (i.e.  $\text{mA g}^{-1}$ ) [17–21].

Fig. 5 shows the capacitance behavior of a capacitor assembled with two similar closed-CNT/felt electrodes in EC/DMC under galvanostatic conditions. The voltage range and the applied current were chosen aiming at having charge/discharge of the electric double-layer only (linear variation of potential with time). The potential limits correspond to the potential difference between two electrodes with respect to a lithium potential (reference electrode). The potential of two electrodes were registered during the polarizations and the differences between them were used to discuss the capacitor response. For the capacitor working from 0 to 2.5 and 0 to 3.0 V, the linear regime was possible when a  $5\text{ mA}$  constant charge/discharge current was used, due to the anodic electrolyte decomposition and lithium insertion. The open-circuit potential of the CNT/felt is about  $3.1\text{ V}$  versus lithium. At  $\Delta E \leq 2.0\text{ V}$ , the best capacitance taken in the 20 cycle is obtained at lower current ( $11.5\text{ F g}^{-1}$  in  $0.09\text{ A g}^{-1}$ ), and at  $\Delta E = 2$  and  $3\text{ V}$ , the capacitance values are also good, ( $10.6\text{ F g}^{-1}$  in  $0.44\text{ A g}^{-1}$ ), indicating that the CNT/felt has potential application in the

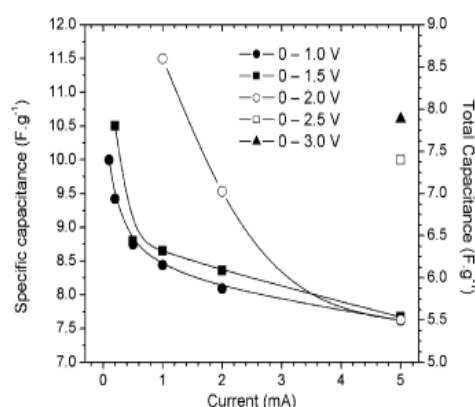


Fig. 5. Specific and total double-layer capacitance of a capacitor prepared with two closed-CNT/felt electrodes as a function of the load current and voltage window. The capacitance were taken in the 20 cycle for each current.

development of capacitors completely free of binders. When we stopped the characterization in the 300 cycle at  $1\text{ mA}$ , the capacitance of this capacitor was identical to shown in Fig. 5.

The behavior of the CNT/felt for energy storage was analyzed on the basis of lithium intercalation. Fig. 6A shows the first discharge/charge of the open-CNT/felt and its specific capacity for charge/discharge cycles using  $5\text{ mA}$  as the load current in EC/DMC. After the 10th cycle, the reversible specific capacity was found to remain stable over 50 cycles when the electrode current was changed to a lower value (Fig. 6B).

During the first cycle (Fig. 6A), the irreversible specific capacity associated with SEI formation was  $153\text{ mAh g}^{-1}$ . After the first cycle, the specific capacity for cathodic and anodic polarization became similar and then stabilized at about  $125\text{ mAh g}^{-1}$  in successive cycles. It is worth noting that, in Fig. 6A, the composite seems to have an additional capacity in anodic polarization between 1.5 and  $4.0\text{ V}$  versus lithium. This confirms

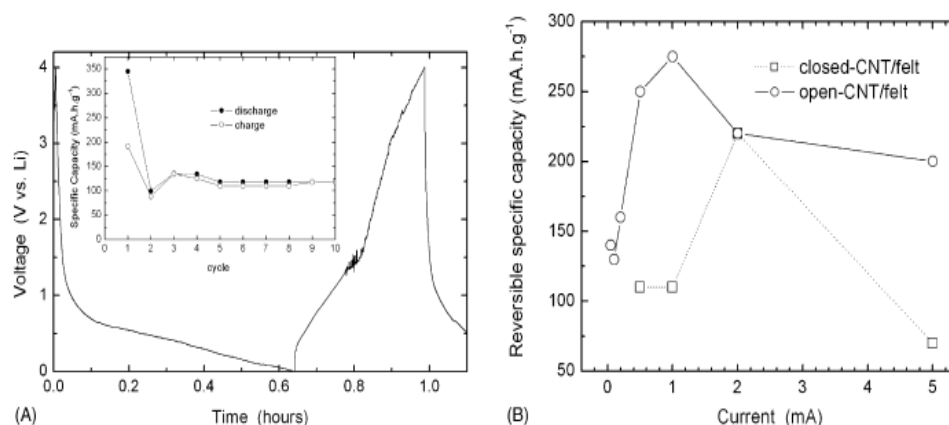


Fig. 6. First discharge/charge of the open-CNT/felt electrode at  $5\text{ mA}$  and its specific capacity (inner picture) as a function of the number of discharge/charge cycles (A) and the variation in the reversible total capacity taken in the tenth cycle as a function of the load current (B). All capacities were obtained between  $4\text{ V}$  and  $0.001\text{ mV}$  vs. lithium potential. In the highest discharge/charge rate, the gravimetric current for the composite open-CNT/felt is  $0.4\text{ A g}^{-1}$  (total mass of the electrode) and  $0.8\text{ A g}^{-1}$  (CNT mass), while for the closed-CNT/felt these values are  $0.30$  and  $0.78\text{ A g}^{-1}$ , respectively.



that the additional peaks observed in the voltammograms in this range are due to a Faradaic process.

The capacity behavior as a function of the current applied to the composite is shown in Fig. 6B. This curve was obtained for closed-CNT/felt and open-CNT/felt with similar CNT loadings. The electrodes were initially polarized in 5 mA and the capacity was taken in the in the tenth cycle. Then, the current was decreased. The irreversible capacity was observed in the first cycles only. For the closed-carbon nanotubes, it was found to be  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ , instead of  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  observed for the open-carbon nanotubes.

There is an anomalous effect in the reversible capacity associated with decreasing current in the case of both electrodes (Fig. 6B). The reversible specific capacity increases with decreasing current until a maximum is reached, and it decreases thereafter. An anomalous behavior was also found in closed MWCNT, where the reversible capacity increased with increasing current too [22]. This anomalous effect was associated with the presence of two different for intercalation sites, which suggests that in our case there also are different sites for lithium intercalation, with different kinetics, thus providing different specific reversible capacities depending on the current applied to the electrode. In fact, the maximum specific reversible capacity occurs at different current values. For the open-CNT/felt, the maximum reversible specific capacity occurs at 1 mA, while for closed-CNT/felt it is found at 2 mA. Thus, a better understanding of the mechanism of lithium insertion into the cup-stacked and bamboo-like CNT structures is required. The effect of open tubes in this structure should be investigated.

Finally, it is interesting to analyze the values of specific capacity observed for the CNT/felt composite. In the case of the open-CNT/felt, the reversible specific capacity is able to provide  $275 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $0.16 \text{ A g}^{-1}$  and  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $0.82 \text{ A g}^{-1}$ , but only  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  at  $16.4 \text{ mA g}^{-1}$ . The reversible specific capacities of MWCNT or SWCNTs reported in the literature as  $16.4 \text{ mA g}^{-1}$  at low current are superior to this value. The way MWCNT and SWCNTs tubes are agglomerated in the electrode affects their capacities, because several sites or micropores might be created when the tubes are randomly stacked [23]. These additional sites for the lithium storage may explain why the capacities observed for carbon nanotube electrodes depend on the preparation method. In the case of the CNT/felt, the  $\text{N}_2$  isotherms show the absence of pores, which is reasonable considering the fact that each tube grows vertically on the surface of the felt fiber. The irreversible capacity of the CNT/felt in the first cycle is similar to the best values obtained in literature for other CNTs [21,24]. The irreversible capacity of the lithium ion battery can be overcome with a mass balance between the electrodes. Besides the anomalous effect of the CNT/felt prepared herein and its low reversible specific capacity at low current, its capacity at higher gravimetric density is attractive for lithium ion battery. If we consider the dimension of the CNT/felt electrodes studied in this work (disc with a diameter of 7 mm), they seem to be competitive with respect to the carbon electrodes prepared with binders at higher gravimetric current densities.

#### 4. Conclusions and summary

In this paper we showed the electrochemical performance of CNT/felt electrodes as capacitors and electrodes for lithium intercalation for the first time. The CNTs were grown on a conductive carbon felt by the CVD method, which means that it is possible to obtain electrodes whose area, shape, and thickness are limited essentially by the dimensions of the furnace used during the synthesis. The three-dimensional structure of the felt allows incorporation of higher amounts of CNT than those obtained in the case of other carbon substrates like vitreous carbon and carbon tissue used in energy devices.

High resolution transmission electronic microscopy showed that, in the case of CNT/felt composite prepared from methanol decomposition, the CNTs are of the cup-stacked and bamboo-like types.

The double-layer capacitance values and the specific capacity at high gravimetric current density show that the CNT/felt opens interesting perspectives for the development of flat, cylindrical devices free of polymer binder. The electrochemical performance of the composite was found to depend on all the components present in the composite: CNT (type and loading), felt, catalyst not used in the CNT growth. This means that many improvements in the electrochemical performance obtained by this new approach could be applied since it is an electrode completely free of binder. The influence of the catalyst can be observed when the total composite mass used in the studies shows that the incorporation of nanoparticles is the natural step toward the improvement in the capacitance and specific capacity of the CNT/felt. Changes in felt conductivity are also another way to improve the performance of the composite.

We believe that the interesting performance of the CNT/felt both as a capacitor and battery electrode at higher gravimetric current density is associated with its low electrical resistance, since we only have carbon materials with high electronic conductivity. The CNTs were grown on a carbon fiber, which means that the electrical resistance between the fiber and carbon nanotubes should be lower than on carbon nanotubes and polymer binder, carbon nanotubes, and other non-carbon substrates.

The CNT/felt also exhibits mechanical stability with respect to cutting and to chemical treatments such reflux at high temperature. We see that the electrode can be submitted to several cycles, while remaining intact. This is reasonable since the CNT is connected to the carbon substrate via a chemical bond, and not by a polymer as in the case of binder-containing electrodes. In the latter cases, the electrode mechanical stress provoked by lithium intercalation can result in electrode degradation, thus leading to a fading capacity.

The possibility of exposing the total mass of the CNT mounted on the electrode is another factor that explains its electrochemical performance at higher gravimetric current densities. The CNT/felt is a three-dimensional web of CNTs, and the carbon fiber allows a percolation that cannot be easily obtained in electrodes prepared with a binder.

The thermal stability of the CNT/felt is limited to the carbon stability, which means that it can be used at temperatures higher

than those employed in the case of polymer binders. This means that this composite electrode could be very useful for electrochemical devices of interest for electric vehicles [25–27]. An electrochemical study involving composites based on the growth of single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes and oxide nanoparticles on felt are underway in our group and will be published elsewhere.

#### Acknowledgements

This work is supported by FAPESP (04/07085-2), CNPq. The authors would like to thank LME/LNLS for technical support during the electron microscopy work.

#### References

- [1] G. Pistoia, *Lithium Batteries*, 1st ed., Elsevier, New York, 1994, pp. 1–483.
- [2] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, 1st ed., Kluwer Academic, New York, 1999, pp. 1–698.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, 1st ed., Academic Press, New York, 1996, pp. 1–965.
- [4] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, 1st ed., CRC Press, New York, 1997, pp. 1–304.
- [5] I.R. de Moraes, W.J. da Silva, S. Tronto, J.M. Rosolen, *J. Power Sources*, in press.
- [6] C. Kim, Y.J. Kim, Y.A. Kim, T. Yanagisawa, K.Ch. Park, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5903–5906.
- [7] D.Y. Zhong, G.Y. Zhang, S. Liu, E.G. Wang, Q. Wang, H. Li, X.J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3105.
- [8] J.M. Rosolen, S. Tronto, M.S. Marchesin, E.C. Almeida, N.G. Ferreira, C.H.P. Poá, S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 88 (8) (2006) 083116–083116(3).
- [9] E.C. Almeida, N.G. Ferreira, J.M. Rosolen, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 1673–1677.
- [10] J.M. Rosolen, C.H.P. Poá, S. Tronto, M.S. Marchesin, S. Ravi, P. Silva, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 151–155.
- [11] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 40 (2002) 1775–1787.
- [12] Z.H. Yang, H.Q. Wu, *Solid State Ionics* 143 (2001) 173–180.
- [13] G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon, *Chem. Phys. Lett.* 312 (1999) 14–18.
- [14] A. Udomvach, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 161–166.
- [15] G.E. Blomgren, *J. Power Sources* 81/82 (1999) 112–118.
- [16] H.-C. Shin, M. Liu, B. Sadanadan, A.M. Rao, *J. Power Sources* 112 (2002) 216–221.
- [17] M. Endo, Y.J. Kim, T. Chino, O. Shinya, Y. Matsuzawa, H. Suezaki, et al., *Appl. Phys. A* 82 (2006) 559–565.
- [18] Y.T. Kim, T. Mitani, *J. Power Sources*, in press.
- [19] S. Shiraishi, M. Kbe, T. Yokoyama, H. Kurihara, N. Patel, A. Oya, et al., *Appl. Phys. A* 82 (2006) 585–591.
- [20] Z. Yang, Y. Feng, Z. Li, S. Sang, Y. Zhou, L. Zeng, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 340–347.
- [21] J.Y. Eom, D.Y. Kim, H. Kwon, *J. Power Sources*, in press.
- [22] Q. Wang, L. Ku, L. Chen, X. Huang, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1333–A1337.
- [23] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Carbon*, in press.
- [24] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon* 37 (1999) 61–69.
- [25] P. Thounthong, S. Rael, B. Davat, *J. Power Sources* 153 (1) (2006) 145–150.
- [26] C. Ashtiani, R. Wright, G. Hunt, *J. Power Sources* 154 (2) (2006) 561–566.
- [27] D. Aurbach, *J. Power Sources* 146 (1/2) (2005) 71–78.

