LQES	MONOGRAFIA
	NANOTUBOS DE CARBONO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
	Odair Pastor Ferreira

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento impressionante, sobretudo, em relação às suas ligações químicas. Quanto átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades interamente distintas podem ser gerados, como é o caso do grafite e do diamante. Tudo depende da natureza da ligaçao entre dois carbonos adjacentes. Tal elemento, pode ainda, formar estruturas fechadas, contendo dezenas de átomos, como é o caso dos *fulerenos* e *nanotubos de carbono* (NTC) [(1)]. O elemento carbono pode ainda se ligar a outros elementos, levando a formação de uma infinidade de compostos. Este comportamento se deve as diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp^3, sp^2 e sp).

Kroto e colaboradores [(2)] surpreenderam, em 1985, sintetizando os *fulerenos*. A arquitetura do carbono sp^2 e defeitos topológicos fornecem as condições necessárias para que as camadas planas da grafite sejam fechadas [(1)]. Desta maneira, o caráter nominal da hibridização dos átomos de carbono nos fulerenos seria sp^2.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima [(3)], apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os NTC são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de mícrons, levando a grandes razões comprimento/diâmetro.

Os NTC apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A constituição básica do retículo do nanotubo é as ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Portanto, nos nanotubos o carbono também se encontraria com uma hibridização nominal sp^2 [(4)]. Devido às suas características únicas, os NTC provocaram uma grande euforia nos pesquisadores que trabalham na área de química e física de materiais como pode ser verificado pelo crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas a tais nanoestruturas, desde sua descoberta (Figura 1).

Os NTC podem ser dividos em duas categorias: *(i)* nanotubos de parede única ou simples (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica

de grafite, e *(ii)* nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês *multi-walls nanotubes*), que são constituídos de vários cilindros concênctricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro [5]. Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas.

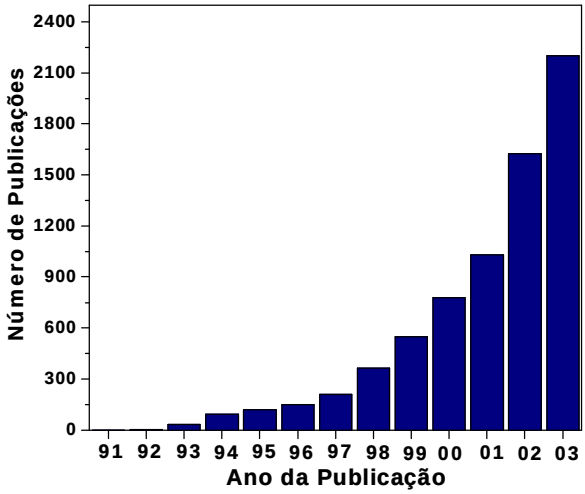


Figura 1: Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde sua descoberta em 1991. Pesquisa feita na *Web of Science* com a palavra chave *"carbon nanotubes"*.

Os nanotubos de carbono seriam formados a partir de uma camada de grafite (*grafeno*) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos (Figura 2). A força motriz para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos [4]. Desta maneira, a eliminação de tais ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura.

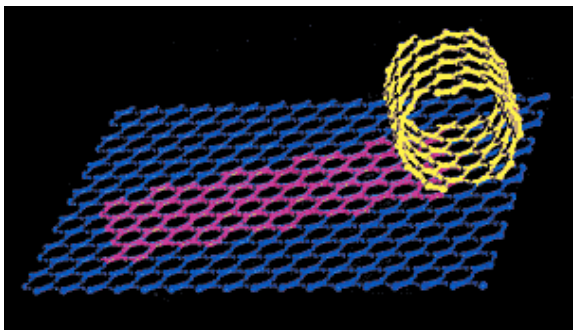
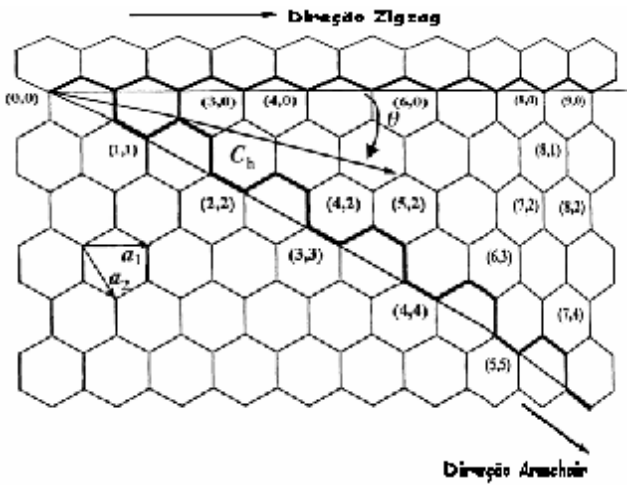


Figura 2: Representação esquemática de uma camada de grafite (*grafeno*) que origina um nanotubo [6].

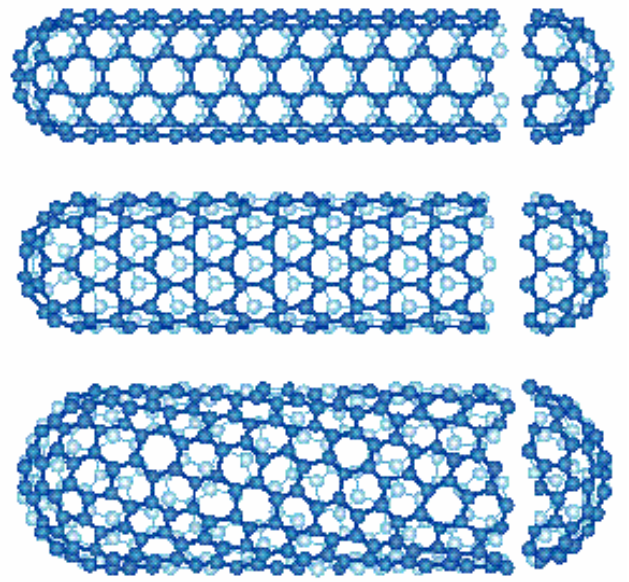
Existem várias possibilidades de direção para a camada de grafite enrolar, gerando um nanotubo. Desta maneira, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral. O vetor quiral C_h é definido na Equação 1:

$$C_h = na_1 + ma_2 \qquad (1)$$

onde a_1 e a_2 são vetores unitários do retículo do grafeno (Figura 3a) e *n* e *m* são números inteiros (direção *x* e *y* na camada de grafeno).



(3a)



(3b -armchair)

(3c -zigzag)

(3d -quiral)

Figura 3: (a) Camada de grafeno mostrando vetor quiral C_h e ângulo quiral θ [5]. (b) Modelo de SWNT *armchair*, (c) modelo de SWNT *zigzag* e (d) modelos de SWNT quiral [7].

O ângulo quiral é definido pela Equação 2:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right),\ 0 \le \theta \le 30^0 \quad (2)$$

O vetor quiral C_h conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno. O ângulo quiral é o ângulo em relação à direção *zigzag*. Cada par (*n,m*) (Figura3a) gera um modo diferente da camada de grafite se enrolar, levando a um nanotubo de certa quiralidade (ângulo quiral). Casos limites aparecem quando *n = m ¹ 0*, formando tubos *armchair* (Figura 3b) e quando *n ¹ 0 e m = 0*, formando tubos *zigzag* (Figura 3c). Tubos quirais (Figura 3d) são formados nas demais combinações de *n* e *m*, na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária são alinhados sobre uma espiral [1].

A diversidade de combinações de configuração (*n, m* e *q*), realmente, é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de parede múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zigzag* ou quiral.

As propriedades dos SWNT são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente, as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite foi enrolada, influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos. Aqueles na qual *n - m = 3k*, sendo *k* um inteiro diferente de zero, são semicondutores com *band gap* muito pequeno (alguns pesquisadores os consideram metálicos). Todos os outros nanotubos são semicondutores [8]. Foi observado que para NTC semicondutores a energia do *band gap* apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. *Band gap* de 0,4-1,0 eV pode ser esperado para SWNT com diâmetros entre 0,6 e 1,6 nm [9]. As propriedades eletrônicas de MWNT perfeitos são muito similares as do SWNT, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interações de van der Waals).

As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos nanotubos de carbono nanoestruturas fascinantes e atrativas para muitas aplicações, principalmente, no campo da nanotecnologia. Os NTC têm sido utilizados como fontes de elétrons para *diplays* de tela plana, pontas (*tips*) para microscópio de sonda, estocagem de gás, suporte para catalisadores, na obtenção membranas para filtração molecular, aditivos para polímeros, sensores, capacitores de alta potência, resistores quânticos, condutores balísticos, nanopinças, músculos artificiais e estão sendo cotados para próxima geração de dispositivos de eletrônica molecular [10].

Com tantas aplicações almejadas, torna-se claro que síntese é um fator fundamental para o desenvolvimento da tecnologia ligada aos nanotubos, porque algumas das aplicações descritas

acima, demandam nanotubos com uniformidade de diâmetro e de quiralidade e ainda, às vezes, requerem grandes quantidades, boa qualidade (ausência de defeitos estruturais) e alta pureza dos nanotubos. Além disso, uma completa caracterização da estrutura atômica dos nanotubos é essencial para entender as propriedades medidas. A caracterização estrutural também é importante para entender os mecanismos de crescimento e estudar a influência das condições de síntese sobre os nanotubos produzidos. Neste Trabalho serão abordados os principais métodos de preparação e caracterização dos nanotubos de carbono, discutindo alguns trabalhos relevantes para o desenvolvimento da área.

2. DESENVOLVIMENTO

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em duas seções. A primeira trata dos métodos de síntese e mecanismos de crescimento e a segunda dos métodos de caracterização aplicados aos nanotubos.

2.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de NTC são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 ^{0}C. O método de CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, geralmente, é realizada em temperaturas abaixo de 1000 ^{0}C. O detalhamento de cada um destes métodos será descrito abaixo, juntamente com uma discussão de parâmetros importantes em cada um deles. A Tabela 1 apresenta a progressão dos principais trabalhos relacionados à síntese dos nanotubos de carbono.

Tabela 1: Eventos mais importantes na área de síntese de nanotubos e métodos utilizados.

Ano	*Natureza do nanotubo*	*Método de síntese*
1991	MWNT, baixo rendimento [3]	Descarga por arco
1992	MWNT, grandes quantidades [11]	Descarga por arco
1993	SWNT utilizando catalisador [12,13]	Descarga por arco
1996	SWNT, feixes de nanotubos, usando catalisador[14]	Ablação por laser
1998	MWNT alinhados sobre superfície [15]	CVD
1998	SWNT sobre silício [16]	CVD

2.1.1. DESCARGA POR ARCO

O método de descarga por arco é bastante utilizado na preparação de NTC. O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite (diâmetro entre 6-10 mm), em uma câmara de aço, geralmente, contendo um gás inerte (Figura 4) [17]. Os dois eletrodos de grafite (cátodo e ânodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (<1 mm), para que a corrente passe e, desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta (3000–4000^{0}C). A grafite é sublimada, do eletrodo positivo (ânodo), é depositado no cátodo ou nas paredes da câmara. Tais depósitos contêm os nanotubos. Para manter o arco entre os eletrodos, o ânodo deve ser movimentado continuamente, no sentido do cátodo, para conservar uma distância constante entre eles e evitar flutuações no plasma. Geralmente, o diâmetro do ânodo é menor do que do cátodo.

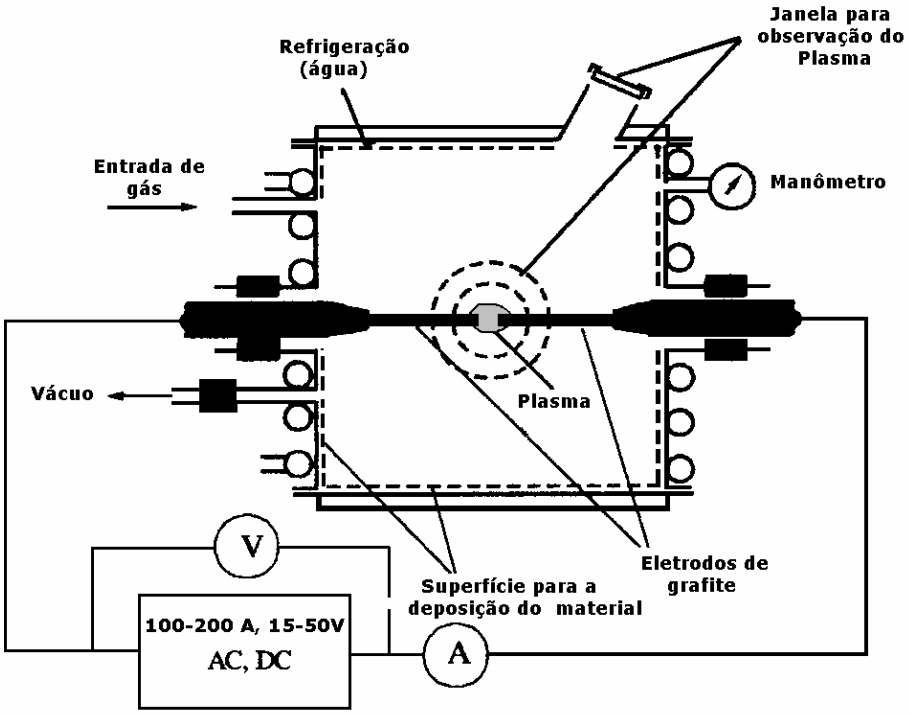


Figura 4: Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para a síntese NTC [17].

O método de descarga por arco foi utilizado por Iijima [3] na obtenção dos primeiros nanotubos registrados (Figura 5). As condições experimentais utilizadas por tal pesquisador assemelhava-se às condições de síntese de C_{60}, porém a pressão na câmara reacional era menor.

O gás inerte utilizado foi o argônio (100 torr). Os tubos obtidos por Iijima apresentavam vários cilindros concêntricos, MWNT (Figura 5), com variações nos diâmetros internos e externos e no número de paredes. Porém, a quantidade de nanotubos obtida foi muito pequena, e a maior parte do material recolhido no cátodo era constituído por partículas com outras morfologias.

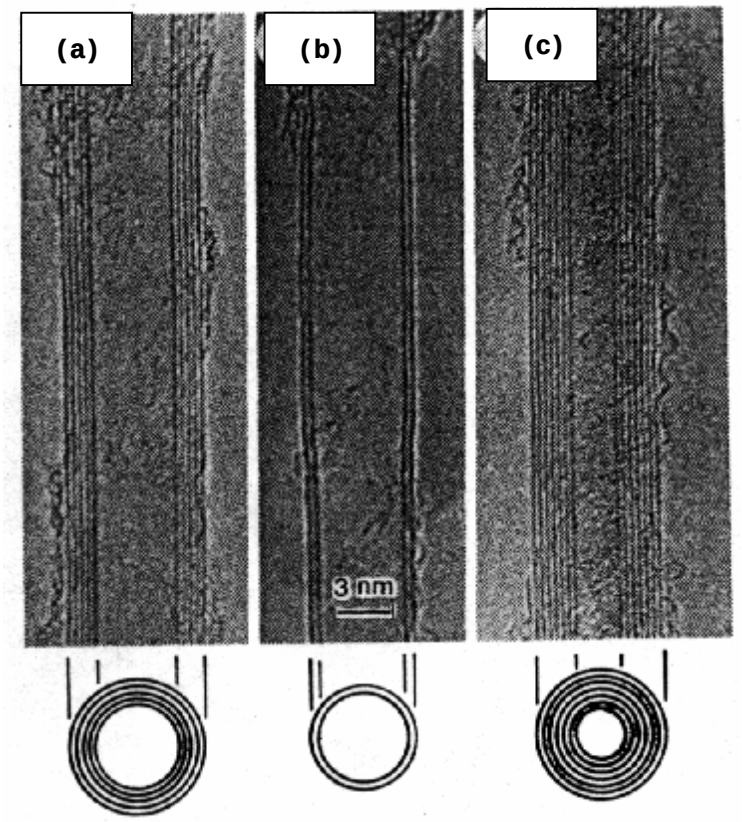


Figura 5: Imagens TEM dos NTC coaxiais, sintetizado por Iijima [3]. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paresdes e (c) 7 paredes.

Por intermédio de cálculos teóricos foi demonstrado que os nanotubos poderiam apresentar propriedades eletrônicas excepcionais. Tais previsões incentivaram muitos pesquisadores a investigar modos de aumentar o rendimento e a pureza dos nanotubos, utilizando a técnica de descarga por arco, e desta maneira, realizar medidas experimentais para comprovar as previsões.

Ebbesen e colaboradores [11] demonstraram ser possível obter gramas de nanotubos. Para otimizar o rendimento, as condições de síntese tais como, o tipo do gás inerte (hélio ou argônio), a natureza da corrente elétrica aplicada entre os eletrodos (ac ou dc), a voltagem e o tamanho dos eletrodos foram variados. Foi encontrado que pressão do gás na câmara é extremamente importante, sendo que o melhor rendimento e o material mais puro foram conseguidos com 500 torr de hélio (em pressões maiores ou menores os rendimentos foram inferiores), para um

potencial aplicado de 18 V. O rendimento máximo foi de 25 % em relação à quantidade total do material sublimado. Quando o argônio foi utilizado o rendimento total foi muito menor. Um resultado semelhante foi observado quando corrente alternada foi aplicada entre os eletrodos. A variação do potencial aplicado, entre 10-18 V, mostrou ter um pequeno efeito na qualidade dos tubos. No intervalo estudado, nenhuma variável mostrou ter controle sobre o diâmetro dos tubos formados. Mesmo com a otimização dos parâmetros de síntese, partículas com outras morfologias foram observadas junto com os tubos. O diâmetro dos tubos foi da ordem de 2-20 nm e o comprimento acima de 1 μm.

Quando uma mistura de carbono e metais de transição (<5%), tipicamente Fe, Co, Ni, Y ou uma combinação deles, foi colocada no ânodo e submetido a descarga por arco, nanotubos de parede simples foram obtidos [12-13, 18]. Tais nanotubos se apresentam isolados (Figura 6) ou na forma de feixes (Figura 7). Acredita-se que as partículas metálicas atuem como catalisadores homogêneos, na fase vapor, assistindo o crescimento dos SWNT [12].