***“Lithium insertion in carbon nanotubes: Experiment and Theory”***  
**Vibrational Spectroscopy - 2007**

Os NTCPS possuem habilidade em doar ou aceitar elétrons na presença de dopantes. Metais alcalinos dopantes influenciam a mudança do nível de Fermi e o aumento de condutividade dos NTCPS. A inserção de lítio é facilitada em comparação a outros metais alcalinos mais pesados, intercalando intersistialmente nos feixes, nas paredes [através de defeitos topológicos] ou ainda dentro dos tubos. O possível uso de NTC em baterias de íons de lítio depende principalmente do custo e da diminuição da capacidade irreversível, em níveis compatíveis com a observada na grafite [por exemplo, 5 a 15% da capacidade reversível de grafite intercalada,  $\text{LiC}_6$ ].

NTCPS preparados pelo método de descarga por arco foram estudados para a incorporação de lítio usando técnica de espalhamento Raman. O objetivo foi intercalar lítio de forma estável em NTCPS, durante o crescimento em reator de descarga por arco. Mostrou-se que a intercalação de lítio modifica as propriedades eletrônicas dos NTCPS.



Available online at www.sciencedirect.com



Vibrational Spectroscopy 45 (2007) 103–107

VIBRATIONAL  
SPECTROSCOPY

www.elsevier.com/locate/vibspec

## Li-insertion into carbon nanotubes: Experiment and theory

S. Guerini<sup>a</sup>, V. Lemos<sup>b,\*</sup>, J. Mendes Filho<sup>b</sup>, L.A. Montoro<sup>c</sup>, E.Y. Matsubara<sup>c</sup>, J.M. Rosolen<sup>c</sup><sup>a</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65080-580 São Luis, MA, Brazil<sup>b</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-670 Fortaleza, Ceará, Brazil<sup>c</sup>Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

Received 29 March 2007; received in revised form 18 May 2007; accepted 26 May 2007

Available online 6 June 2007

## Abstract

Lithium-insertion during the arc discharge growth process is investigated by using resonance Raman spectroscopy combined with *ab initio* calculations. The measurements were performed using two pairs of single-wall carbon nanotubes, one of the members being prepared employing a lithium-contained catalyst and the other its lacking lithium counterpart. The lowest wave number lines were observed as selective resonances for the first pair for which a line occurs at  $142.3\text{ cm}^{-1}$  from the Li-catalyst prepared sample and at  $162.2\text{ cm}^{-1}$  for the non-lithium case. The remaining lines are seen in both samples. For the second pair the first two lower-lying lines are selectively seen for the non-lithium sample while for the lithium-contained catalyst case the two highest wave number lines are selectively observed. These different resonance conditions lead us to perform electronic property calculations. The results show that this effect can be tracked to the charge transfer occurring from lithium atoms inserted into the bundles. Calculation shows that the transfer is limited to a Li-insertion rate of  $\text{Li}_4\text{C}_{68}$ .

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbon nanotubes; *Ab initio* calculations; Charge transfer effects; Structural properties of carbon nanotubes; Electronic properties of carbon nanotubes

## 1. Introduction

The research field of rechargeable lithium batteries has boomed in recent years due to the increased demand from the portable market. The nanoscience engineering speculates on the replacement of microcrystalline graphite, currently used as anode, with particles with dimensions in the nanoscale domain [1,2]. Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) come as a viable option due to the ability of these nanostructures to accept or donate electrons in the presence of dopants. Alkali metal dopants leads to a shift of the Fermi level [3–6], and to a conductivity enhancement of the SWNT [7–10]. Lithium-insertion is facilitated in respect to heavier alkali metals intercalating interstitially into the bundle [11], onto the walls through suitable topological defects [12], or even inside the tubes [13,14]. Once inside, the lithium ions are not diffusion limited for reasonable tube sizes [12]. The possible use of carbon nanotubes in Li-ion batteries based in cathodic materials

as  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  depends mainly on its costs and the decrease of its irreversible capacity to attain values compatible with those observed for graphite (e.g. 5–15% of the reversible capacity of intercalated graphite at saturation,  $\text{LiC}_6$ ). The lithium storage capacity of SWNTs was predicted to be substantially higher than that of the intercalated graphite [15], with insertion rates attaining up to  $\text{LiC}_3$  when the tubes are etched to short segments [16]. Recent experimental data obtained using several spectroscopic techniques indicate that lithium diffuse into the bundles donating charge to the tubes up to a certain amount when the process saturates [17,18], the maximum-ionized Li concentration corresponding to a sample concentration of  $\text{Li}_{0.06}\text{C}$  [18]. After saturation the excess of Li is believed to accumulate as metallic clusters which do not participate in the doping process [17]. These aspects are of fundamental importance to better understand the Li diffusion in the bundles and improve anode performance in Li-ion batteries. The investigation of lithium doping mechanisms in carbon nanotubes is also relevant for the development of electron field emission devices [19–23]. Lithium-doped carbon nanotubes emit electrons in a lower electric field than pristine tubes since lithium doping shifts the Fermi level into the conduction band.

\* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 9925; fax: +55 85 3366 9450.  
E-mail address: volia@fisica.ufc.br (V. Lemos).

Here, we investigate lithium-insertion during the arc discharge growth process. The study is based in a detailed analysis of Raman spectra and comparison with calculations. Two pairs of samples were selected for the measurements one prepared employing a catalyst without lithium and the other with a similar lithium-contained catalyst. The analysis of the radial breathing modes (RBMs) was performed with the help of Kataura-type plots [24,25]. It was found that most of the RBM lines were from  $E_{33}$  resonances of semiconducting tubes. However, the lowest wave number lying peak brought into resonance differ from one sample to the other of the first pair. The coming into and out of resonance was also observed for a second pair of SWNTs differing by the use of lithium in the catalyst. The differences in spectra of each pair indicate different resonance conditions, most probably due to Li-insertion. Calculations show that this effect can be tracked to the charge transfer occurring from lithium atoms to the bundles. Moreover, our results show that the shift of the Fermi level is limited to a level corresponding to the sample concentration of about  $\text{Li}_6\text{C}_{68}$ .

## 2. Method of calculation

First principles calculations based on the density functional theory are employed to the study of the zigzag (17,0) single-wall carbon nanotubes with lithium-insertion. The SIESTA code [26], was employed to perform fully self-consistent calculation solving the Kohn–Sham equations. The Kohn–Sham orbitals are expanded using linear combinations of pseudo-atomic orbitals as proposed by Sankey and Niklewski [27]. For the exchange and correlation term, the generalized gradient approximation (GGA) was used as described by Perdew et al [28]. Core electrons are replaced by non-local, norm conserving Troullier and Martins pseudopotential [29]. Valence electrons are described within a linear combination of atomic orbitals (LCAO) and a double-zeta basis set with a polarization function. A cutoff of 150 Ry for the grid integration was utilized to represent the charge density. Twenty-seven Monkhorst and Pack  $k$ -points for the Brillouin zone integration along the tube axis were considered. The relaxed atomic configurations of the tubes were obtained by a minimization of the total energy using the Hellman and Feymann forces including Pulay-like corrections. Structural optimizations were performed in all calculations using the conjugate gradient algorithm up to the point of residual forces attaining a value smaller than  $0.005 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

## 3. Experimental

The single-wall carbon nanotubes were prepared by the arc discharge technique using a home-made apparatus similar to the one used in previous growths [30]. The reactor had vertical electrodes where the cathode could be automatically translated downward during the arc process using a step-motor. The anode was a high purity graphite rod (100 mm length 6 mm diameter) from SGL Carbon Group (R-4550). A 2.0 mm hole approximately 85 mm deep was drilled into one end and filled with the

catalyst mixture. The catalyst Ni/Co (molar proportion 1:1) and the Li-oxide compound  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  were prepared by the carbonate method [31]. Graphite powder (the same of the rods) was also added in the catalyst in a 1:5 weight proportion (graphite:metal). The reactor chamber was adequately degassed and a partial atmosphere of high purity helium (400 Torr) was introduced. The arc was generated between the anode and the graphite cathode with a current of 120 A maintained for approximately 10 min, during the complete consumption of the anode. A 2–3 mm gap between the electrodes was adopted maintaining a fairly constant voltage of 30 V.

The Raman spectra were acquired by using a T64000 Jobin–Yvon triple spectrometer operating in the double subtractive configuration. Detection was through a nitrogen-cooled charged coupled device (CCD). The 514.5 nm (2.41 eV) line of an Ar-ion laser was employed as exciting radiation. The laser beam was focused using a 50 times objective and an OLYMPUS BH-2 microscope to a spot size of about 2  $\mu\text{m}$  diameter. The incident power density was kept at a low value for all runs ( $\sim 1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ ) to prevent heating the sample. All measurements were performed in the backscattering geometry and at room temperature. The spectral resolution imposed by the equipment was  $\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$ . The Raman peaks were positioned using the silicon first-order Raman line as reference.

## 4. Results and discussion

Single-wall carbon nanotubes were prepared using as catalysts one Li-oxide compound and its related lithium-lacking counterpart. The first pair, employed  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  and Ni/Co as catalysts and will be referred to as LCNO/SWNTs and NC/SWNTs, respectively, in this work. For the second pair, the catalysts were NiO/CoO and  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NiO}/\text{CoO}$  and the samples will be labeled as NOCO/SWNTs and LCO/SWNTs, respectively. The investigation includes Raman spectroscopy and *ab initio* calculations. The Raman response depends crucially on the local temperature thus being important to control laser heating effects [32,33]. In order to choose the laser power output we used the tangential modes (G-band) as probe similar to a condition used previously [34]. The power was reduced up to the point of finding a constant G-band frequency. Considering that laser heating effects depend on the sample surface this procedure was applied to all samples measured. The attention was focused in the radial breathing modes region of the spectrum, where the insertion effects are more pronounced. Alkali metal insertion were observed to affect also other regions of the spectrum causing, mainly, shifts on the G- or  $G'$ -band, rather than qualitative modifications as observed here for the RBM spectra [10,11]. The method to test for Li-intercalation consisted in comparing results for tubes obtained with a Li-contained catalyst and its lithium-lacking counterpart. Resonance Raman spectra reveal that the radial breathing modes profile of the samples prepared with the catalyst containing lithium is considerably modified in respect to that prepared with a lithium-lacking catalyst. The RBM spectra for the first pair are shown in Fig. 1 (a). In this figure the upper layer show the RBMs from single-wall carbon nanotubes

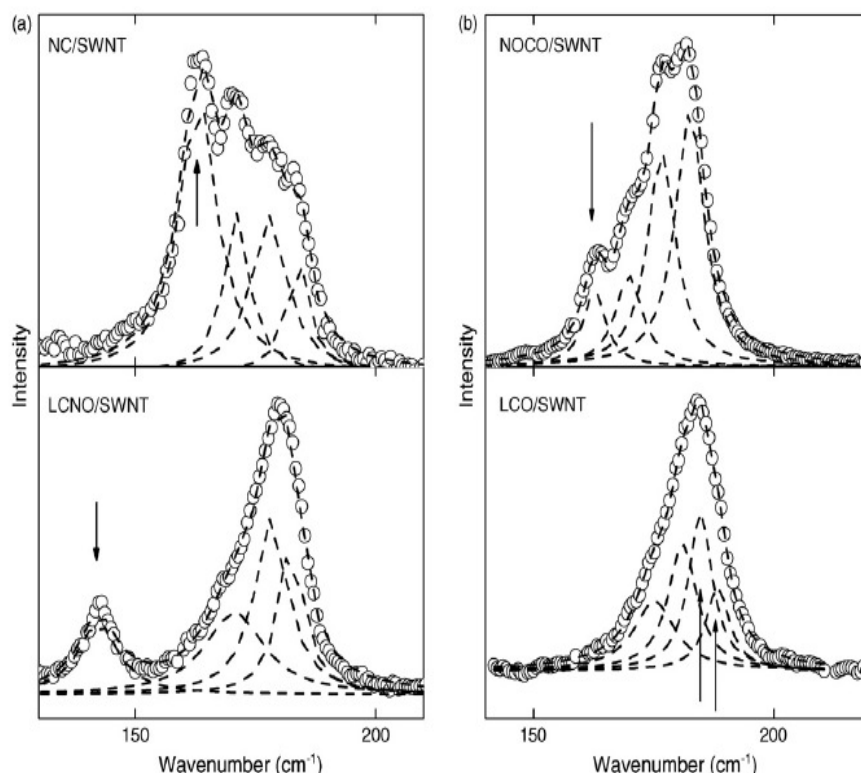


Fig. 1. Raman spectra of single-wall carbon nanotubes prepared with: (a) Ni/Co and  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  catalysts; (b) NiO/CoO and  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NiO/CoO}$  catalysts.

prepared with the non-lithium catalyst. The strongest line in this spectrum, marked with an arrow, is located at  $162.2\text{ cm}^{-1}$  and appears just for this member of the pair. The spectrum was fitted with four Lorentzian lines and the results are listed in Table 1. The table also lists the results of our analysis of these data using Kataura-type plots revised recently [25]. For this sample, all resonances were tentatively identified as  $E_{33}$  van Hove singularities from semiconducting tubes, except for one line (at  $177.2\text{ cm}^{-1}$ ) that was left unidentified because no frequency was found, within experimental errors, in the calculated set employed for comparison [25]. The  $162.2\text{ cm}^{-1}$  line was attributed to a (13,9) nanotube belonging to a family  $2n + m = 35$ , with diameter of 1.50 nm. Next line at  $170.2\text{ cm}^{-1}$ , was considered as due either to a (11,10) tube with diameter 1.42 nm, or to a (15,5) tube with diameter 1.41 nm, from the families  $2n + m = 32$ , and  $2n + m = 35$ , respectively.