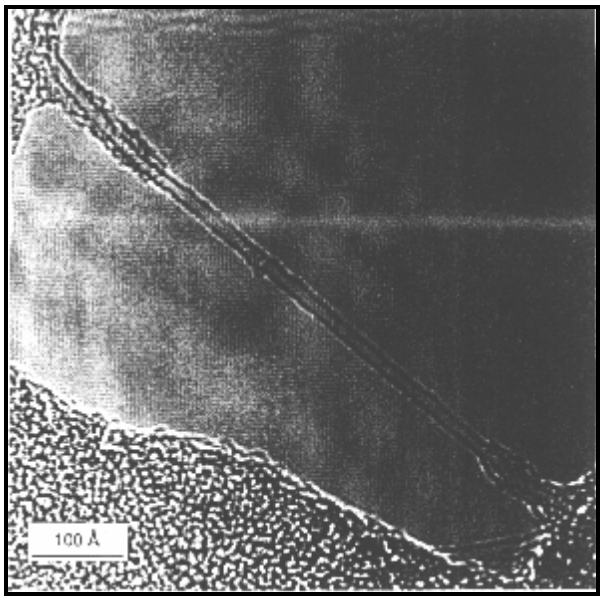


Figura 6: Imagem TEM de SWNT isolado, contendo partículas com outras morfologias ao seu redor [13].

No reator utilizado por Journet e colaboradores [18] para obter SWNT, foram observadas várias regiões de depósito de material contendo carbono. Num total de 2 g de material evaporado do ânodo, grande parte encontrada-se como fuligem nas paredes do reator, estruturas tipo "teia de aranha" foram encontradas entre o cátodo e a parede do reator, um depósito cilíndrico foi formado na ponta do cátodo e, finalmente, um pequeno colar (20 % da massa) deposita-se ao redor do cátodo. Tal colar possui a maior quantidade de SWNT (80 % da massa). Isto significa

que a temperatura e os gradientes de temperatura, no tempo e espaço, dentro do reator tem um papel fundamental para a formação dos nanotubos, pois tais nanoestruturas foram formadas em uma região bem específica do reator. Além dos SWNT, são observadas partículas esféricas distribuídas aleatoriamente com diâmetro de 2 a 20 nm, geralmente, encontram-se mergulhadas em carbono amorfo. Provavelmente, tais nanopartículas são formadas pelo catalisador metálico remanescente.

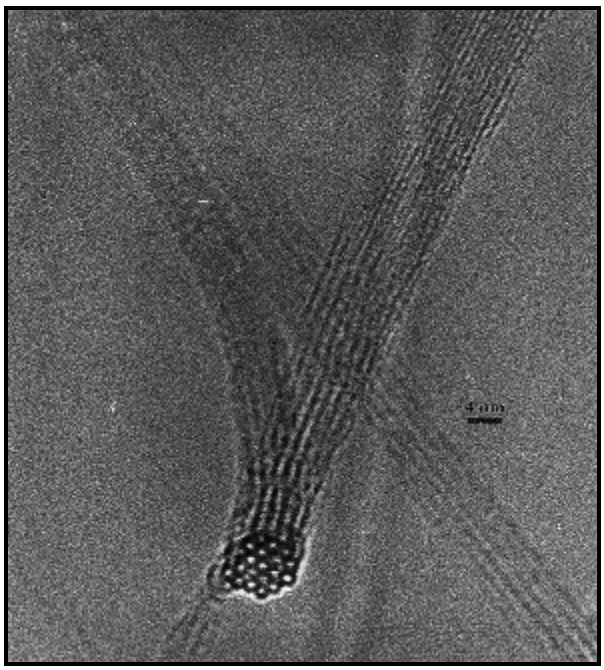


Figura 7: Imagem de HRTEM de um feixe de SWNT. O feixe consiste de aproximadamente 20 SWNT de diâmetros uniformes [18].

O diâmetro dos SWNT aproxima-se de 1 nm, tanto daqueles isolados como daqueles presentes nos feixes. O comprimento encontra-se em um intervalo bastante amplo, podendo variar de 500 nm até mais de 10 μm [12-13, 18]. As condições de síntese são bastante variadas (geometria do reator, pressão no reator, voltagem e corrente aplicadas), porém, na presença de um metal catalisador os SWNT estão sempre presentes.

No método de descarga por arco, existem muitas variáveis que podem influenciar na qualidade, rendimento e distribuição de diâmetros dos nanotubos. Desta maneira, muitos estudos têm sido realizados na tentativa de otimizar as condições de síntese.

Zhang e colaboradores [19] investigaram o efeito da natureza do gás inerte (hélio ou argônio), no intervalo de pressão de 80-680 torr, na distribuição de diâmetros de MWNT e na taxa de conversão do grafite evaporado em depósito no cátodo, onde são formados os nanotubos. A distribuição de diâmetros dos nanotubos produzidos em argônio foi menor do que em hélio, para

uma pressão constante (Figura 8). Tal estudo também revelou que o diâmetro médio dos nanotubos produzidos em argônio foi menor do que daqueles em hélio (Figura 8).

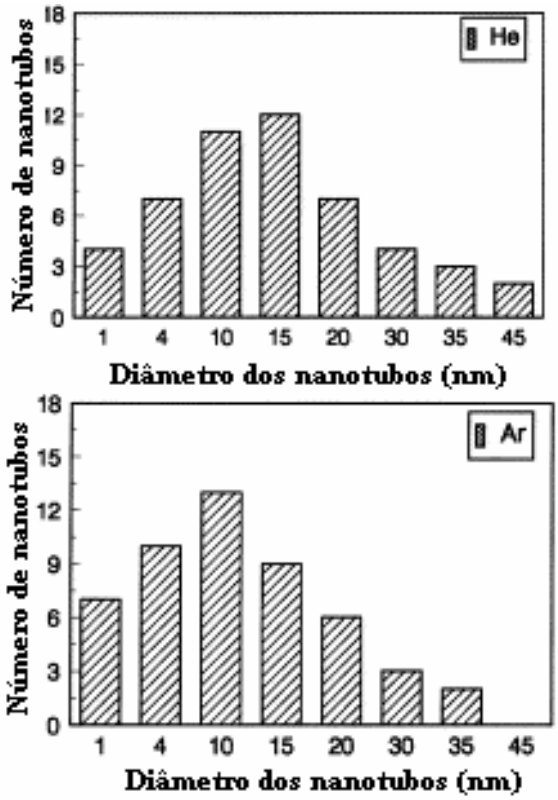


Figura 8: Histogramas mostrando a freqüência de nanotubos de diferentes diâmetros em 50 tubos produzidos com He e Ar, respectivamente [19].

No processo de descarga por arco, parte da grafite evaporada é convertida em fuligem, depósito nas paredes do reator, e parte se transforma em um depósito no cátodo. Quanto maior a quantidade de material depositado no cátodo maior o rendimento na produção de nanotubos. A eficiência de depósito de grafite no cátodo depende da pressão na câmara (Figura 9). Entretanto, a eficiência em argônio foi maior do que em hélio, indicando que um maior rendimento na produção de nanotubos pode ser alcançado quando argônio for utilizado. Tal observação é explicada pela menor condutividade térmica do argônio. O rápido resfriamento do hélio favorece a formação de fuligem, enquanto o argônio consegue manter a alta temperatura do vapor de carbono, favorecendo a formação de nanotubos que necessitam de uma maior energia de formação do que a fuligem (basicamente composta de fulerenos).

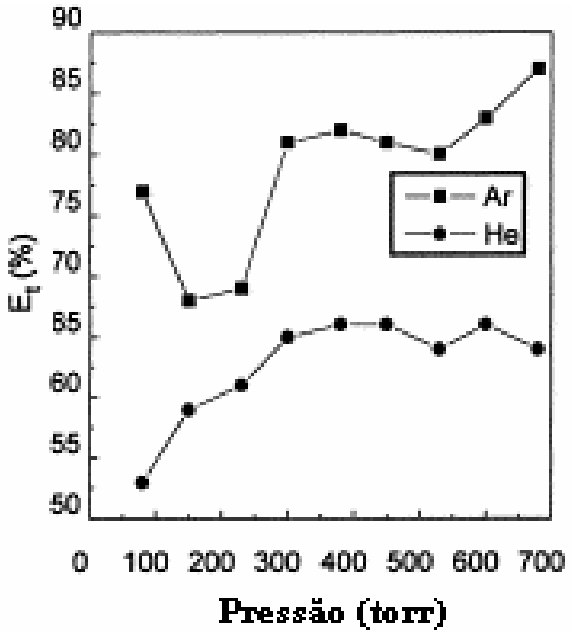


Figura 9: Eficiência de conversão da grafite consumido no ânodo em deposito no catodo [19].

Cadek e colaboradores [20] variando a pressão e a corrente durante a geração do arco, demonstraram que o rendimento e pureza dos MWNT aumentam quando a densidade de corrente e pressão foram aumentadas para as condições limites do aparato experimental utilizado (195 A/cm^2 e 500 torr de hélio). Nestas condições foi possível produzir 24 mg/min de material que continha 48% de nanotubos.

Recentemente, Bae e colaboradores [21] demonstraram ser possível controlar o diâmetro de SWNT, utilizando um aparato no qual o ânodo é girado durante a produção do arco. Além disso, a rotação do ânodo (5000 e 1000 rpm) levou a SWNT com menores diâmetros do que aqueles produzidos pelo procedimento convencional. O rendimento de SWNT também aumentou. Estes resultados indicam que a força centrífuga originada pela rotação do ânodo poderia controlar a distribuição de diâmetros dos SWNT através do controle da energia cinética do sistema e/ou a temperatura de nucleação. Segundos os autores experimentos adicionais estão sendo realizados para esclarecer o mecanismo do controle do diâmetro dos SWNT.