The line at  $182.9\text{ cm}^{-1}$  was assumed as a (13,6) tube from the family  $2n + m = 32$ , with diameter 1.32 nm. Fig. 1(a), lower panel, represents the RBMs of the nanotubes obtained when the  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  catalyst is employed. The spectrum was fitted with four Lorentzian lines, peaking at 142.3, 170.7, 178.4, and  $182.3\text{ cm}^{-1}$ . The last three bands are the same as those observed for the NC/SWNTs and were assigned accordingly. No attempt was made to assign the lowest lying line at  $142.3\text{ cm}^{-1}$ , due to the fact that data from  $E_{22}$  (metallic) and  $E_{44}$  (semiconductor) resonances overlap in the Kataura-plot around 2.41 eV. As  $E_{22}$  resonances for metallic tubes are not available in the plot selected for use here [25], the best choice is leave the peak unassigned. The  $162.2\text{ cm}^{-1}$  band, the strongest line observed in the spectrum for the non-lithium tube, is not observed for this sample. Therefore, there is one line that is selectively resonant for the sample prepared with

Table 1  
Fitting of RBM lines and comparison with resonance wave numbers obtained from Kataura-type plots, assignments of the tubes, and diameter,  $d$

No.	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{) NC}$	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{) LCNO}$	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{) NOCO}$	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{) LCO}$	$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{) resonance}$	$E\text{ (eV)}$	$(n, m)$	$d\text{ (nm)}$
1		142.3						
2	162.2		162.6		161.0	2.27	(13,9)	1.50
3	170.2	170.7	169.8		168.8	2.41	(11,10)	1.42
					169.0	2.30	(15,5)	1.41
4			176.6	175.1	174.8	2.29	(17,1)	1.37
5	177.2	178.4						
6	182.9	182.3	182.4	180.9	181.8	2.44	(13,6)	1.32
7				184.7	185.5	2.44	(14,4)	1.28
8				188.2	190.1	2.43	(16,0)	1.25

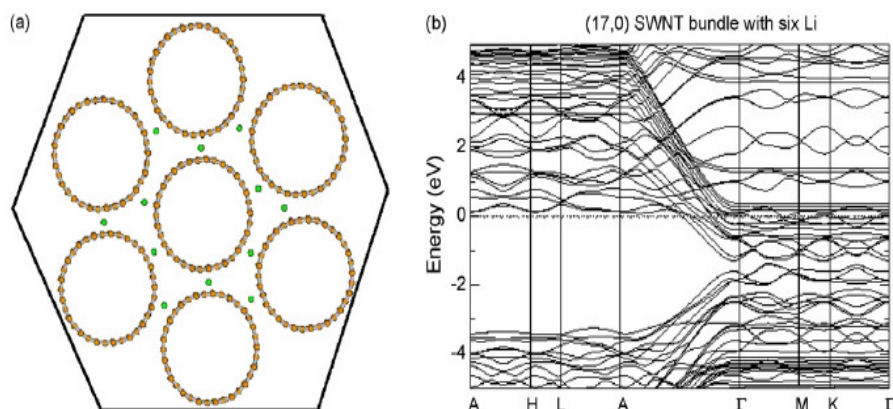


Fig. 2. (a) Relaxed structure; (b) the corresponding electronic band structure for lithium inserted (17,0) bundle corresponding to a  $\text{Li}_6\text{C}_{68}$  concentration.

Li-contained catalyst and another line selectively resonant for the other sample (NC/SWNT). The analysis of the data for the second pair, NCO/SWNTs and LCO/SWNTs (prepared with NiO/CoO and  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NiO/CoO}$  catalysts), reveal a similar effect. In this case, the two lowest wave number lines appear selectively for the sample prepared with the non-lithium catalyst, and the two highest wave number lines appear just for the lithium-contained catalyst nanotubes. The results for this pair are summarized in Table 1. These changes in resonance conditions may arise due to changes in the electronic band structure induced by the presence of lithium in one of the samples. A reasonable explanation is that intercalation of lithium occurs during the growth process using a lithium-contained catalyst. The intercalation produces charge transfer to the tube and changes its electronic properties.

To test this idea, a tube with diameter close to those in the sub-set observed here was chosen, the zigzag (17,0). The bundles of zigzag (17,0) tubes were investigated by using an *ab initio* calculation obtaining the optimized configuration arrangement and electronic properties for high lithium concentrations. The pristine and low rate insertion results are discussed in a recent publication of some of us [11]. The results reveal that Li-insertion modifies the band structure by shifting the Fermi level to a higher density of states region. At the lowest rate of insertion,  $\text{LiC}_{68}$ , the Fermi level is already

shifted into the conduction band at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone. The insertion density varied from one to three Li atoms per tube causing the Fermi level shift to increase almost linearly [11]. An increase of the insertion density to six Li atoms per tube is considered here. The relaxed structure is shown in Fig. 2, where the tubes are distributed uniformly in a triangular lattice. The figure shows also, the corresponding electronic band structure where the Fermi level is at zero. The Fermi level is shown to be shifted by about 1.4 eV related to the pristine nanotube, for which this level was positioned at the middle of the gap at the  $\Gamma$  point. It is generally assumed that this shift is driven by a transfer of valence electrons from the alkali atoms to the carbon anti-bonding  $\pi$ -band. Apart from the Fermi level shift the bands are sizably modified. It was demonstrated that with increasing the Li-insertion the electronic bands around the Fermi level is denser [11]. Fig. 3 (a) shows the evolution of the Fermi level shift with the Li-insertion increase. It is seen in the figure that the Fermi level shifts linearly with lithium-insertion for the lower concentrations. Considering the highest concentration, however, the behavior can no longer be considered linear. The fitting of the data to a second degree polynomial indicates a saturation effect, probably due to saturation of the charge transfer from the alkali metal to the bundle. A similar trend was found for potassium interstitial intercalation on (5,5) armchair bundles with saturation

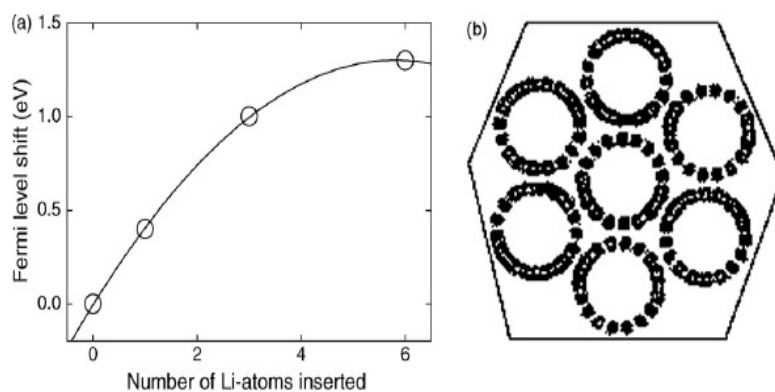


Fig. 3. (a) Graphic of the Fermi level shift as a function of the number of lithium atoms inserted into the interstitial sites in the (17,0) bundle; (b) the charge distribution plot for the insertion rate of  $\text{Li}_6\text{C}_{68}$ .

occurring at the atomic ratio  $K/C \sim 0.15$  [35]. The saturation effect found here is in close agreement with experimental results based on photoemission spectra that reveal a limit to exist for the rate of effective Li-doping of single-wall carbon nanotubes [17,18]. In those works the limit was reported as  $Li_{0.06}C$  when using a commercial mat of purified SWCNTs (bucky paper) with average diameter of 1.2 nm. The reason for such saturation to occur is still a subject under investigation. One argument was put forward as to the lithium in excess, after saturation, to accumulate as metallic cluster which do not transfer charge to the tube [17]. A second explanation evokes the possible transition from a Tomonaga–Luttinger liquid (1D) to a Fermi liquid (3D) [18]. Whichever the cause for saturation may be, the fact remains that there is charge transfer from the alkali metal to the tube up to a limiting rate.

## 5. Conclusions

SWNTs prepared by the arc discharge method were studied using Raman scattering techniques. A pair of nanotubes prepared using as catalysts the metal-oxide compounds Ni/Co and  $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$  was analyzed. Four lines were observed in the radial breathing modes region of each spectrum. Selective resonances were observed in the lowest lying lines differing in the spectra of LCNO/SWNTs and NC/SWNTs. A second pair of samples prepared using the catalysts NiO/CoO and  $Li_2CO_3/NiO/CoO$ , also reveals a similar effect, with selective resonances occurring at lower wave numbers for the first member and at higher wave numbers for the second member of this pair. The different resonance conditions could be attributed to changes in the electronic band structure induced by lithium-insertion into the bundle. An *ab initio* calculation performed for a zigzag (17,0) bundle indicates that charge transfer occurs from the lithium atoms to the bundle, reinforcing this interpretation.

## Acknowledgments

The authors are indebted to Prof. M. Dresselhaus for the kindness of reading this manuscript. They also thank the Spectroscopy and Microscopy Laboratories from Instituto de Geociências at UNICAMP for allowing us to use their Raman scattering equipment and CENAPAD-SP for computational facilities. This work was partly supported by Fundação de apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Fundação

Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## References

- [1] A. Odani, A. Nimberger, B. Markovsky, *J. Power sources* 119 121 (2003) 517.
- [2] R.S. Morris, B.G. Dixon, T. Gennett, *J. Power Sources* 138 (2004) 277.
- [3] X. Liu, T. Pichler, M. Knapfner, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 125403.
- [4] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 4007.
- [5] S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 115418.
- [6] H. Rauf, T. Pichler, M. Knapfner, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 096805.
- [7] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 255.
- [8] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, *Nature* 388 (1997) 257.
- [9] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 153407.
- [10] Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Ueno, S. Yamauchi, R. Saito, T. Kiyotani, *Nano Lett.* 5 (2005) 2465.
- [11] S.B. Fagan, S. Guerini, J. Mendes, *Microelectron. J.* 36 (2005) 499.
- [12] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, *Phys. Rev. Lett.* (2002) 88.
- [13] J. Yang, H.J. Liu, C.T. Chan, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085420.
- [14] H.J. Liu, C.T. Chan, *Solid State Commun.* 125 (2003) 77.
- [15] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1706.
- [16] H. Shimoda, B. Gao, X.P. Tang, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 015502.
- [17] L. Petaccia, A. Goldoni, S. Lizzit, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 144 (2005) 793.
- [18] R. Laricprete, L. Petaccia, S. Lizzit, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 115435.
- [19] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [20] J.M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss, *Carbon* 40 (2002) 1715.
- [21] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* 38 (2000) 169.
- [22] J. Mauricio Rosolen, S. Tronto, M.S. Marchesin, C.H. Patrick Poá, S.R.P. Silva, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 151.
- [23] J. Mauricio Rosolen, S. Tronto, M.S. Marchesin, E.C. Almeida, N.G. Ferreira, C.H. Patrick Po, S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 83116.
- [24] G.G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5703.
- [25] P.T. Araujo, S.K. Doorn, S. Kilina, S. Tretak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M.A. Pimenta, A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 067401.
- [26] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10441.
- [27] O.F. Sankey, D.J. Niklewsky, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3979.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [29] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8861.
- [30] J.G.R. Venegas, C.A. Luengo, J.G. Huber, J.M. Rosolen, *Quim. Nova* 25 (2002) 898.
- [31] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1651.
- [32] N.R. Ravivkar, P. Koblinski, A.M. Rao, *Phys. Rev. B* (2002) 66.
- [33] H.D. Li, K.T. Yue, Z.L. Lian, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2053.
- [34] E.B. Barros, A.G. Souza Filho, V. Lemos, *Carbon* 43 (2005) 2495.
- [35] C. Jo, C. Kim, Y.H. Lee, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 035420.



***“Electrochemical Evidence of Strong Electronic Interaction of Pt-Ru on Carbon Nanotubes with High Density of Defects”***

**Electrochemical and Solid State Letters - 2008**

Este artigo mostra que o nanotubo de carbono do tipo “*cup-stacked*” possui forte interação eletrônica com a liga catalítica Pt-Ru [nanopartículas de aproximadamente 3,5 nm]. A superfície desses NTC é rica em defeitos, interessante para a adsorção de nanopartículas de Pt-Ru, o que resulta em uma boa dispersão e baixa aglomeração de partículas, independentemente da carga de Pt-Ru. Os dados eletroquímicos sugeriram a existência de transferência de carga entre Ru e C que muda a atividade da Pt. A remoção de CO para uma carga catalítica de 10% ocorre em aproximadamente 0,65 V, enquanto para outras composições a remoção ocorre em aproximadamente 0,5 V. A estrutura dos NTC do tipo “*cup-stacked*”, com pontas abertas e corpo com alta densidade de defeitos, possui é mais reativa do que as estruturas dos NTCPM ou NTCPs. A atividade eletrocatalítica de Pt-Ru sobre NTC, na oxidação de metanol diminui na seguinte ordem: 20% Pt–Ru/CNT > 30% Pt–Ru/CNT > 10% Pt–Ru/CNT. Esta variação sugere que existem sítios que interagem com as nanopartículas de Pt-Ru diferentemente da superfície dos tubos. O diâmetro e a densidade de defeitos na superfície dos NTC podem mudar suas propriedades. A superfície dos tubos pode também conter carbono amorfo. O “*cup-stacked*” apresentou bom resultado devido seu caráter hidrofílico e sua interação eletrônica com Pt-Ru, mostrando que este material não é apenas um suporte inerte como o carbono Vulcan.