Descarga por arco em atmosfera de hidrogênio também tem sido utilizada para a produção de MWNT [22-23]. Os nanotubos obtidos apresentam uma boa qualidade e uma pequena porcentagem de nanopartículas com outras morfologias. Uma das características mais marcantes dos nanotubos produzidos por descarga elétrica em hidrogênio foi seu pequeno diâmetro interno, da ordem de 5-7 Å. Estes resultados indicam que a natureza do plasma obtido pela descarga elétrica interfere nas características dos tubos obtidos.

O método de descarga por arco apresenta várias limitações para sua aplicação comercial, apesar dos bons resultados alcançados na síntese de nanotubos. A primeira é que o aumento de escala do sistema é limitado por considerações práticas, tais como, energia requerida, tamanho do ânodo e dissipação do calor gerado. Em adição, este processo opera em domínios altamente energéticos onde um controle preciso é difícil de ser obtido ou mantido. Finalmente, o produto obtido apresenta várias impurezas o que necessitaria de processos de purificação. Entretanto, o método apresenta a vantagem de que os nanotubos obtidos possuem uma qualidade estrutural excelente, devido à presença de poucos defeitos tanto no seu corpo como em suas pontas. Tal característica é alcançada pelo fato que os tubos são obtidos a altas temperaturas.

2.1.2. ABLAÇÃO POR LASER

O método de ablação por laser também tem sido utilizado na síntese de NTC, e assemelha-se em alguns aspectos ao método de descarga por arco. Neste método, a grafite é vaporizado pela irradiação laser na presença de um gás inerte (Figura 10) [24-26]. Historicamente, a ablação por laser foi o primeiro método utilizado para gerar fulerenos na fase gasosa [2].

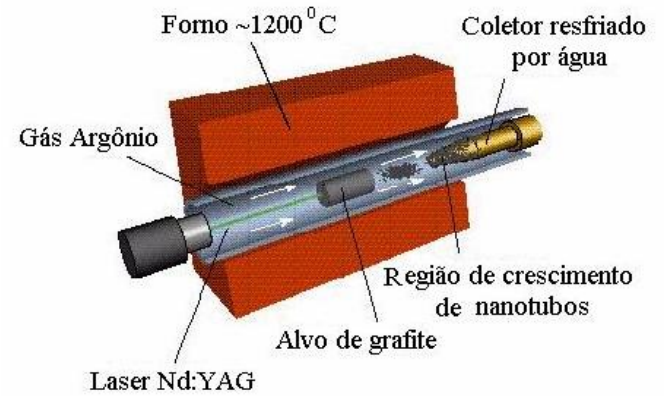


Figura 10: Representação esquemática do aparato experimental de ablação por a laser [26].

No método de ablação por laser o carbono é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite (d~1,25 cm) em um fluxo de hélio ou argônio de velocidade de 0,2-2 cm/s e pressão de 500 torr [24-25]. O grafite é colocada no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado (< 10 torr) e a temperatura é aumentada para 1200 ^{0}C. O tubo, então, é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com o auxílio de lentes para produzir um *spot* de 3-6 mm. O laser varre toda a superfície do alvo de grafite para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. A fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas,

na zona de alta temperatura, e deposita tais espécies em um coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo (Figura 10). O laser utilizado, geralmente, é um laser pulsado Nd:YAG.

Thess e colaboradores [14] propuseram o uso de dois lasers pulsados sucessivos para minimizar a quantidade de carbono depositado como fuligem. O segundo laser quebraria as partículas maiores produzidas pelo primeiro, alimentado o crescimento de estruturas tubulares.

O método de ablação por laser também produz nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Os MWNT são produzidos quando grafite puro é submetido a ablação [24]. Os tubos obtidos apresentam de 4 a 24 cilindros concêntricos e comprimento superior a 300 nm. Quando a temperatura do forno foi reduzida, as paredes dos nanotubos apresentaram muitos defeitos estruturais e quando a temperatura foi menor do que 200 ^{0}C, nenhum tubo foi observado. Por outro lado, os SWNT são produzidos quando uma pequena quantidade de metal de transição, geralmente Co, Ni, Fe e Y ou uma combinação deles, é misturada ao grafite [14,25]. Os SWNT apresentam uniformidade de diâmetros. Estes nanotubos apresentam uma grande tendência de formar feixes como os SWNT obtidos através do método de descarga por arco. Foi observado que a maioria dos tubos eram *armchair,* porém tubos com outras quiralidades também foram obtidos. O metal, novamente, apresenta um papel fundamental para a obtenção de SWNT, entretanto o mecanismo ainda não é muito bem estabelecido. Os nanotubos produzidos por ablação a laser são mais puros do que aqueles produzidos por descarga por arco (70-90 % de pureza) [14]. As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando a necessidade de uma etapa de purificação.

O rendimento depende de vários fatores tais como: o tipo de catalisador, potência e comprimento de onda do laser, temperatura do forno, pressão, tipo do gás e geometria do fluxo próximo do alvo de grafite.

2.1.3 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

O método de deposição química de vapor (CVD) vem sendo largamente aplicado na obtenção NTC. Tal método oferece rotas nos quais os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os nanotubos são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor. O catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado sobre um substrato. Novamente, o catalisador é fundamental para a obtenção dos nanotubos. O papel do catalisador será discutido posteriormente na seção Mecanismos de Crescimento.

Os procedimentos nos quais utilizam a geração de catalisador *in situ*, geralmente, empregam metalocenos [27-29] ou $Fe(CO)_5$ [30-31] com fontes de metais. Sen e colaboradores [27] realizaram a decomposição de uma mistura de metaloceno (ferroceno, cobaltoceno e niquelceno)/benzeno para a obtenção de MWNT. Tais decomposições foram realizadas em um forno tubular de dois estágios contendo um tubo de quartzo. No primeiro, foi colocado o metaloceno (temperatura de ~200 ^{0}C) e o vapor gerado devido à sublimação de tal precursor, foi carregado pelo fluxo de gases (Ar, H_2 e vapor de benzeno) para o segundo estágio, onde foi realizada a pirólise a 900 ^{0}C. Os nanotubos foram depositados nas paredes do tubo de quartzo. As principais variáveis encontradas foram: velocidade de aquecimento do metaloceno, temperatura de pirólise e velocidade do fluxo de gás.

Andrews e colaboradores [28] sintetizaram MWNT alinhados e com alta pureza, através da decomposição catalítica de uma mistura ferroceno/xileno a 675 ^{0}C (o ferroceno foi dissolvido em xileno, razão Fe/C ~0,75). As decomposições também foram realizadas em um forno de dois estágios, com zonas de pré-aquecimento e pirólise. A zona de pirólise possuia um substrato para o depósito dos nanotubos (Figura 11). Na zona de pré-aquecimento, o xileno e ferroceno são volatilizados e carregados pelo fluxo de Ar e H_2 para a zona de reação. Os nanotubos são formados pela reação de decomposição do vapor do hidrocarboneto sobre as partículas de Fe depositadas *in situ* sobre o substrato de quartzo. Foi observada uma conversão de 25 % do hidrocarboneto para nanotubo. Porém, a maioria dos tubos apresentava nanopartículas de ferro em suas extremidades. Similarmente, Rohmund e colaboradores [30], fizeram uso do processo CVD para a obtenção de MWNT alinhados, porém utilizaram $Fe(CO)_5$ para a geração do catalisador *in situ* e acetileno como fonte de carbono.

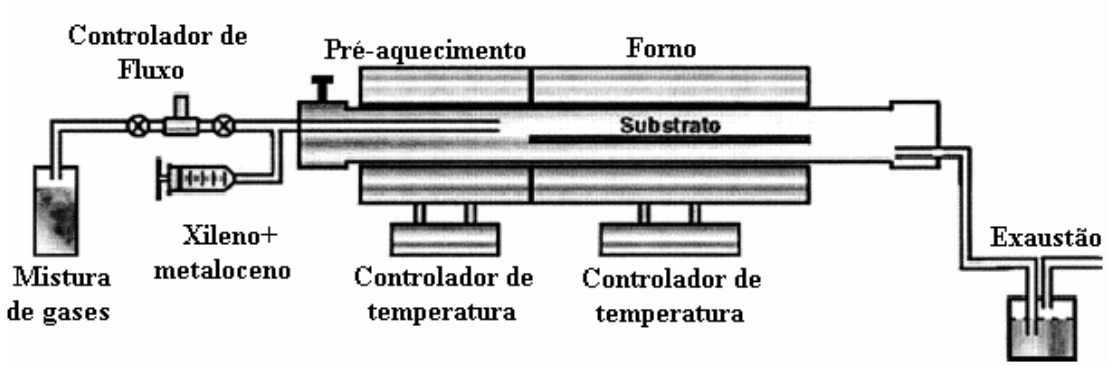


Figura 11: Representação esquemática de um reator CVD. O reator usa um forno de duas zonas e um precursor líquido [28].