## Electrochemical Evidence of Strong Electronic Interaction of PtRu on Carbon Nanotubes with High Density of Defects

Inês Rabelo de Moraes, Elaine Yoshiko Matsubara, and José Maurício Rosolen<sup>z</sup>

*Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo, 14040-901, Brazil*

We show that carbon nanotubes (CNTs) with high density of defects can present a strong electronic interaction with nanoparticles of Pt-Ru with average particle size of  $3.5 \pm 0.8$  nm. Depending on the Pt-Ru loading on the CNTs, CO and methanol oxidation reactions suggest there is a charge transfer between Pt-Ru that in turn provokes a decrease in the electronic interaction taking place between Ru and Pt in the PtRu alloy. The CO stripping potentials were observed at about 0.65 and 0.5 V for Pt-Ru/CNT electrodes with Pt-Ru loadings of 10 and 20, and 30 wt %, respectively.

© 2008 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.2990222] All rights reserved.

Manuscript submitted March 31, 2008; revised manuscript received June 18, 2008. Published October 2, 2008.

Multiwalled and single-walled carbon nanotubes (CNTs) are very interesting candidates for the development of fuel cells.<sup>1,6</sup> Their morphology appears to promote good catalyst dispersion, and their high electronic conductivity allows the preparation of electrodes with good electric impedance for electrochemical applications.

Several electrochemical works on CNTs have shown that the nanotube type has some kind of influence on the electrochemical properties of the Pt-Ru catalyst that is not still well understood. In this context, CO stripping and methanol oxidation appear to be very sensitive to the activity of the catalyst (bifunctional mechanism or ligand effect).<sup>7,9</sup>

Therefore, the study of catalyst loading on CNTs probed by CO stripping and methanol oxidation are important techniques for detection of the possible presence of electronic interactions between the catalyst and carbon support.

The CNT used in this study has not been investigated much due to its more difficult preparation compared with the classic CNTs that contain a lower concentration of defects. This tube, which can be viewed as a cup-stacked carbon nanotube (CSCNT), has proven to be a very interesting support for direct methanol fuel cells.<sup>10,11</sup> The CSCNT tubes consist of a stack of truncated conical graphene, with large amounts of open edges on the outer surface and an empty central channel. The surface of the CSCNTs should also be less hydrophobic than that of well-ordered multiwalled or single-walled nanotubes, because the former is rich in carbon dangling bonds and edges, a CNT with high concentration of structural defects. In addition, CNTs with similar morphology to that of CSCNTs display good electron injection due to their high electronic conductivity.<sup>12,8</sup>

### Experimental

The carbon fibers studied in this work were synthesized via methanol chemical vapor deposition on Mn, Co catalysts using zeolite substrates at 650 °C, as described elsewhere.<sup>13-15</sup> Before impregnation with the Pt-Ru nanoparticles, the fibers and the zeolite were purified in concentrated HCl/HF under reflux, rinsed several times with Millipore water, and dried under vacuum at 100 °C. This chemical treatment was applied to eliminate the catalyst particles used in the CSCNT growth, as detected by energy-dispersive X-ray (EDX). The CSCNTs were prepared once only because our reactor provided about 1 g of the purified material during the preparation.

The Pt-Ru nanoparticles were carefully prepared by mixing two microemulsions formed by Brij30 (polyethyleneglycol-dodecylether), *n*-heptane, and water in equal volume. One microemulsion contained 0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and an aqueous solution of RuCl<sub>3</sub> (1:1); the other contained NaBH<sub>4</sub> (the precipitating agent) and a Pt-Ru solution in a concentration ratio of 30:1. After stirring the two microemulsion solutions separately, they were rapidly mixed and kept in an ultrasonic bath for 1 h. Appropriate amounts

of CSCNTs (specific surface area 146 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) were then added to this mixture, yielding metal loadings of 10, 20, and 30% in weight on the nanofibers. The dispersion of the Pt-Ru nanoparticles was first performed in an ultrasonic bath for 2 h, followed by mechanical stirring of the microemulsion for 24 h. Finally, the supported catalyst was filtered and washed copiously with ethanol, acetone, and ultrapure water, in order to eliminate surfactant molecules, and finally dried in an oven at 40 °C. This same methodology was applied to our reference material, i.e., C E-TEK. In all cases the temperature of the microemulsion was rigorously maintained at 25 °C, because this parameter can affect the nominal composition and size distribution of Pt, Ru particles.

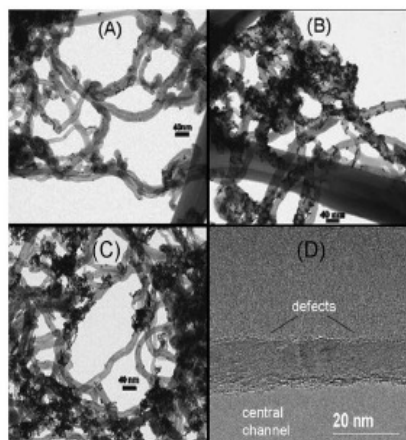
The CSCNT support and the Pt-Ru/CSCNT catalysts were examined by X-ray diffraction (XRD) (Cu K $\alpha$  source,  $\lambda = 1.5406$  Å) using URD-6 Carl Zeiss-Jena equipment. The X-ray diffractograms were obtained at a scan rate of 0.05° s<sup>-1</sup> for 2 $\theta$  values between 30 and 100°. Catalyst lattice parameters were evaluated using the peak associated with the (220) face of the face-centered cubic (fcc) platinum lattice at 2 $\theta = 67^\circ$ . In order to improve peak fitting, diffractograms were recorded using a higher resolution scan rate (0.02 deg s<sup>-1</sup>). The atomic composition of the Pt-Ru/CSCNT samples was also determined by EDX analysis in a scanning electron microscope (DSM 960 Zeiss) equipped with a Link Analytical QX 2000 microanalyzer and a SiLi detector. Measurements were carried out at 20 keV. Surface morphology of the supported catalysts was observed by transmission electron microscopy (TEM) using a Carl Zeiss A CEM 902 80 keV microscope coupled to a slow-scan camera Proscan model HSC-2. The TEM samples were prepared by placing a drop of sonicated aqueous catalyst suspension on a clean holey copper grid, which was then dried under ambient conditions. The TEM images were analyzed using the software package Image Tool. Several TEM micrographs were collected for each sample and used to determine the mean diameter and size distribution of the nanoparticles. High-resolution TEM (HRTEM) was performed on a JEOL-JEM 3010 at 300 kV. The nitrogen adsorption measurements at 77 K were carried out using Quantachrome NOVA 1200 equipment and the Brunauer-Emmett-Teller method after pre-evacuation for 3 h at 150 °C.

All electrochemical measurements were carried out using a three-electrode cell at 25 °C under argon flux. A thermal reservoir was used to control the temperature of the electrochemical cell. A platinized platinum gauze and a reversible hydrogen electrode (RHE) were used as counter and reference electrodes, respectively. A mirror-finished polished glassy carbon disk electrode (Sigradur G from Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, 9 mm diam) was used as a substrate for the thin-film Pt-Ru/CSCNT electrodes in the electrochemical measurements. The thin-film electrodes were prepared using the method developed by Schmidt et al.<sup>16</sup> In short, the catalyst loading was ultrasonically dispersed in water (2 mg<sub>cat</sub> mL<sup>-1</sup>), and 40  $\mu$ L of the suspension was pipetted onto the substrate. After evaporation of the solvent under argon flow, a diluted Nafion solu-

<sup>z</sup> E-mail: rosolen@ffclrp.usp.br

K110

Electrochemical and Solid-State Letters, 11 (12) K109-K112 (2008)



**Figure 1.** TEM micrographs of (A) 10% Pt-Ru/CSCNTs, (B) 20% Pt-Ru/CSCNTs, (C) 30% Pt-Ru/CSCNTs, and (D) HRTEM of stacked cones of the typical tube present in the powder after purification in HF/HCl.

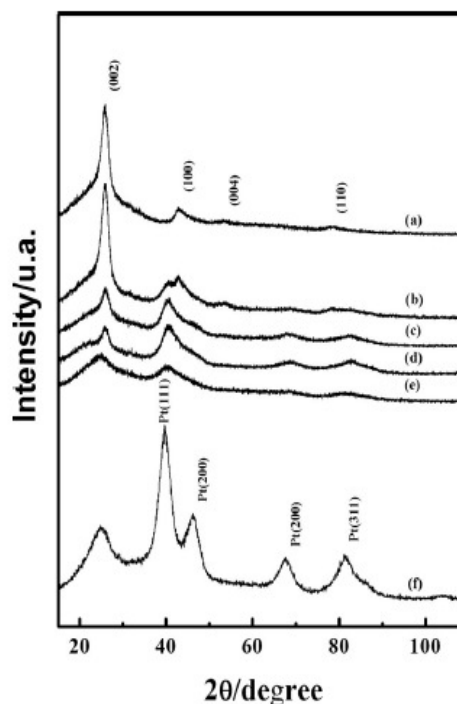
tion (5 wt %, Sigma-Aldrich) was pipetted onto the catalyst film and dried in the argon flux in order to fix the catalyst film onto the substrate. The same method was applied in the preparation of the 20% Pt<sub>50</sub>-Ru<sub>50</sub>/C E-TEK electrode.

Before the CO stripping and methanol oxidation reactions were studied, the thin-film electrodes were cycled between 0.07 and 0.9 V vs RHE in an oxygen-free solution of 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in order to control the system cleanliness. For the CO stripping, CO was bubbled into the electrochemical cell and the potential was set to 70 mV for 15 min to ensure CO adsorption. This potential was chosen because it is below the threshold potential of the electro-oxidation of adsorbed CO to CO<sub>2</sub>. CO dissolved in the electrolyte was removed by degassing the electrolyte with N<sub>2</sub> for 30 min. Finally, two cyclic voltammograms were recorded between 0.07 and 0.9 V vs RHE at a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup>. Potentials higher than 0.9 V were avoided in order to prevent ruthenium dissolution.<sup>15</sup> Subsequently, the electrode (rotating disk configuration) was transferred to a second cell containing a 2 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, and the behavior of the catalysts was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The chronoamperometric currents were recorded for 30 min at a potential of 0.5 V. To determine the electroactive area of the electrodes, the value of 420 μC cm<sup>-2</sup> was used as the oxidation charge of one monolayer of adsorbed CO on a smooth Pt surface.

### Results and Discussion

Figures 1A-C show TEM images of CSCNT and the Pt-Ru/CSCNT catalysts prepared with three different metal loadings, i.e., 10, 20, and 30 wt %. In all cases there are truncated conical graphene layers stacked with a hollow central channel in them (Fig. 1D). The surface of the CSCNT is rich in dangling bonds or defects because each base of the cone defines an edge, as opposed to multi-walled carbon nanotubes where the walls are planar. In the CSCNTs, the truncated conical graphenes are connected by van der Waals forces in such a way that it is possible to insert chemical species into the gaps.

The mean particle size of the well-dispersed Pt-Ru particles supported on the CSCNTs was determined using the relation  $d_{\text{TEM}} = (\sum n_i d_i^3)/n$ , where  $n_i$ ,  $d_i$ , and  $n$  are the number, particle diameter, and the total number of particles, respectively. The mean particle size was  $3.5 \pm 0.8$ ,  $4.0 \pm 0.8$ , and  $3.7 \pm 0.7$  nm for the 10, 20, and 30 wt % catalysts, respectively. The average diameter of the par-

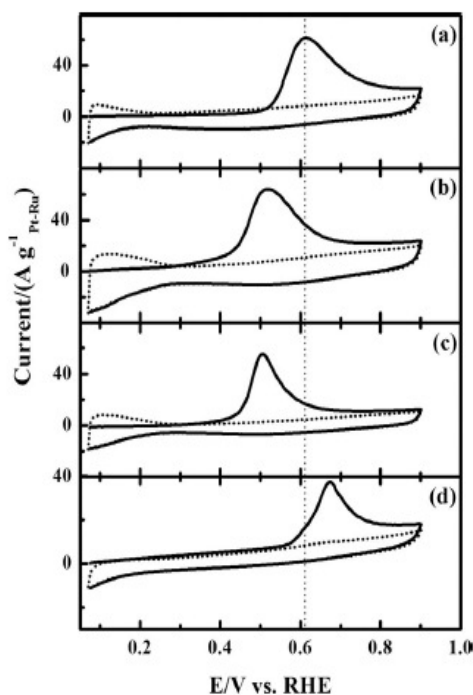


**Figure 2.** X-ray diffractograms of (a) CSCNTs, (b) 10% Pt-Ru/CSCNTs, (c) 20% Pt-Ru/CSCNTs, (d) 30% Pt-Ru/CSCNTs, (e) 20% Pt-Ru/CE-TEK, and (f) 20% Pt/C E-TEK.

ticles and the error were obtained from several pictures that are not shown here. The zones with smaller agglomeration were chosen for determination of the parameters  $n_i$  and  $d_i$ .

These results suggest that the catalyst particle size distribution on the various Pt-Ru/CSCNT catalysts used in this work are similar, independent of the Pt-Ru loading, as expected from the microemulsion method. This is because the water-to-surfactant ratio ( $w_0$ ) was kept constant during the synthesis of the Pt-Ru nanoparticles.