O processo CVD também tem sido utilizado na síntese de SWNT. Satishkumar e colaboradores [31] utilizaram a pirólise de uma mistura acetileno/$Fe(CO)_5$, em Ar a 1100 ^{0}C, para

produzir SWNT. O $Fe(CO)_5$ fornece as nanopartículas metálicas para o crescimentos dos nanotubos. A razão acetileno/$Fe(CO)_5$ e a temperatura de decomposição foram importantes para a obtenção de SWNT. Os autores sugerem que a utilização de precursores com um menor número de átomos de carbono poderia favorecer a formação de SWNT. Por outro lado, Cheng e colaboradores [29] utilizaram a decomposição térmica de uma mistura de benzeno, tiofeno e ferroceno a 1100-1200 ^{0}C para a produção de grandes feixes de SWNT, tipo "cordas entrelaçadas", possuindo diâmetro de 0,1 mm e comprimento da ordem de centímetros. O aparato de síntese utilizado é semelhante ao descrito na Figura 11. O diâmetro médio dos nanotubos que constituem os feixes foi da ordem de 1,69 nm, sendo maiores do que o diâmetro médio dos SWNT obtidos pelas técnicas de descarga por arco e ablação por laser. Os SWNT nos feixes são mantidos unidos por forças de van der Waals.

Nanotubos de paredes simples ou de paredes múltiplas também podem ser obtidos através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos utilizando um catalisador suportado. Os suportes utilizados são sílica, alumina, zeólitos entre outros [32].

Pan e colaboradores [33] sintetizaram MWNT, através da pirólise de acetileno (~600 ^{0}C) sobre filmes de sílica contendo nanopartículas de ferro metálico dispersas (tamanho de 5-50 nm). Os nanotubos encontram-se alinhados perpendicularmente à superfície do substrato (Figura12a). Os tubos são espaçados uniformemente (~100 nm um do outro) e apresentam diâmetro externo de 20-40 nm (Figura 12b). Não foram observadas nanopartículas poliédricas ou outras nanopartículas grafíticas, indicando que os tubos obtidos apresentam alta pureza. Os nanotubos podem ser facilmente retirados da superfície na qual foram formados, sem prejudicar o arranjo original, continuando alinhados. Os MWNT apresentam poucos defeitos estruturais e suas paredes são constituídas de 12 a 30 cilindros concêntricos. Porém, os nanotubos apresentam nanopartículas de ferro na sua extremidade superior (extremidade oposta àquela em contato com a superfície do substrato). Tais nanopartículas metálicas foram removidas da superfície do substrato durante o crescimento dos tubos. Estes resultados indicam que as partículas do catalisador promovem o crescimento dos nanotubos.

Lee e colaboradores [34] também prepararam MWNT verticalmente alinhados sobre a superfície de um filme fino de SiO_2 (gerado pela oxidação de um substrato de Si tipo p), contendo níquel metálico como catalisador (Figura 12c). A fonte de carbono utilizada foi acetileno e decomposição térmica foi realizada no intervalo de temperatura de 850-950 ^{0}C. Ao contrário do observado por Pan e colaborados [33], estes autores observaram que seus nanotubos não continham partículas metálicas encapsuladas, porém observaram que o diâmetro externo e o número de paredes diminuíam na ponta dos tubos. Apesar dos autores não explicarem o motivo para tais observações, pode-se especular, que as diferentes temperaturas de decomposição e diferentes métodos de preparação do catalisador podem levar a mecanismos de crescimento diferentes, originando tubos com características diferentes.

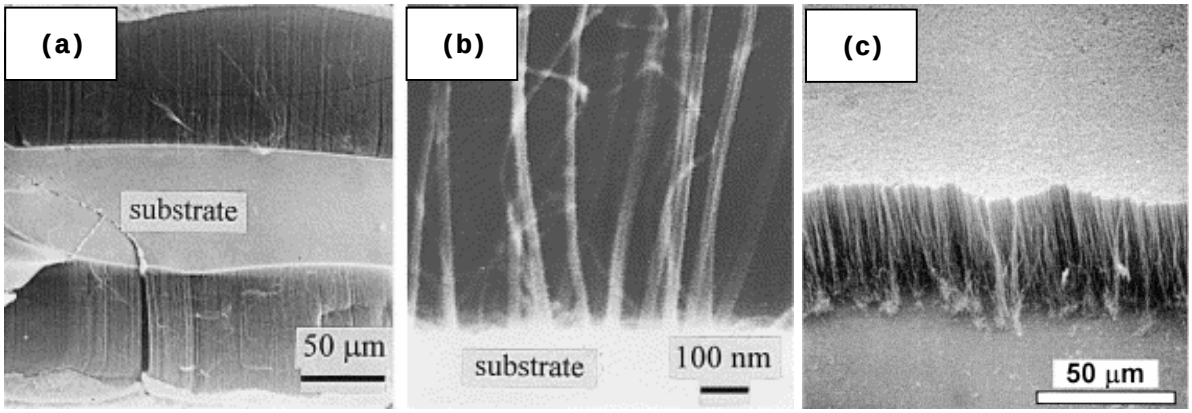


Figura 12: Imagens SEM de nanotubos de carbono alinhados. (a) NTC alinhados perpendicularmente à superfície de um substrato [33] e (b) nanotubos espaçados uniformemente dentro de um arranjo de NTC alinhados [33]. (c) Alta densidade de NTC verticalmente alinhados sobre a superfície de SiO_2, gerado pela oxidação de Si [34].

Recentemente Tang e colaboradores [35] prepararam MWNT monodispersos (diâmetro e número de paredes), por CVD, utilizando nanopartículas monodispersas de Fe_3O_4. As nanopartículas de hematita foram dispersas sobre um *wafer* de silício e reduzidas com H_2, para gerar nanopartículas de Fe metálico com tamanho menor do que 1 nm. Uma mistura acetileno/nitrogênio (10/100 cm^3/min) foi levado para dentro de um forno tubular e o acetileno foi decomposto a 600 ^{0}C, na presença de tais nanopartículas metálicas. Os nanotubos foram crescidos sobre o substrato. A maioria dos nanotubos consiste de quatro cilindros concêntricos (quatro paredes) e diâmetro de 6 nm, sugerindo que o diâmetro dos nanotubos pode estar intimamente relacionado ao diâmetro das partículas catalisadoras.

Resultados experimentais apontam que a microestrutura dos NTC produzidos por CVD são dependentes de parâmetros do processo, como por exemplo, temperatura, pressão, quantidade do precursor, forma e diâmetro das partículas do catalisador. Desta maneira, controlando a quantidade de precursor que entrava no reator CVD, Hafner e colaboradores [36] prepararam SWNT. As condições de síntese foram bastante especiais, porque foi realizada uma entrega lenta de átomos de carbono às partículas de catalisador.

Os catalisadores utilizados por Hafner e colaboradores [36] continham Mo e Mo-Fe suportados sobre Al_2O_3 (pó). Como fonte de carbono foram utilizados CO e etileno. As reações foram realizadas em forno tubular, contendo um tubo quartzo, sendo que em seu centro foi colocada uma barquinha, também de quartzo, contendo o catalisador para o crescimento dos nanotubos. A reação de decomposição de CO tanto em Al_2O_3/Mo (34:1) como em Al_2O_3/Mo-Fe (90:9:1) levou à obtenção de SWNT com distribuição de diâmetros de 0,8-0,9 nm e 0,5-3 nm,

respectivamente. Os nanotubos obtidos encontram-se organizados em feixes. Segundo os autores, até aquele momento somente MWNT haviam sido obtidos através da decomposição de precursores de carbono, em catalisadores suportados. O parâmetro responsável para a obtenção de SWNT seria uma velocidade de crescimento dos nanotubos limitada pelo fornecimento de carbono às partículas catalisadoras. Para o CO, o fornecimento lento de carbono seria adivindo da dificuldade de quebrar a forte ligação presente entre carbono e oxigênio (ligação tripla) e para cada molécula dissociada somente um átomo de carbono é produzido. Quando acetileno foi utilizado como fonte de carbono, a pressão de tal precursor foi muito baixa (0,5 torr) o que permitiu um fornecimento lento de carbono ao meio reacional, e o produto final também foi SWNT (diâmetro de 0,5-3 nm) [36]. Alguns modelos propostos para o crescimento de nanotubos sobre partículas metálicas, propõem a difusão de átomos de carbono na partícula metálica para o crescimento dos NTC. Neste caso em especial, os autores trocaram uma reação limitada por difusão para uma reação limitada pelo fornecimento de carbono. Diminuindo o fornecimento de carbono para o catalisador, reduz a concentração de carbono em tais partículas, permitindo as estruturas se formarem mais lentamente, dando mais tempo para cada átomo de carbono encontrar sua configuração de menor energia.

Lyu e colaboradores [37] também produziram SWNT através da decomposição térmica de acetileno sobre Fe-Mo/Al_2O_3. Os nanotubos produzidos apresentam alta qualidade e pequena quantidade de impurezas. A superfície do catalisador foi completamente coberta com feixes de SWNT. Segundo os autores a ausência de impurezas advém de uma quantidade otimizada de precursor colocado no meio reacional (uma mistura Ar/C_2H_2 500:70). O aumento ou diminuição na razão Ar/C_2H_2 reduz a quantidade de SWNT produzidos. Quando tal razão foi maior uma grande quantidade de fuligem foi observada junto com os nanotubos. Estes resultados sugerem que a pressão parcial do acetileno é um parâmetro importante para a síntese de SWNT e confirma a observação que a etapa limitante para a síntese de SWNT, com catalisadores suportados, é o fornecimento de átomos de carbono para o catalisador (pressão parcial do precursor).