To determine the Pt/Ru atomic ratio in the Pt-Ru alloy obtained by the microemulsion method, all samples were characterized by XRD and EDX. Figure 2 shows the X-ray patterns of the Pt-Ru/CSCNT catalysts as well as the pattern for the CSCNTs carbon nanotubes and Pt/C E-TEK. The X-ray diffractograms of the CSCNTs displayed 2 intense peaks at around  $2\theta = 26^\circ$  (not shown) and  $43^\circ$ , and 2 other less intense peaks at around  $2\theta = 53$  and  $78.5^\circ$ , which can be attributed to the CSCNT structures (002), (100), (004), and (110), respectively. The diffractograms of the Pt-Ru/CSCNT catalysts displayed diffraction peaks that match those of a pure platinum fcc structure slightly shifted to higher  $2\theta$  values. The peak shifts were attributed to the formation of a Pt-Ru alloy.<sup>17,18</sup> According to Vegard's law, the crystal lattice of a material contracts if it forms a solid solution with atoms having smaller radii ( $r_{\text{Pt}} = 1.37 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ru}} = 1.32 \text{ \AA}$ ).<sup>19</sup> Neither the diffraction peak at  $2\theta = 28^\circ$ , corresponding to the most intense diffraction peak associated with tetragonal RuO<sub>2</sub>, nor hexagonal close-packed ruthenium phases were observed. To evaluate the degree of Pt-Ru alloy in the fcc structure, we calculated the lattice parameter ( $a_{\text{fcc}}$ ) by using the (220) diffraction peaks.<sup>20</sup> The  $a_{\text{fcc}}$  values obtained for the Pt-Ru/CSCNT catalysts were 0.3881 nm for 10%, 0.3868 nm for 20%, and 0.3860 nm for 30% metal loading. As for the 20% Pt<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>/C E-TEK, the lattice constant was 0.3887 nm. The  $a_{\text{fcc}}$  obtained for the Pt-Ru/CSCNT catalysts are in good agreement with the value of the



**Figure 3.** CO stripping voltammograms on (a) 20% Pt-Ru/C E-TEK, (b) 20% Pt-Ru/CSCNTs, (c) 30% Pt-Ru/CSCNTs, and (d) 10% Pt-Ru/CSCNTs collected in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

bulk  $\text{Pt}_{48}\text{-Ru}_{52}$  alloy ( $0.38624 \text{ nm}$ ) determined by Gasteiger et al.<sup>18</sup> EDX analyses thus confirm that the microemulsion method predominantly yields catalysts with composition  $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}$ .

The electrochemical performance of the Pt-Ru/CSCNT catalysts was then probed. Figure 3 shows the CO stripping voltammograms on thin-film Pt-Ru/CSCNT and Pt-Ru/C E-TEK catalysts at a CO adsorption potential of  $0.07 \text{ V}$  and sweep rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  between  $0.05$  and  $0.9 \text{ V}$  vs RHE. These conditions allowed elimination of all adsorbed CO during the first cycle, and the current in a second cycle coincided with the baseline in the case of the pure supporting electrolyte. The voltammograms revealed that the shape and position of the CO oxidation peak depend on both the metal loading and the substrate used as support for the nanoparticles. For the Pt-Ru/CSCNT catalysts containing 20 and 30 wt % Pt-Ru, there was a cathodic shift of at least  $100 \text{ mV}$  due to CO oxidation, compared with Pt-Ru/C E-TEK. Although no variation in the position of the CO oxidation peak of the 20 and 30% Pt-Ru/CSCNT catalysts ( $0.51 \text{ V}$  vs RHE) was observed, the peak shape was noticeable in the case of 30% Pt-Ru/CSCNTs compared with 20% Pt-Ru/CSCNTs. However, there is an interesting effect for 10 wt % Pt-Ru: the onset of the oxidation peak (Fig. 3d) occurs at about  $0.65 \text{ V}$  and the shape of the peak is similar to that observed for the Pt catalyst. The Ru effect on Pt in this case seems to be damped by some kind of electronic interaction between the Pt-Ru particles and the CSCNTs.

For 10% Pt-Ru loading, the voltammogram (Fig. 3) suggests that the Ru present in the nanoparticles of the Pt-Ru alloy is preferentially adsorbed onto the carbon surface that is rich in carbon dangling bonds. A large interaction between Ru and CSCNTs might reduce the electronic interaction between Ru and Pt responsible for the decrease in the adsorption of adsorbates onto the Pt surface. In fact, the peak (Fig. 3d) lies at a higher potential compared with the other compounds. The oxidation of Pt on the carbon support always occurs at a higher potential than the oxidation of the Pt-Ru alloy

when Ru is electrochemically active in the oxidation reaction. The shape of the Pt oxidation peak on the carbon support is also more symmetric.<sup>8</sup> It is noteworthy that the oxidation peak in Fig. 3d is less asymmetric than the peaks in the voltammograms of Fig. 3a and b. In the case of the catalyst containing a metal loading of 30 wt %, the preferential interaction of Ru on the carbon surface seems to occur again (Fig. 3c). The peak positions in the voltammograms of 20% Pt-Ru/CSCNTs and 30% Pt-Ru/CSCNTs are similar, but the peaks in Fig. 3b are less symmetric than those of Fig. 3c. The higher symmetry of the oxidation peak in the voltammogram of 30% Pt-Ru/CSCNTs (Fig. 3c) suggests that the number of Pt sites with smaller electronic influence of Ru is larger in this catalyst than in the case of 20% Pt-Ru/CSCNTs.

CO stripping experiments thus show that effective, strong electronic interactions take place between the Pt-Ru particles and the CSCNTs. A possible explanation for the effect observed in Fig. 3 might be obtained by considering that there should be a charge transfer between the wall defects of the CNTs and the particles of the Pt-Ru clusters. As the ionization potential and electron affinity of PtC are larger than those of RuC, the charge transfer should be larger in the Ru of the Pt-Ru catalyst when this one touches the surface of the CSCNTs compared with Pt.<sup>20,21</sup> Shim et al. have shown that the 5s electron of Ru hardly participates in the polar bond formation of RuC with a charge transfer of  $0.27e$  from Ru to C.<sup>22</sup> In the case of single-walled CNTs, Pt doping results in localized electronic states in Pt, which acts essentially as  $\text{Pt}^+$ .<sup>23</sup> This means that the modification of the Pt 5d band due to the presence of a Ru bond on the carbon of CSCNTs is smaller than that of the Ru un-bond to C. This should explain the results of Fig. 3.

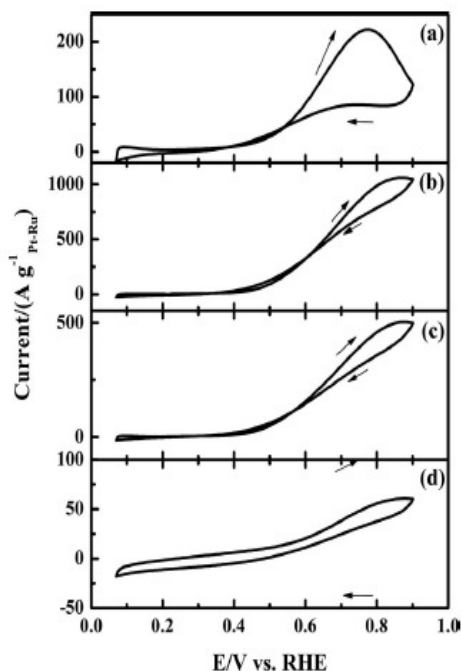
The differences in Fig. 3 cannot be explained on the basis of different specific areas. TEM analyses showed that dispersion of the Pt-Ru catalyst does not depend on metal loading. In addition, the specific surface area (SSA) of the samples measured by nitrogen adsorption are virtually the same, except for the SSA of the catalyst containing a metal/carbon ratio of 30 wt %, which is a little larger compared with those of the other catalyst loadings. The SSA value were  $75.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the 20% Pt-Ru/C E-TEK,  $102.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the 10% Pt-Ru/CSCNTs,  $100.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the 20% Pt-Ru/CSCNTs, and  $112.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for the 30% Pt-Ru/CSCNTs.

Finally, Fig. 4 shows the cyclic voltammograms taken on Pt-Ru/CSCNTs electrodes with different metal loadings in  $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . The results are compared with those obtained for  $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}\text{/C E-TEK}$ . Both the peak intensity and hysteresis change slightly with catalyst loading and the type of carbon support. The onset of methanol oxidation occurs at about  $0.4 \text{ V}$  for all the loadings and carbon supports. However, Fig. 4 reveals that the 20% Pt-Ru/CSCNT catalyst presents the best kinetics for methanol oxidation, because its oxidation peak is more intense than those observed for the other catalysts.

The electrochemical results showed that among the three different Pt-Ru catalyst loadings, 20 wt % Pt-Ru/CSCNTs display the highest catalytic activity for methanol oxidation at potentials higher than  $0.45 \text{ V}$  vs RHE. This result is confirmed by both polarization curves collected in a wider potential range (Fig. 5a) and chronoamperometric curves collected at  $0.5 \text{ V}$  vs RHE (Fig. 5b). By making a comparison after 1800 s, the current density of the 20% Pt-Ru/CSCNT electrode is higher than that of Pt-Ru/C E-TEK by a factor of 2.2, as can be seen in Fig. 5b. Therefore, the catalytic activity of the electrodes decreases in the following order: 20% Pt-Ru/CSCNTs > 30% Pt-Ru/CSCNTs > Pt-Ru/C E-TEK > 10% Pt-Ru/CSCNTs. The metal/CSCNT loading that provides the best catalytic activity is 20%, independent of the normalization method, catalyst mass, and SSA determined from the CO stripping.

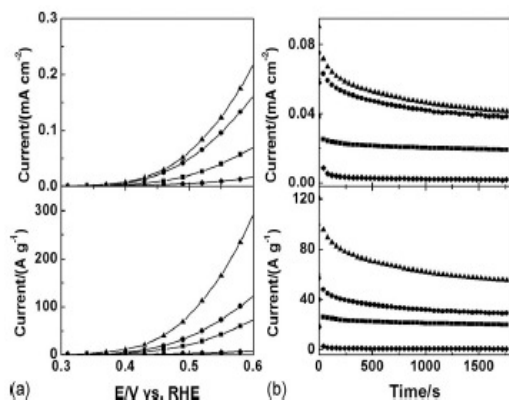
As seen from the TEM pictures, the dispersion of the Pt-Ru alloy on CSCNTs was found to be stable, independent of the metal loading. The voltammograms were identical in terms of the number of cycles, suggesting that most of the Pt-Ru alloy is strongly adsorbed onto CSCNTs. In the case of an ordinary mixture of Pt-Ru and

K112

*Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (12) K109-K112 (2008)

**Figure 4.** Methanol oxidation on (a) 20% Pt-Ru/C ETEK, (b) 20% Pt-Ru/CSCNT, (c) 30% Pt-Ru/fiber, and (d) 10% Pt-Ru/CSCNT catalysts in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

carbon, the catalyst is generally lost to the electrolyte solution and the electrochemical tests are not stable with respect to the number of cycles and electrolyte.



**Figure 5.** (a) Polarization curves for methanol oxidation on (■) 20% Pt-Ru/C ETEK, (▲) 20% Pt-Ru/CSCNT, (●) 30% Pt-Ru/CSCNT, and (◆) 10% Pt-Ru/CSCNT catalysts (the steady-state current was measured 2 min after a potential step). (b) Chronoamperometry collected for 30 min at  $0.5 \text{ V}$  vs RHE in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ . To determine the electrode electroactive areas, the value of  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  was used as the oxidation charge of one monolayer of adsorbed CO on a smooth Pt surface. The current in the right figure was normalized using the mass of Pt-Ru on CSCNTs.

### Conclusions

This paper shows that the CSCNT is a carbon support that has strong electronic interaction with the Pt-Ru catalyst. The surfaces of CNTs rich in defects are very interesting for the adsorption of Pt-Ru nanoparticles, because good dispersion and low agglomeration of the Pt-Ru particles can be achieved independent of the Pt-Ru load. The electrochemical data suggest that there is a charge transfer between Ru and C that changes the activity of Pt. The CO stripping for 10% loading occurs at about  $0.65 \text{ V}$ , while for other compositions the stripping takes place at about  $0.5 \text{ V}$ . The structure of CSCNTs, composed by several open tips of CNTs or a tube with high density of defects, should lead to a more reactive surface than the walls of multiwalled or single-walled CNTs, thus increasing the interaction of carbon with other chemical species. Electronic interaction between Au and single-walled CNTs has also been detected which is strong enough to modify their electronic structure.<sup>24</sup> CSCNTs are a kind of CNT that can open new perspectives for clusters of catalyst loading because they are electronic conductors that can affect catalyst activity. In addition, the electrocatalytic activity of Pt-Ru on CNTs in the oxidation of methanol decreases in the following order: 20% Pt-Ru/CNTs > 30% Pt-Ru/CNTs > 10% Pt-Ru/CNTs. This variation suggests that there are sites that interact with Pt-Ru nanoparticles differently on the surface of CSCNTs. It is well known that the diameter and density of defects on the surface of CNTs can change with CNT length. In addition, the surface of the tubes can also contain amorphous carbon.

### Acknowledgments

The authors thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP: 06/07253-8 and 04/07085-2) and CNPq (Rede de Nanotubos de Carbono) for financial support. We also thank the Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-Brazil) for HR-TEM and SEM-FEG support.

Universidade de São Paulo assisted in meeting the publication costs of this article.

### References

- G. Wu, Y. S. Chen, and B. Q. Xu, *Electrochem Commun.*, 7, 1237 (2005).
- T. D. Hall, G. S. Kumar, K. Vinodgopal, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 110, 107 (2006).
- Y. Liu and X. Cui, *Langmuir*, 21, 11474 (2005).
- Y. L. Yao, Y. Ding, L. S. Ye, and X. H. Xia, *Carbon*, 44, 61 (2006).
- E. Frackowiak, G. Lota, T. Caociguema, and F. Béguin, *Electrochem Commun.*, 8, 129 (2006).
- E. Antolini, F. Cardellini, L. Giorgi, and E. J. Passalacqua, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2019, 2099 (2000).
- M. Camo, V. A. Paganin, J. M. Rosolen, and E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, 142, 169 (2005).
- A. L. Ocampo, M. Miranda-Hernandez, J. Morgado, J. A. Montoya, and P. J. Sebastian, *J. Power Sources*, 160, 915 (2006).
- J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. X. Liang, and R. Chen, *Electrochim. Acta*, 52, 2649 (2007).
- C. Kim, Y. J. Kim, Y. A. Kim, T. Yanagisawa, K. C. Park, M. Endo, and M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.*, 96, 5903 (2004).
- I. R. Moraes, S. Tronto, and J. M. Rosolen, *J. Power Sources*, 160, 997 (2006).
- K. A. Dean and B. R. Chakraborty, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3017 (1999).
- J. M. Rosolen, C. H. F. Poá, S. Tronto, M. S. Marchesin, S. Ravi, and P. Silva, *Chem. Phys. Lett.*, 424, 151 (2006).
- L. A. Montoro, P. Corio, and J. M. Rosolen, *Carbon*, 47, 1234 (2007).
- J. M. Rosolen, M. S. Marchesin, S. M. Lala, L. A. Montoro, S. Tronto, and E. Y. Matsubara, *J. Power Sources*, 162, 620 (2007).
- T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 925 (1998).
- B. Beden, F. Kardigan, C. Lamy, and J. M. Lege, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 127, 75 (1981).
- H. A. Gasteiger, P. N. Ross, Jr., and E. Cairns, *Stef. Sci.*, 293, 67 (1993).
- H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, Jr., and E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 97, 1220 (1993).
- W. Jinping, S. Xiaobo, and W. Zhijian, *Chem. Phys. Lett.*, 426, 141 (2006).
- W. Jinping, S. Xiaobo, and W. Zhijian, *J. Cluster Sci.*, 18, 333 (2006).
- I. Shim, H. C. Finkbeiner, and K. A. Gungor, *J. Phys. Chem.*, 91, 3171 (1987).
- W. Q. Tian, L. V. Liu, and Y. A. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3528 (2006).
- C. Subramaniam, T. S. Sreeprasad, T. Prasad, G. V. P. Kumar, C. Narayana, T. Yajima, Y. Sugawara, H. Tanaka, T. Ogawa, and J. Chakrabarti, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 167404 (2007).

***“Composite electrode of carbon nanotubes and vitreous carbon for electron field emission”***

**Journal of Applied Physics - 2008**

A fabricação de dispositivos de emissão de campo com NTC requer que estes sejam crescidos em posições precisas e em tamanhos e densidades pré-determinadas; massa, diâmetro e forma das pontas afetam a voltagem de emissão enquanto que a densidade afeta a corrente. A degradação do material durante a emissão é um problema e está associada com a resistência na interface entre os NTC e o substrato, o restringe seu uso em dispositivos emissores comerciais. A presença de aquecimento na interface filme-substrato gera stress mecânico no filme, que leva ao aumento da resistência e/ou da voltagem durante o processo de emissão de elétrons em longos períodos. Neste artigo foi estudado o eletrodo compósito de NTC/carbono vítreo monolítico com estrutura tridimensional visando prevenir os efeitos mencionados acima. A estrutura 3D catódica, que combina NTC e carbono vítreo monolítico contendo microcavidades recobertas com NTC crescidos diretamente sobre as mesmas, fornece corrente de emissão reproduzível em baixo campo. O compósito NTC/CVM é um cátodo de excelente área de emissão, em campos menores do que  $2,1 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  sendo que essa emissão é mantida estável por várias horas.

Este trabalho comprovou a obtenção de um compósito híbrido obtido do crescimento de NTC diretamente sobre um substrato de carbono, pois a resposta do dispositivo estudado é dependente da quantidade de NTC presente. Este material pode também ser submetido a tratamentos químicos para purificação ou incorporação de espécies químicas capazes de reduzir a função trabalho dos NTC.

Portanto, o compósito NTC/CVM é um material promissor. Emite por várias horas sem queimar, devido ao excelente contato elétrico entre NTC e o substrato de carbono, pois os NTC são crescidos diretamente sobre o mesmo; as cavidades do carbono vítreo monolítico se comportam como amplificador da emissão de elétrons, pois cada cavidade emite em campo diferente; e a emissão ocorre em campos baixos, provavelmente devido à presença de NTC nitrogenados caracterizados posteriormente a publicação do artigo.

## Composite electrode of carbon nanotubes and vitreous carbon for electron field emission

E. Y. Matsubara,<sup>1</sup> J. M. Rosolen,<sup>1,a)</sup> and S. Ravi P. Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química-FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo SP 14040-901, Brazil*

<sup>2</sup>*Nano-Electronics Centre, Advanced Technology Institute, University of Surrey, Guildford GU2 7XH, United Kingdom*

(Received 13 September 2007; accepted 27 June 2008; published online 4 September 2008)

In this work, the electron field emission behaviour of electrodes formed by carbon nanotubes (CNTs) grown onto monolithic vitreous carbon (VCarbon) substrates with microcavities is presented. Scanning electron microscopy was used to characterize the microstructure of the films. Tungsten probes, stainless steel sphere, and phosphor electrodes were employed in the electron field emission study. The CNT/VCarbon composite represents a route to inexpensive excellent large area electron emission cathodes with fields as low as  $2.1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ . In preliminary lifetime tests for a period of about 24 h at an emission current of about  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ , there is an onset degradation of the emission current of about 28%, which then stabilizes. Electron emission images of the composites show the cavity of the samples act as separate emission sites and predominantly control the emission process. The emission of CNTs/VCarbon was found to be stable for several hours.

© 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2974090]

### I. INTRODUCTION

Carbon nanotubes (CNTs) consisting of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms are cylindrical structures with a diameter ranging from 1 nm to several tens of nanometers and length scales from tens to hundreds of micrometers. High electronic conductivity and chemical stability, together with good mechanical strength, are some of the excellent features of CNTs. Because of these unique properties, there is a belief that the field emission display (FED) technology making use of CNTs as electron emitter could be a threat to the dominance of liquid crystal displays in the flat-panel display arena, provided suitable cathode materials can be produced.<sup>1</sup> The FED is the technology of choice for ultrahigh definition, wide-screen displays and televisions.<sup>2-5</sup> However, the effective use of CNTs is yet to be established and is currently a significant challenge. FED manufacturing requires CNT to be grown in precise positions to predetermined sizes and densities; height, diameter, and tip sharpness affect emission voltage, while density affects current.<sup>6</sup> One drawback is the degradation during emission associated with the electronic resistance at the interface between the carbon tubes and the substrate, which restricts their use in commercial emission devices.<sup>7,8</sup> The presence of heating at the film/substrate interface generates different mechanical stresses on the film, which leads to an increase in the resistance and/or the voltage barrier damage during the electron emission process over extended periods.

Recently, an electrode structure composed of composites of CNTs based on carbon substrates with a three-dimensional (3D) structure<sup>9-11</sup> has been proposed as a route to avoiding the above-mentioned drawbacks. In this paper we present yet

another 3D textured cathode combining CNTs and vitreous carbon (VCarbon) having microcavities to obtain a reproducible electron emission current at low fields. The carbon-based composites were developed by growing the CNTs onto VCarbon substrates having microcavities.

### II. EXPERIMENTAL SECTION

In this work the CNTs were mounted on the surface of monolithic VCarbon via the decomposition of methanol on metallic particles of cobalt and manganese. The anchoring of the catalysts on the VCarbon was carried out by dipping the felt into an equimolar Co/Mn acetate solution, followed by drying at 80 °C under ambient conditions. Reduction in the acetate salts to the corresponding metals occurred during the heating of the felt under  $\text{N}_2$  atmosphere, which was the gas used to transport the methanol vapor at 50 °C to the oven at a flow rate of  $0.2 \text{ ml min}^{-1}$ . The CNT growth temperature and time were 650 °C and 20 min, respectively. To remove the catalysts from the tips of the tubes or the catalysts that were not active for methanol decomposition, the electrodes were submitted to concentrated HCl treatment under reflux and magnetic stirring for 6 h and then dried under vacuum at 100 °C. The mass of CNTs in the composite was 45.8 mg.

The emission characterization was carried out using a FE scanning electron microscope (FE-SEM) having a setup for electrical characterization, that is, a stainless steel sphere anode (0.5 cm diameter) with vacuum chamber of about  $2 \times 10^{-6}$  Torr. The distance between the hemisphere anode and the CNT/VCarbon cathode was controlled by a stepper motor with a minimum step of  $2.5 \text{ } \mu\text{m}$ . The emission of the electrode was also studied using a phosphor electrode under similar vacuum, and two Teflon foils (500  $\mu\text{m}$  thick) were used as separators between CNT/VCarbon and the phosphor electrode. The electrical contact of CNT/VCarbon was

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rosolen@ffclrp.usp.br. FAX: + 55 16 633 81 51.

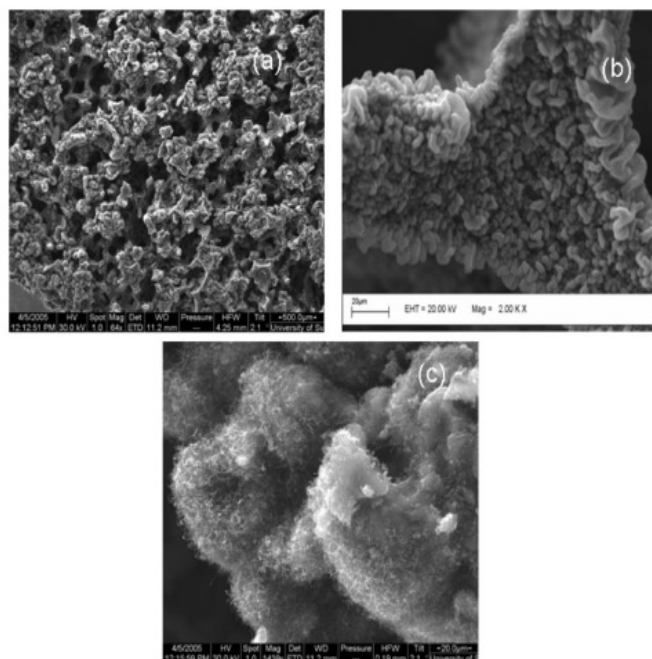


FIG. 1. SEM pictures of a typical CNT/VCarbon electrode and a typical cotton-like CNT deposit on the surface of carbon substrate.

achieved by using a thin layer of silver glue. The composite had a square surface area ( $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$ ) and thickness of about 0.5 cm.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows microimages for the VCarbon and a typical CNT/VCarbon electrode acquired using the FE-SEM microscope. The SEM pictures show that there are large amounts of CNTs with a cotton-like appearance mainly on the outer surface of the VCarbon substrates [Fig. 1(a)]. It is possible to see that the CNTs abundantly cover the walls of the majority of the cavities [Fig. 1(b)]. In some CNTs it is possible to see a dense agglomeration of tubes, with large deposits of cotton-like CNTs [Fig. 1(c)]. The SEM pictures suggest that catalyst dispersion used for CNT growth was able to concentrate a large number of catalytic particles on the outer surface of VCarbon, thus providing many sites for CNT growth. The cotton-like appearance of these deposits also indicates the presence of a large quantity of amorphous carbon. In fact, it is well known that amorphous carbon in CNT samples are often found as a binder connecting the CNTs, as can be observed in a work devoted to the study of CNT purification.<sup>12</sup> Another aspect that should be mentioned regards the CNT types that are expected for this sample. For the CNT growth conditions applied in the preparation of the composite studied in this work, the presence of cup-stacked nanostructures has been observed systematically.<sup>11</sup> A systematic study shows the influence of catalyst dimension as well as reasons as to why the methanol is able to yield this type of nanostructure.

Figure 2 shows the behavior of the FE current for typical cotton-like CNT deposits found in Fig. 1, probed by a tungsten tip assembled inside of the chamber of SEM. In this setup, the composite was grounded using a silver epoxy.

The emission curves of cotton-like CNTs shown in Figs. 3(a) and 3(c) are similar even when the deposit undergoes a small rotation and the gaps are different (Fig. 2). When only the gap distance is increased [Figs. 3(b) and 3(c)], changes in the threshold field  $E_{th}$  (emission current of 1 nA) are observed, whose values are found at about  $25\text{--}35 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  (Fig. 2). In addition, hysteresis on the  $I$ - $V$  curves (Fig. 2), assigning the difference in the applied fields between the upward and downward voltage cycles, disappears when the gap decreases from 8.2 to 6.7  $\mu\text{m}$ .

Figure 2 shows that in the cotton-like deposits, the emission occurs at very high  $E_{th}$  because of the screening effect from the denser CNTs. Another interesting aspect is that for the gaps 5.4 and 8.2  $\mu\text{m}$  [Figs. 3(b) and 3(c), respectively], the emission current versus the applied voltage is similar, suggesting that the enhancement factor in the cotton-like deposit is not constant since at  $x=8.2$  and 5.4  $\mu\text{m}$  the  $E_{th}$  are identical.

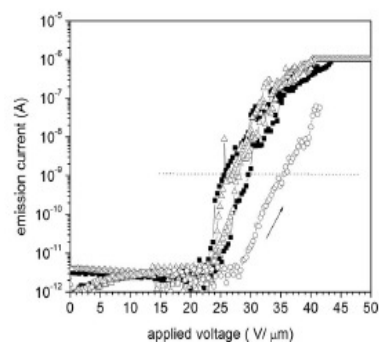


FIG. 2. FE current vs voltage curves of typical cotton-like CNT deposits found on the cavities of the CNT/VCarbon composite collected with W tip inside the SEM at gaps of 5.4 ( $\Delta$ ), 6.7 ( $\circ$ ), and 8.2  $\mu\text{m}$  ( $\blacksquare$ ).