Tem sido freqüentemente colocado que a síntese NTC, pelo método do catalisador suportado, pode ser influenciada tanto pela natureza do suporte como pela natureza do catalisador. Neste trabalho foram colocados vários exemplos de catalisadores e suportes. Porém, uma dificuldade encontrada seria a de remover o suporte, seja para cálculos de rendimento ou para aplicações dos NTC isolados. Pensando neste problema, Colomer e colaboradores [38] propuseram a utilização de MgO como suporte para Co, na síntese de SWNT. Tal suporte pode ser facilmente removido em meio ácido. Desta maneira, tais pesquisadores foram capazes de produzir grandes quantidades de SWNT pela decomposição de metano sobre Co/MgO, a 1000 ^{0}C, sendo que o catalisador foi removido pelo tratamento do produto final com HCl.

Há, entretanto, algumas aplicações para os NTC no qual a integração de sistemas é extremamente importante [15]. Desta maneira, a obtenção de nanotubos suportados com alto

controle de distribuição espacial pode ser requerida. Técnicas de litografia são ferramentas adequadas para a deposição de partículas metálicas ou de óxidos metálicos altamente distribuídos sobre uma superfície, e tais partículas podem ser utilizadas como catalisador para a produção de NTC por CVD. Kong e colaboradores [16] produziram SWNT através da deposição de ilhas de catalisador sobre a superfície de Si. O precursor utilizado como fonte de carbono foi o metano e o catalisador foi uma mistura de óxidos de ferro, molibdênio e alumínio.

Fan e colaboradores [39] propuseram um método para produzir arranjos de nanotubos monodispersos sobre Si. Um substrato de silício (2x2 cm) foi anodizado, para a geração de nanoporos, e sobre sua superfície foi depositado Fe metálico, com o uso de uma máscara de proteção. A máscara possuía aberturas na forma de quadrados com distância de 50-200 μm um do outro. Após a deposição de Fe, o sistema foi tratado ao ar a 300 ^{0}C. Assim, foi possível controlar a deposição do catalisador e produzir arranjos tridimensionais altamente regulares de blocos ou torres de nanotubos (Figura 13a,b,c,d,e).

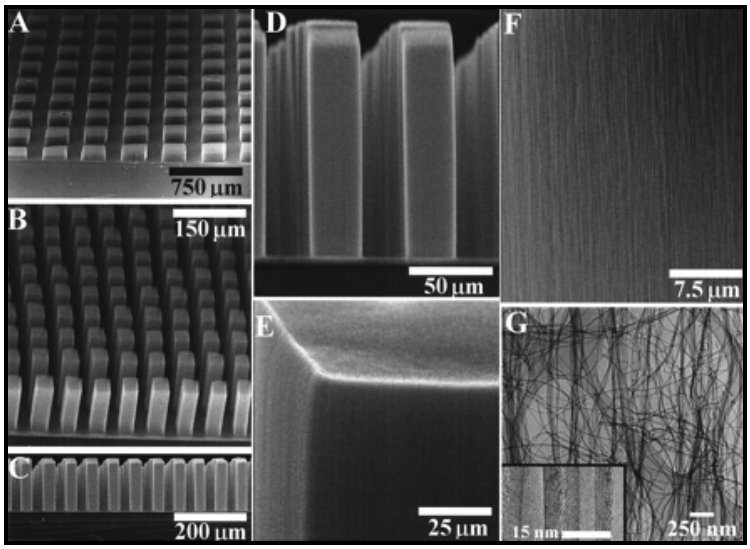


Figura 13: Imagens SEM de nanotubos organizados. (a) Blocos de nanotubos sintetizados sobre um substrato contendo catalisador, em 250x250 μm, e (b) 38x38 μm. (c) Visão lateral das torres em (b). (d) Zoom da imagem (c) mostrando "torres gêmeas" de nanotubos. (e) Imagem SEM mostrando o topo das torres. (f) Imagem SEM mostrando que os tubos são altamente alinhados. (g) Imagem TEM de MWNT crescidos em várias torres [39].

Os blocos de nanotubos observados na Figura 13 constituem-se de um denso arranjo de nanotubos alinhados perpendicularmente à superfície do substrato (Figura 13f) e possuem uniformidade de tamanho. Os blocos são constituídos de MWNT (Figura 13g). Os tubos foram

produzidos pela decomposição de etileno, a 700 ^{0}C. Os nanotubos produzidos desta maneira possuem uma estreita distribuição de diâmetro (16 ± 2 nm). Substratos porosos propiciam uma maior velocidade de crescimento dos nanotubos do que substratos lisos, uma vez que a moléculas do precursor podem permear com maior facilidade e alimentar o crescimento de nanotubos. O controle do comprimento dos nanotubos foi regido pelo tempo de reação: quanto maior o tempo maior o comprimento dos nanotubos.

Utilizando o conceito de construir sistemas integrados para aplicação em nanotecnologia, Wei e colaboradores [40] sintetizaram NTC em uma variedade de orientações predeterminadas sobre substratos de SiO_2/Si. Os nanotubos foram obtidos pelo método CVD, através da decomposição térmica de uma mistura xileno/ferroceno, na qual produz nanotubos alinhados sobre a superfície de SiO_2, mas não deposita sobre silício puro. Assim os autores, usando técnicas de litografia construíram pequenos pontos proeminentes de SiO_2 sobre a superfície de Si, o que permitiu o crescimento de nanotubos tanto horizontal como vertical a superfície. Tais pesquisadores foram capazes de produzir arranjos de nanotubos multi-orientados como o mostrado na Figura 14.

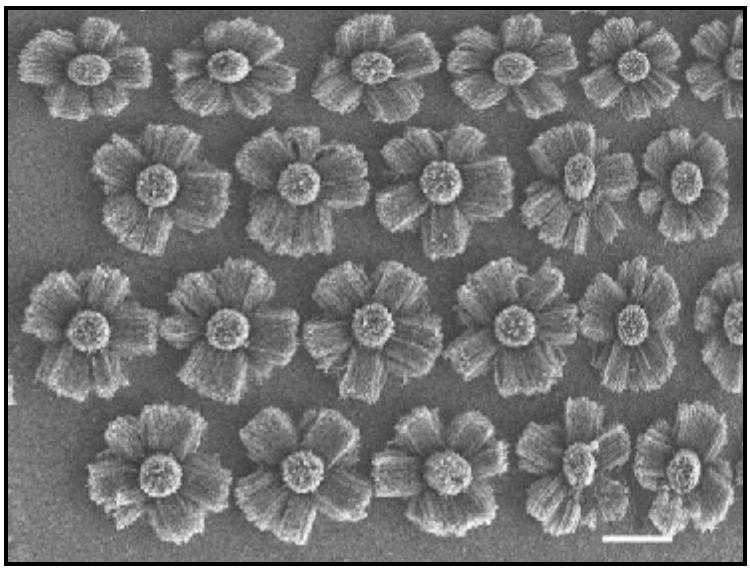


Figura 14: Nanotubos de carbono orientados horizontalmente (H) e verticalmente (V). NTC são produzidos sobre SiO_2, gerado sobre substrato de Si. O crescimento V ocorre no topo do SiO_2 (centro do arranjo). O crescimento H ocorre nas laterais das partículas. Barra de escala de 50 μm [40].

Os métodos de CVD produzem nanotubos, relativamente, de alta pureza quando comparado com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco. Entretanto, a menor temperatura empregada em tal método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais em

suas pontas e paredes. Se os defeitos forem prejudiciais à aplicação desejada, um pós-tratamento a altas temperaturas e em atmosfera inerte pode ser realizado para sua eliminação [41].

2.1.4. MECANISMOS DE CRESCIMENTO

Muitos mecanismos têm sido propostos para a nucleação e crescimento dos nanotubos desde sua primeira síntese em 1991. Até o momento nenhum consenso foi alcançado, principalmente, porque as condições de síntese variam muito. Porém, alguns mecanismos têm maior aceitação e explicam grande parte das observações experimentais.

As condições de crescimento em descarga por arco, ablação por laser e CVD são diferentes e complexas, porém tais métodos apresentam alguns pontos em comum na preparação de SWNT: (i) metais de transição, terras raras ou uma mistura deles são utilizadoss em todas as técnicas como catalisadores. Cada técnica parece possuir sua mistura ótima, mas os elementos são os mesmos (Ni, Co, Fe, Y, La), (ii) a morfologia dos SWNT produzidos pelas diversas técnicas são muito similares. Os nanotubos podem ser encontrados isolados ou reunidos em feixes. Embora o crescimento catalítico de SWNT ainda seja tema de fortes discussões na literatura, recentemente Gavillett e colaboradores [42], propuseram um mecanismo único para a nucleação e crescimento de tais nanopartículas. Estes pesquisadores mostraram que os SWNT de um dado feixe, nucleiam na superfície de uma partícula metálica, de diâmetro maior do que o diâmetro dos tubos, de acordo com um modelo vapor-líquido-sólido (SLV). Tal mecanismo ocorre *via* dissolução de vapor de carbono nos *clusters* metálicos, seguido pela precipitação do excesso de carbono na forma de nanotubos.