054303-3 Matsubara, Rosolen, and Silva

J. Appl. Phys. 104, 054303 (2008)

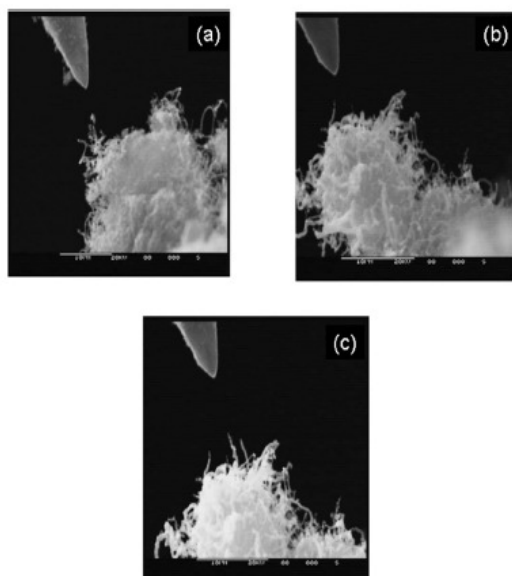


FIG. 3. SEM pictures corresponding to the emission curves shown in Fig. 2.

Typical FE current curves of the CNT/VCarbon composite and VCarbon alone probed by using a hemisphere are shown in Figs. 4(a) and 4(b), respectively. The CNT/VCarbon composite is able to provide a current of 1 nA at a threshold field from 2.4 to 2.1  $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$  within a gap range from 200 to 400  $\mu\text{m}$ . The CNT/VCarbon curves also present

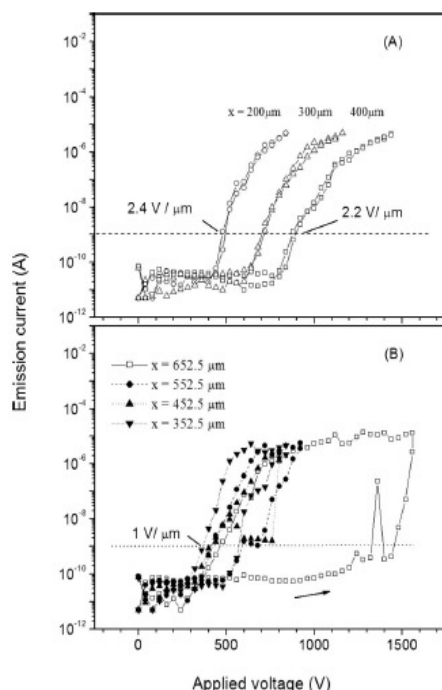


FIG. 4. FE current and voltage cycles of (a) CNT/VCarbon and (b) VCarbon.

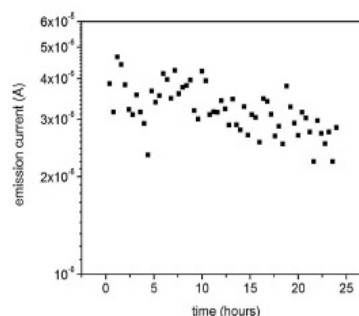


FIG. 5. Stability of the FE current of CNT/VCarbon for a period of 24 h.

a very low hysteresis effect. On the other hand, VCarbon presents an  $E_{th}$  at about 1  $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ , which changes slightly from 352.5 to 552.5  $\mu\text{m}$ , but has a large hysteresis mainly when the gap distance reaches 652.5  $\mu\text{m}$ . Therefore, the VCarbon substrate appears to give unstable emission probably due to its geometry, which has many edges and corners that should have a very high enhancement factor. In fact, for smaller gaps than those shown in Fig. 4(b), it was impossible to measure the emission because the samples generated many electrical sparks, clearly showing very high current densities being the sources from the cathodes.

These results show that the  $I$ - $V$  curve of CNT/VCarbon is due to the contribution from two emitters: the VCarbon substrate and the CNTs on the surface and cavities of the monolithic VCarbon. However, in the CNT/VCarbon composite the CNT seems to play a significant role since its presence completely changed the emission behavior of the VCarbon substrate. This suggests that the CNTs are probably functioning as emission channels for electrons extracted from the VCarbon.

The stability of the CNT/VCarbon composite studied in Fig. 4 was also probed as a function of time. Figure 5 shows the behavior of the emission current of CNT/VCarbon versus time at 800 V for a gap distance of 200  $\mu\text{m}$  using the sphere-to-plane geometry. During a period of 24 h, it was possible to see that the CNT/VCarbon electrode underwent current variations. When the experiment was interrupted, the current was about 28% lower than in the first point (Fig. 5). We believe that this variation is mainly associated with the elimination of impurities in the sample (e.g., amorphous carbon, functional groups). The electrical contact between the CNT and the surface of the carbon substrate should have a small electrical resistance since both materials are carbon-based.

Finally, Fig. 6 shows the image of the electron FE of a CNT/VCarbon disk probed by the phosphor counter-electrode at increasing applied voltage (gap of 1 mm) after the stability test was carried out (Fig. 5). The phosphor CNT/VCarbon display has a geometric area of about 0.7  $\text{cm}^2$ , assembled with a gap of 1 mm. At 800 V only a small bright point on the phosphor screen can be seen. With increasing field, other points are observed and the previous ones have an increased brightness. It is worth noting that the sites have a similar shape, resembling the cavities of VCarbon depicted in Fig. 1. This means that the emission in the CNT/VCarbon

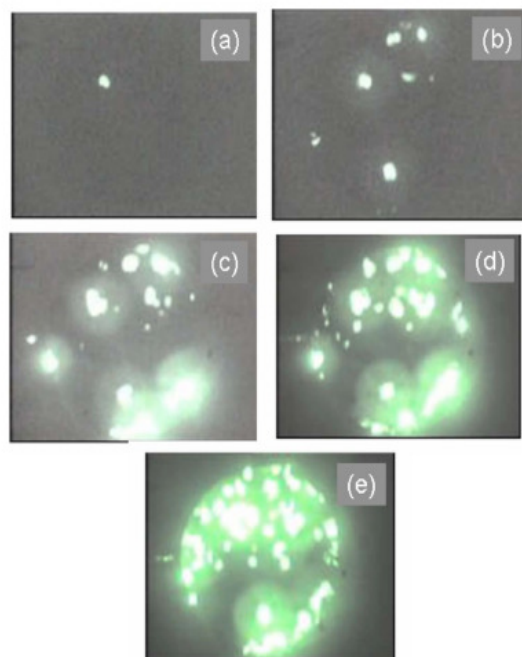


FIG. 6. (Color online) Electron FE pictures of a CNT/VCarbon disk probed by the phosphor counter-electrode at increasing applied voltage (gap of 1 mm). The voltages applied on the display are (a) 1000, (b) 1250, (c) 1500, (d) 1750, and (e) 2000 V.

composite is determined by several emission sites whose properties depend probably on the amount of CNTs on each cavity. In Fig. 2 it can be seen that the electron emission in the cotton-like CNTs (high concentration of nanotubes) occurs at much higher  $E_{th}$  compared with well-dispersed CNTs or less concentrated nanotubes. The cavities that contain a smaller concentration of CNTs on their surfaces should emit an effective field lower than that of the sites rich in high density, cotton-like CNTs. Thus, we believe that the cavities of CNT/VCarbon are the main emission sites in the sample because of the differences between the  $E_{th}$  values of the cotton-like and composite samples (Figs. 2 and 5). In the cotton-like deposits with high concentration of CNTs and amorphous carbon, the screening effect is expected to be larger than in the cavity sites.

The mechanism of electron emission in the CNT/VCarbon electrode is very interesting because both carbon of composite are electron emitter. The VCarbon on its own is a very good emitter as seen in the data. However, the data also show the emission is not steady and has fluctuations. Now, in the case of the CNT grown on VCarbon, a larger beta factor due to the CNT growth on VCarbon in places should be expected, and some of the sharper tips of the VCarbon will have also vaporized. So, though a higher effective beta, the very high betas associated with the substrate would be removed. Now, if this is the case as suggested, the gap distance-angular coefficient ratio would expect steadier and more stable current, and maybe some sacrifice to the current density due to the increased steady state emitting surfaces, each screening the other, and therefore also a decrease in the threshold field. This decrease in the threshold field for higher

current emitting surfaces was observed.<sup>13</sup> This could explain the increase in the threshold field and almost steady current density. The higher beta factors for CNT on CNT were described. Secondary nanotube growth on aligned carbon nanofiber arrays for superior FE.<sup>14</sup> This kind of mechanism seems to be supported by the behavior of slope of  $\ln(I/V^2)$  versus  $1/V$  in Fig. 4, where  $I$  is emission current and  $V$  is the applied voltage (Fowler and Nordheim model). The enhancement factor is proportional to the gap distance-angular coefficient ratio. For CNT/VCarbon this ratio changes a little with an increase in the anode-cathode distance, while for VCarbon the ratio, whose emission current is unstable, it presents a maximum at 452.5  $\mu\text{m}$ . This ratio is about 0.023, 0.020, and 0.021  $\mu\text{m}$  at 200, 300, and 400  $\mu\text{m}$  to CNT/VCarbon and 0.029, 0.082, 0.057, and 0.069  $\mu\text{m V}$  at 352.5, 452.5, 552.5, and 652 mm to VCarbon.

#### IV. CONCLUSIONS

In this work CNT/VCarbon composites were prepared and shown to have good cold FE electrode properties. It is not an easy task to determine the emission area for the CNT/VCarbon composite due to its complex structure. Although there are no conditions to provide an accurate value of the current density of the CNT/VCarbon electrodes, we have used the equation proposed in Refs. 12 and 15, which gave us an effective emission area of about  $11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  at 200  $\mu\text{m}$ . By using this area value, the CNT/VCarbon samples provided an emission of about 4  $\text{mA cm}^{-2}$  (Fig. 5). However, we believe that the real emission area of our electrode is smaller than that determined using the equation  $A = 2\pi R d(2^{1/n} - 1)$ , where  $A$  is the emission area,  $n \sim 18$ ,  $R$  is the radius of the anode 2.5 mm, and  $d$  is the anode-cathode separation. The conversion of the sphere area into a planar surface is a good approximation for flat electrodes based on thin films. The electrode studied here presents several cavities filled partially by CNTs, which is, therefore, a very different situation that is found in large area planar measurement configurations, where often it is used as higher threshold fields for probing FE measurements. In fact, when flat electrodes are probed in the same setup, which was used to study the CNT/VCarbon, higher emission current density can be obtained without burning of the phosphor electrode or overloading of current detection, as what occurred in the case of the composite. Thus, the composite prepared in this work could open unconventional routes for the development of electron FE devices. The fact that the composite cavities act predominantly as emitter sites is an interesting result since it could be used to mount nanotubes with the aim of decreasing the screening effect. In this sense, the CNT loading is a key factor to improving the composite performance for electron FE devices. A better dispersion of CNTs in the cavities should reduce the  $E_{th}$  of the composite, as observed for the CNT/felt samples already cited in the literature.<sup>9-11</sup> Several chemical methods might be used to disperse catalysts used in the CNT growth on VCarbon substrates. The composite can be submitted to chemical treatments for purification or, yet, incorporation of chemical species able to reduce the work functions of CNTs.

054303-5 Matsubara, Rosolen, and Silva

J. Appl. Phys. **104**, 054303 (2008)**ACKNOWLEDGMENTS**

J.M.R. and E.Y.M thank the CAPES (Project No. BEX 0278/04-1), CNPq (Rede de Nanotubos de Carbono, Instituto do Milênio), and FAPESP. J.M.R. also thanks the University of Surrey for their hospitality during his sabbatical leave.

- <sup>1</sup>R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College, London, 1998).
- <sup>2</sup>S. R. P. Silva, J. D. Carsey, G. Y. Chen, D. C. Cox, R. D. Forrest, and C. H. P. Poá, *IEEE Proc.: Circuits Devices Syst.* **151**, 489 (2004).
- <sup>3</sup>K. A. Dean and B. R. Chalamala, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3017 (1999).
- <sup>4</sup>L. Zhong, R. P. G. Wang, W. A. de Heer, and P. Poncharal, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 856 (2002).
- <sup>5</sup>J. M. Bonard, C. Klinkke, K. A. Dean, and B. F. Coll, *Phys. Rev. B* **67**, 115406 (2003).
- <sup>6</sup>R. C. Smith, J. D. Carsey, D. C. Cox, and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063111 (2006); R. C. Smith, D. C. Cox, and S. R. P. Silva, *ibid.* **87**, 103112 (2005).
- <sup>7</sup>M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. Nerushev, and E. E. B. Campbell, *Carbon* **42**, 1165 (2004).
- <sup>8</sup>J. M. Rosolen, C. H. P. Poá, S. Tronto, M. S. Marchesin, and S. R. P. Silva, *Chem. Phys. Lett.* **424**, 151 (2006).
- <sup>9</sup>J. M. Rosolen, S. Tronto, M. S. Marchesin, E. C. Almeida, N. G. Ferreira, C. H. P. Poá, and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 083116 (2006).
- <sup>10</sup>J. M. Rosolen, E. Y. Matsubara, M. S. Marchesin, S. M. Lala, L. A. Montoro, and S. Tronto, *J. Power Sources* **162**, 620 (2006).
- <sup>11</sup>L. A. Montoro and J. M. Rosolen, *Carbon* **44**, 3293 (2006).
- <sup>12</sup>W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 873 (1999).
- <sup>13</sup>C. H. Poá, S. R. P. Silva, P. C. P. Watts, W. K. Hsu, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3189 (2002).
- <sup>14</sup>P. C. P. Watts, S. M. Lyth, S. J. Henley, and S. R. P. Silva, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2147 (2008).
- <sup>15</sup>J. D. Carsey, C. H. Poá, R. D. Forrest, A. P. Burden, and S. R. P. Silva, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1051 (2000).