A primeira etapa do processo é a formação de uma nanopartícula de metal supersaturada com carbono. Tais nanopartículas originam da condensação do metal evaporado na zona de altas temperaturas, quando o fluxo de substâncias gasosas começa a resfriar na zona de temperatura moderada da câmara de descarga por arco e ablação por laser. O tamanho das nanopartículas é determinado pelos parâmetros de reação, tais como: gradientes de temperatura, pressão do gás, fluxo de gás, etc.. No método catalítico as nanopartículas são produzidas antes da síntese do SWNT e o tamanho da partícula catalisadora depende do método utilizado para dispersar o catalisador sobre o substrato. A supersaturação é alcançada pela decomposição e absorção de estruturas de carbono (agregados moleculares) na superfície da nanopartícula e dissolução na fase líquida do metal. Quando a nanopartícula é resfriada, o limite de solubilidade do carbono diminui e tal elemento começa a segregar. Este efeito aumenta quando a temperatura diminui e a força de segregação é máxima nas proximidades do ponto de solidificação. Abaixo da temperatura de solidificação, no equilíbrio, há uma completa segregação entre metal e carbono. Devido a diferenças na tensão superficial, os átomos de carbono difundem-se para a superfície da partícula metálica. A estrutura mais estável no equilíbrio seria a formação de camadas grafíticas ao redor

da partícula metálica. Portanto, a formação de nanotubos é resultado da cinética de reação, que leva à formação de vários núcleos de carbono na superfície, que no processo de crescimento conduzirá a formação dos feixes dos SWNT ou SWNT isolados.

Uma vez formados os núcleos, o crescimento ocorreria pela incorporação adicional de átomos de carbono na partícula metálica (crescimento pela "raiz"). A parte ativa para o crescimento dos tubos seria aquela em contato com a partícula metálica (onde a maioria das ligações erráticas é estabilizada pela superfície metálica). Para o crescimento dos feixes de nanotubos sobre a partícula metálica, com comprimento superior a 1 μm, o fornecimento de carbono na fase vapor deverá ser contínuo, assim como sua difusão. Se tais processos são finalizados os tubos param de crescer. Por este mecanismo de nucleação e crescimento a escolha do metal catalisador torna-se muito importante.

Apesar deste modelo fornecer uma boa visão qualitativa para a nucleação e crescimento de nanotubos assistido por catalisador, algumas questões ainda permanecem sem respostas. A primeira, seria se existe um tamanho ideal para a partícula catalisadora, pois quando partículas muito pequenas são usadas, o catalisador pode ser observado no ápice dos nanotubos. A segunda, vem da nucleação de SWNT, pois ainda não é claro a competição que existe entre a formação de camadas grafíticas ao redor da nanopartícula metálica e a formação dos núcleos para o crescimento dos feixes de nanotubos e porque tal etapa seria dominada pela cinética de reação. Outra questão seria sobre o efeito da natureza dos gases inertes envolvidos nas reações.

O crescimento de MWNT sem catalisador é um pouco mais complicado. Entretanto, um modelo de crescimento através das extremidades abertas dos tubos foi proposto por Iijima e colaboradores [43]. O crescimento do tubo ocorre pela adição de pequenas espécies reativas de carbono (C, C_2 e C_3, presentes no plasma) nas ligações erráticas presentes na ponta aberta do tubo. Neste mecanismo as camadas mais internas e externas crescem juntas.

Para MWNT crescidos por decomposição catalítica de vapor, em catalisador suportado, existem duas possibilidades para o catalisador auxiliar o crescimento dos tubos [44]. Os MWNT podem crescer pela segregação (extrusão) de átomos de carbono da partícula metálica que permanece ligada à superfície do substrato ou tal partícula move-se para a ponta do tubo (crescimento pela ponta do tubo). Estes mecanismos são colocados na Figura 15. O tamanho da partícula determinará o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido (~1 nm), SWNT poderia ser formado. O mesmo mecanismo seria válido para o crescimento de nanotubos utilizando o método do catalisador gerado *in situ* [5]. É interessante notar, que em todos os métodos utilizando catalisadores a solubilização e difusão de carbono sobre espécies metálicas é considerada, sendo extremamente importantes na formação dos tubos.

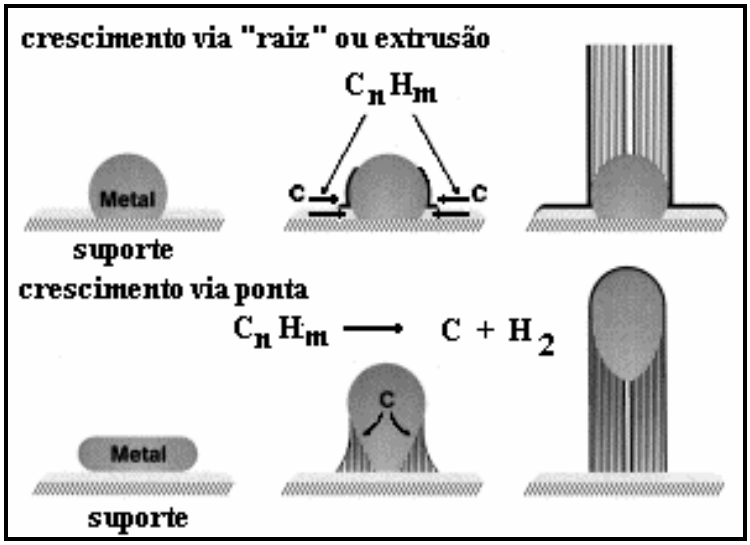


Figura 15: Esquema dos mecanismos de crescimento *via* ponta e "raiz" para MWNT [44].

Um ponto falho em todos os mecanismos propostos para nucleação e crescimento é que nenhum explica o surgimento da simetria dos nanotubos (zigzag, *armchair* e quiral). Desta maneira, a formação dos tubos seria através de um processo aleatório de incorporação de átomos de carbono nas paredes.

2.2 – CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Depois da descoberta dos nanotubos, muitos esforços foram realizados no sentido de conhecer tais nanoestruturas. A caracterização é uma etapa importante para o desenvolvimento da área de NTC, uma vez que tais nanopartículas apresentam características estruturais singulares que podem influenciar nas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas (relação estrutura-propriedade). Logo, conhecê-las e tentar controlá-las tornou-se uma necessidade. Neste Trabalho será enfatizada a caracterização estrutural dos nanotubos. Alguns parâmetros importantes para serem avaliadas são: quiralidade, diâmetro, número de paredes e defeitos estruturais. Embora várias técnicas de caracterização tenham sido utilizadas para obter informações estruturais dos nanotubos, as principais são: microscopias eletrônicas de transmissão (TEM) e de varredura (SEM), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX).

2.2.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA

Iijima [3], estudando o material produzido por descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), descobriu os nanotubos de carbono.

Diferentes informações podem ser extraídas das imagens TEM, como por exemplo, quiralidade, diâmetro e número de tubos em um feixe de SWNT e o número de paredes, diâmetro interno e externo para MWNT. A maioria dos parâmetros estruturais dos nanotubos pode ser rotineiramente determinada por TEM, porém a quiralidade depende de imagens com resolução atômica.

Como já descrito, os nanotubos podem ser formados por uma única camada de grafite ou por várias camadas grafíticas concêntricas. Os MWNT, na HRTEM, são usualmente observados perpendicularmente ao seu eixo e as imagens obtidas são de contraste de fase. Nestas condições são observados dois conjuntos de franjas periódicas e paralelas (Figura 16), tal característica deve-se a parte paralela das camadas coaxiais ao feixe de elétrons. Estas porções de camadas (parte em cinza na Figura 16a) são periodicamente empilhadas como os planos (002) de um cristal de grafite [(1)]. As imagens HRTEM revelam facilmente o número de paredes presentes no MWNT e o diâmetro interno e externo dos tubos podem ser obtidos utilizando a barra de escala colocada nas imagens. A distância entre as franjas, observadas na Figura 16b, representam a distância entre as paredes dos tubos, sendo levemente superior à distância interplanar do grafite (~0,34 nm). Além disso, também é possível verificar se os tubos são abertos ou fechados.

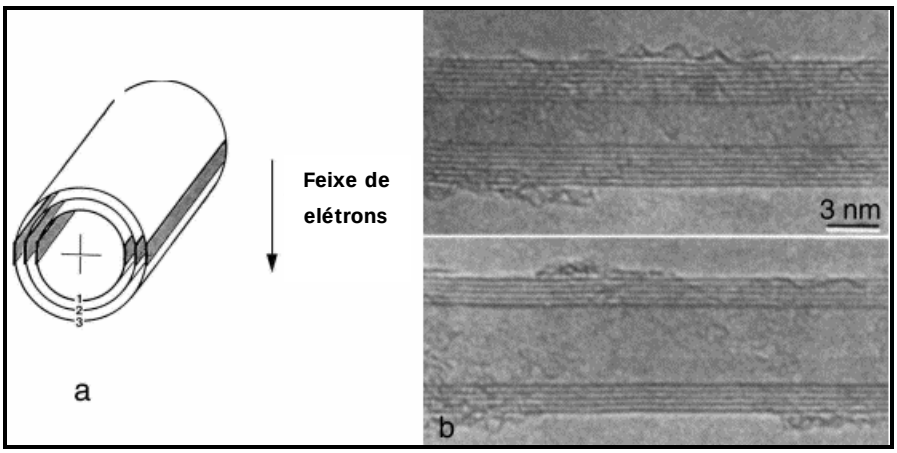


Figura 16: Imagens HRTEM de MWNT. (a) Esquema das condições de observação. (b) Imagens de dois nanotubos contendo 5 e 7 paredes, respectivamente (adaptado da ref. 1).

Com as informações obtidas por TEM, torna-se possível comparar tubos obtidos por métodos de preparação diferentes. Desta maneira, Thiên-Nga e colaboradores [(45)], compararam a natureza das pontas de nanotubos obtidos por CVD e descarga por arco. A caracterização das pontas dos nanotubos torna-se necessária, devido à possibilidade de tais nanoestruturas serem aplicadas como *tip* para microscopia de força atômica (AFM). Os nanotubos, geralmente apresentam pontas poliédricas, cônicas ou esféricas, de acordo com suas paredes mais externas.