## 6) Patentes Depositadas

**“Processo para obtenção seletiva de nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos com alta densidade de defeitos estruturais, nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos e processo para tornar semicondutora e/ou hidrofílica a superfície de carbonos, materiais carbonáceos e qualquer substrato” – PI0901840-9**

A presente invenção se refere a um processo para a obtenção seletiva e direta de nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos sob a forma de pó ou sobre substratos, sem a necessidade de etapas adicionais de funcionalização, os quais apresentam em sua superfície uma elevada densidade de defeitos estruturais e nitrogênio, oxigênio, hidrogênio em sua composição. Mais especificamente, a presente invenção se refere a um processo para a fabricação seletiva de nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos o qual compreende a submissão de um substrato, previamente impregnado com um catalisador, à Deposição Química a Vapor (CVD). Adicionalmente, a presente invenção se refere a um processo para tornar a superfície de carbonos e materiais carbonáceos e vários outros substratos em semicondutores e/ou hidrofílicos utilizando nanotubos de carbono que não são submetidos a processos químicos de funcionalização.

**“Processo para a fabricação de compósito de nanotubos de carbono e feltro de carbono e compósito de nanotubos de carbono e feltro de carbono” –  
C10701709-0**

Refere-se a presente invenção a um processo para fabricação de compósito de nanotubos de carbono e feltro de carbono em que o feltro é utilizado como suporte para o crescimento de nanotubos empregando catalisadores, de tal modo que a estrutura tridimensional do compósito é composta por nanotubos de carbono formando uma estrutura porosa a gases e líquidos. O suporte para o crescimento de nanotubos de carbono é um substrato tridimensional selecionado dentre malhas, telas metálicas de carbono, tecidos de carbono, partículas de carbono, carbono vítreo, zeólitas, alumina, pedra brita, argila.

## 7) Referências Bibliográficas

---

<sup>1</sup> Gogotsi, Y. Carbon Nanomaterials. Philadelphia, USA, 2004. Edited by Taylor and Francis Group, CRC Press Web.

<sup>2</sup> See, C. H; Harris, A. T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 997-1012, 2007.

<sup>3</sup> Gao, R.; Wang, Z. L.; Fan, S. Kinetically controlled growth of helical and zigzag Shapes of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 1227-1234, 2000.

<sup>4</sup> Endo, M. et al. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Applied Physics Letters*, v. 80, p.1267-1269, 2002.

<sup>5</sup> Kim, Y. A. et al. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 355, p. 279-284, 2002.

<sup>6</sup> Endo, M. et al. Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type carbon nanofibers. *Nano Letters*, v. 3, p. 723-726, 2003.

<sup>7</sup> Baughman, R. H. et al. Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.

<sup>8</sup> Thostenson, T.; Ren, Z. T.; Chou, W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, v. 61, p.1899–1912, 2001.

<sup>9</sup> Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, S. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 1579-1581, 1992.

<sup>10</sup> Tanaka, K.; Yamabe, T.; Fukui, K. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Oxford, UK, 1999. Edited by Elsevier Science Ltda,

<sup>11</sup> Liu, Q. et al. Semiconducting properties of cup-stacked carbon nanotubes. *Carbon*, v. 47, p. 731-736, 2009.

---

<sup>12</sup> See, C. H.; Harris, A. T. A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 267-269, 2008.

<sup>13</sup> NanoLab. Disponível em: <<http://www.nanolab.com>>. Acesso em: 09 nov. 2009.

<sup>14</sup> Montoro, L. A.; Rosolen, J. M. Synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes by arc-water method. *Carbon*, v. 43, p. 200-203, 2005.

<sup>15</sup> Tibbetts, G. G. Vapor-grown carbon fibers: status and prospects. *Carbon*, v. 27, p. 745-747, 1989.

<sup>16</sup> Smalley, R. E. et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, v. 313, p. 91-97, 1999.

<sup>17</sup> Mi, W. et al. A study on the effects of carrier gases on the structure and morphology of carbon nanotubes prepared by pyrolysis of ferrocene and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixture. *J. Nat. Gas Chem.*, v. 14, p 151-155, 2005.

<sup>18</sup> Saito, K. et al. Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNT. *Carbon*, v. 45, p.833-838, 2007.

<sup>19</sup> Danafar, F. et al. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes – a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 37-48, 2009.

<sup>20</sup> Xiang, R. et al. Acetylene-accelerated alcohol catalytic chemical vapor deposition growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, p. 7511-7515, 2009.

<sup>21</sup> Li, Y. L. et al. Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from ethanol by catalytic gas flow CVD reactions. *Nanotechnology*, v. 18, 2007.

<sup>22</sup> Cele, L. M.; Coville, N. J. The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process. *Carbon*, v. 47, p. 1824-1832, 2009.

<sup>23</sup> Huang, C. W. et al. Temperature effect on the formation of catalysts for growth of carbon nanofibers. *Carbon*, v. 47, p. 795-803, 2009.

<sup>24</sup> Silva, S. Ravi P. et al. The role of the gas species on the formation of carbon nanotubes during thermal chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, v. 19, 2008.

- 
- <sup>25</sup> Esconjauregui, S.; Whelan, C. M.; Maex, K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. *Carbon*, v. 47, p. 659-669, 2009.
- <sup>26</sup> Rodriguez, N. M.; Chambers, A.; Baker, T. K. Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures. *Langmuir*, v. 11, p. 3862-3866, 1995.
- <sup>27</sup> Moodley, P.; Loos, P. C.; Niemantsverdriet, J. W. Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter? *Carbon*, 2009.
- <sup>28</sup> Brukh, R.; Mitra, S. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chemical Physics Letters*, v. 424, p. 126-132, 2006.
- <sup>29</sup> Geim, A. K. et al. Graphene: Status and prospects. *Science*, v. 324, p. 1530-1534, 2009.
- <sup>30</sup> Banerjee, S.; Wong, S. S. Structural Characterization, Optical Properties, and Improved Solubility of Carbon Nanotubes Functionalized with Wilkinson's Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* v. 124, p. 8940-48, 2002.
- <sup>31</sup> Herbst, M. H.; Macedo, M. I. F.; Rocco, A. M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. *Quím. Nova* v. 27, p. 986-992, 2004.
- <sup>32</sup> Carmo, M. et al. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. *J. Power Sources*, v. 142, p. 169-176, 2005.
- <sup>33</sup> Zhang, J. et al. Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. *Science*, v. 322, p. 73-77, 2008.
- <sup>34</sup> Matsubara, E. Y. et al. Composite of Carbon Nanotube/carbon felt functionalised with Ferrocene di-carboxylic acid. In: *NT07: Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, 2007. Ouro Preto.
- <sup>35</sup> Bond, A. M.; Miao, W.; Raton, C. L. Mercury (II) immobilized on carbon nanotubes: synthesis, characterization, and redox properties. *Langmuir*, v. 16, p. 6004-6012, 2009.
- <sup>36</sup> Li, Y. H. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 41, p. 2787-2792, 2003.



- 
- <sup>37</sup> Banerjee, S.; Wong, S. S. Structural characterization, optical properties, and improved solubility of carbon nanotubes functionalized with Wilkinson's catalyst. *Journal of American Chemical Society*, v. 124, p. 8940-8948, 2002.
- <sup>38</sup> Ayala, P. et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, v. 48, p. 575-586, 2009.
- <sup>39</sup> Shen, G. et al. Synthesis, characterization and field-emission properties of bamboo-like  $\beta$ -SiC nanowires. *Nanotechnology*, v. 17. 3468-3472, 2006.
- <sup>40</sup> Matsushima, M. et al. Field Emission from Bamboo-Like Multiwalled Carbon Nanotube Arrays Enhanced by Mild Oxidation. *Jpn J Appl Phys Part 2*, v. 42, p. L1036-L1038, 2003.
- <sup>41</sup> Mullera, J. et al. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 207, p. 221– 231, 2005.
- <sup>42</sup> Warheit, D. B. et al. Comparative Pulmonary Toxicity Assessment of Single-wall Carbon Nanotubes in Rats. *Toxicological Sciences*, v. 77, p. 117-125, 2004.
- <sup>43</sup> C.W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R. L. Hunter, Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation, *Toxicological Sciences*, v. 77, p. 126–134, 2004.
- <sup>44</sup> Palazzo, B. et al. Biomimetic hydroxyapatite-drug nanocrystals as potential bone substitutes with antitumor drug delivery properties. *Advanced functional materials*, v. 17, p. 2180-2188, 2007.
- <sup>45</sup> Kostarelos, K.; Bianco, A.; Prato, M. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. *Nature nanotechnology*, v. 4, p. 627-633, 2009.
- <sup>46</sup> Keiser, M. J. et al. Predicting new molecular targets for known drugs. *Nature*, v. 462, p. 175-181, 2009.
- <sup>47</sup> Franchi, L. P.; Matsubara, E. Y.; Rosolen, J. M.; Takahashi, C. S. Avaliação do potencial citotóxico e genotóxico de nanotubos de carbono. In: Congresso Brasileiro de Genética, 55., 2009, Águas de Lindóia.
- <sup>48</sup> INPI. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y. Processo para obtenção seletiva de nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos com alta densidade de defeitos

---

estruturais, nanotubos de carbono semicondutores e hidrofílicos e processo para tornar semicondutora e/ou hidrofílica a superfície de carbonos, materiais carbonáceos e qualquer substrato. PI0901840-9, 2009.

<sup>49</sup> INPI. Rosolen, J. M.; Matsubara, E. Y.; Moraes, L. A. B. Processo para a fabricação de compósitos de nanotubos de carbono e compósito de nanotubos de carbono e feltro de carbono. C10701709-0, 2009.

<sup>50</sup> Rosolen, J. M. et al. Electron field emission of carbon nanotubes on carbon felt. *Chemical Physics Letters*, v. 424, p. 151-155, 2006.

<sup>51</sup> Rosolen, J. M. et al. Carbon fibers with cup-stacked-type structure: An advantageous support for Pt-Ru catalyst in methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, v. 160, p. 997-1002, 2006.

<sup>52</sup> Matsubara, E. Y. et al. Carbon nanotube/felt composite electrodes without polymer binders. *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 620–628, 2006.

<sup>53</sup> Baker, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, v. 27, p. 315-323, 1989.

<sup>54</sup> Yi, S. et al. Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers. *Carbon*, v. 46, p. 365-389, 2008.

<sup>55</sup> Mathur, R. B.; Chatterjee, S.; Singh, B. P. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 1608-1615, 2008.

<sup>56</sup> Zhang, Q. et al. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties. *Composites Science and Technology*, v. 69, p. 594–601, 2009.

<sup>57</sup> Rosolen, J. M. et al. Electrochemical insertion of lithium into a doped diamond film grown on carbon felt substrates. *Diamond & Related Materials*, v. 14, p. 679–684, 2005.

<sup>58</sup> Almeida, E. C. et al. Correlation between chemical vapor deposited diamond and carbon fibers substrates. *J. Mater. Sci*, v. 42, p. 2250-2254, 2007.

<sup>59</sup> Shioyama, H. The production of a sheath around a stacked-cup carbon nanofiber. *Carbon*, v. 43, p. 195–213, 2005.

- 
- <sup>60</sup> Endo, E. et al. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 1267-1269, 2002.
- <sup>61</sup> Endo, M. et al. Selective and Efficient Impregnation of Metal Nanoparticles on Cup-Stacked-Type Carbon Nanofibers. *Nano Letters*, v. 3, P. 723-726, 2003.
- <sup>62</sup> Endo, M. et al. Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment. *Carbon*, v. 41, p. 1941-1947, 2003.
- <sup>63</sup> Kim, C. et al. High performance of cup-stacked-type carbon nanotubes as a Pt–Ru catalyst support for fuel cell applications. *Journal of Applied Physics*, v. 96, p. 5903-5905, 2004.
- <sup>64</sup> Kim, Y. A. et al. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 355, p. 279–284, 2002.
- <sup>65</sup> Matsubara, E. Y.; Felisberti, M. I.; Rosolen, J. M. Mechanical properties of Silicone/carbon nanotubes/carbon felt composite. In: 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, 2009. Rio de Janeiro.
- <sup>66</sup> Greg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982
- <sup>67</sup> Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S., Teller, E. J. *Amer. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723, 1940.
- <sup>68</sup> Manual do Equipamento, Nova Quantachrome.
- <sup>69</sup> Silva, L. A. Propriedades vibracionais de defeitos de nitrogênio em nanotubos de carbono. 2008. Dissertação (Mestrado em ciências). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- <sup>70</sup> Villalpando-Paez, F. et al. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN<sub>x</sub> nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 386, p. 137-143, 2004.
- <sup>71</sup> Terrones, M. et al. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Applied Physics A*, 74, p. 355-361, 2002.
- <sup>72</sup> Bao, S. et al. Strong effects of substitute nitrogen-doping on linear optical absorption spectra of zigzag carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, v. 2, 2007.

---

<sup>73</sup> Droppa Jr., R. et al. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 299, p. 874-879, 2002.

<sup>74</sup> Sjöström, H. et al. Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure. *Physical Review Letters*, v. 75, p. 1336-1342, 1995.

<sup>75</sup> Misra, A. et al. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, v. 15, p. 385-388, 2006.

<sup>76</sup> Montoro, L. A.;Corio, P.; Rosolen, J. M. A comparative study of alcohols and ketones as carbon precursor for multi-walled carbon nanotube growth. *Carbon*, v. 45, p. 1234-1241, 2007.