A Figura 17 compara as micrografias das pontas dos tubos obtidos por descarga elétrica (Figura 17a e b) e por CVD (Figura 17c e d).

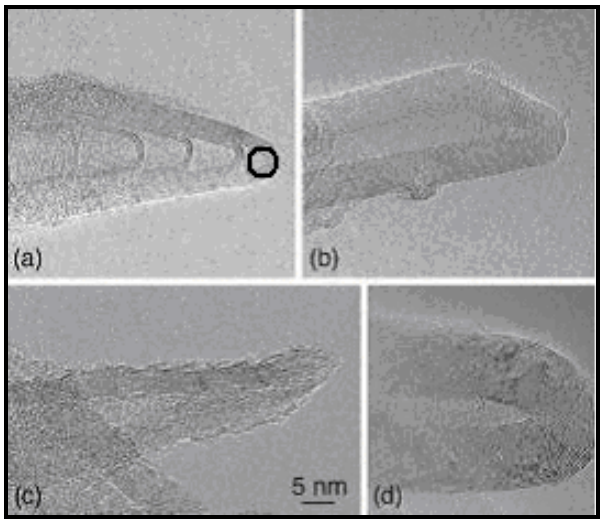


Figura 17: Imagens TEM das pontas de nanotubos sintetizados (a, b) por descarga por arco e (c, d) por CVD a 720 ^{0}C [45].

O método de descarga por arco leva à obtenção de pontas bem definidas e faceadas, enquanto CVD produz pontas mais arredondadas e mal definidas. Um parâmetro importante para a aplicação de nanotubos como *tips* de AFM seria o raio de curvatura da ponta. Tal parâmetro pode ser determinado colocando um círculo na ponta dos tubos como mostrado na Figura 17a. Para os tubos obtidos por CVD a medida do raio é aproximada, devido a não uniformidade das pontas. Através de uma distribuição estatística (Figura 18) foi possível verificar que os nanotubos obtidos por CVD possuem pontas com maior raio (5,9 nm) do que os tubos obtidos por descarga elétrica (3,5 nm).

Do ponto de vista cristalográfico, as pontas dos tubos obtidos por CVD apresentam qualidade inferior. Tal fato se deve as diferentes temperaturas que os tubos foram obtidos (~720 ^{0}C para CVD e ~3000 ^{0}C para descarga elétrica), sendo que temperaturas menores levam a pontas mal definidas e com defeitos. Para aplicar nanotubos em AFM, seria interessante que as pontas dos tubos apresentassem o menor raio possível e que fossem bem definidas. Para aumentar a organização nas extremidades dos tubos obtidos por CVD, os autores poderiam fazer um *anneling* em temperaturas maiores do que a temperatura de síntese, porém dificilmente o raio da ponta seria fortemente reduzido. Desta maneira, o método de descarga por arco seria aquele que forneceria tubos de melhor qualidade para AFM.

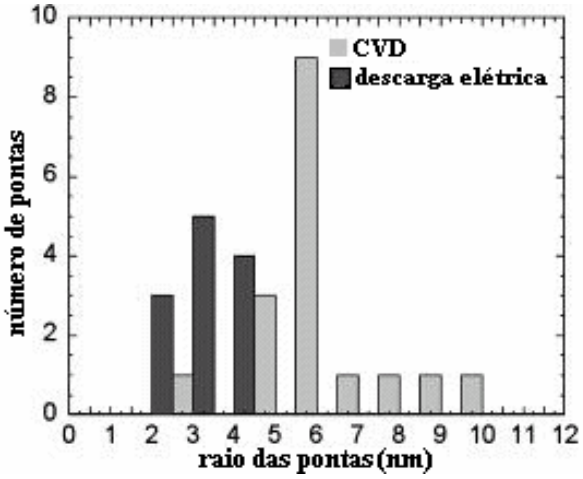


Figura 18: Distribuição de raio das pontas para nanotubos preparados por CVD e descarga elétrica (20 pontas) [45].

Uma maneira de obter detalhes estruturais de MWNT por HRTEM seria através da análise da seção transversal do tubo, uma vez que a maioria das análises é realizada ao longo da projeção longitudinal. Feng e colaboradores [46], analisando a seção transversal de MWNT obtidos por descarga por arco, mostraram que tais nanoestruturas não são formadas por cilindros perfeitos. Estes pesquisadores mostraram que muitos tubos possuem seções transversais poliédricas e elípticas. Além disso, mostraram que a microestrutura dos tubos possui muitos defeitos, incluindo deslocamento de canto e espaçamentos variáveis entre paredes adjacentes, revelando que cilindros e camadas de grafeno enroladas (*scrolls*), coexistem em um mesmo tubo. Uma possibilidade para o surgimento das deformações, seção transversal elíptica e poliédrica, nos tubos seria devido aos cortes de ultramicrotomia no preparo das amostras, porém os autores não acreditam nesta hipótese, porque as formas das seções são aleatórias. Os nanotubos preparados pelo método de descarga elétrica são crescidos em condições de não-equilíbrio e de forma muito rápida, devido à presença de gradientes de temperatura dentro da câmara reacional, não havendo tempo para a estrutura se organizar e, desta maneira, defeitos seriam gerados.

Dos exemplos colocados acima fica muito claro que a natureza do nanotubo é fortemente dependente do método de síntese e, logicamente, as propriedades dos tubos também serão diferentes.

A imagem TEM de um SWNT consiste de dois conjuntos de franjas de Fresnel, devido à parede do tubo (Figura 6) [13]. Estas franjas são compostas de uma franja escura delimitada por uma franja clara. A aparência (espessura e posição relativa da franja) é muito sensível as condições de observação, podendo influenciar na determinação do diâmetro do SWNT, quando se utiliza a barra de escala presente na imagem TEM. Entretanto, os SWNT, geralmente, encontram-se reunidos na forma de feixes (Figura 19) [47]. Tais feixes são bastante flexíveis e podem ser

facilmente encurvados. Esta habilidade faz com que os feixes possam ser observados na projeção perpendicular (Figura 19a) ou paralela ao seu eixo (Figura 19b). A observação paralela ao eixo é particularmente interessante, porque fornece uma imagem da seção transversal do feixe e dos tubos que o constrói. A Figura 19b consiste de um arranjo periódico de círculos escuros contendo um ponto branco em seu centro. Os diâmetros dos círculos são altamente dependentes do foco no microscópio e coincide com o diâmetro dos SWNT, somente para focos próximos do foco de Scherzer. Desta maneira, por TEM pode-se determinar os diâmetros dos SWNT que constituem um feixe e também determinar o diâmetro do próprio feixe, seu comprimento e morfologia.

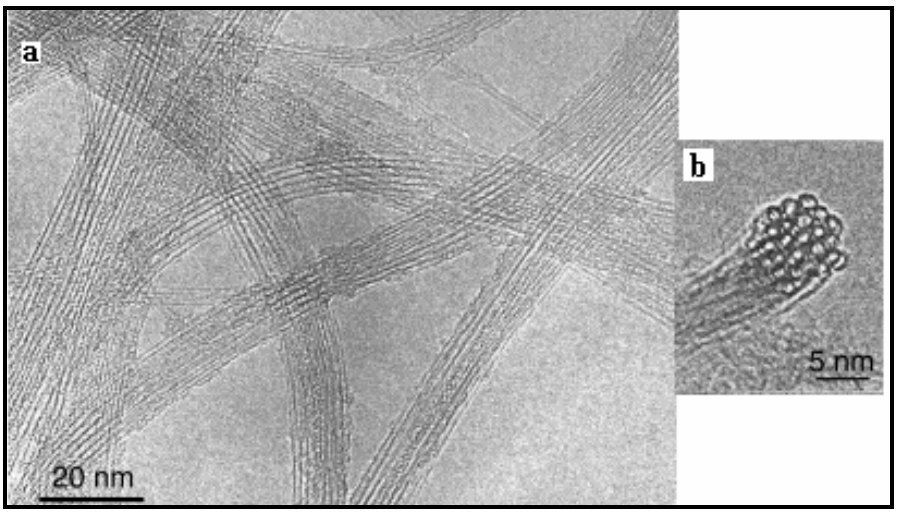


Figura 19: (a) imagem HRTEM de feixes de SWNT, projetados perpendicularmente aos seus eixos. (b) Imagem HRTEM de um feixe de SWNT projetado ao longo de seu eixo. Foco próximo do foco de Scherzer [47].

Utilizando TEM, Zang e colaboradores [48] estudaram a estrutura das pontas de SWNT, obtidos por descarga elétrica. Este trabalho é bastante interessante porque traça uma relação entre o formato da ponta e hibridização dos carbonos que as constituem. Os autores observaram dois tipos de pontas: esféricas e poliédricas. Como o processo por arco não é homogêneo, deve existir alguma região na câmara que favorece somente a formação de carbono sp^2, então, os defeitos existentes são somente heptágonos ou pentágonos, levando a pontas esféricas ("metade de um fulereno"). Por outro lado, existem regiões na câmara de reação que favorece vários tipos de ligação, incluindo sp^3, junto com a maioria de carbono sp^2, levando a um aumento da densidade de defeitos, não mais somente pentágonos e heptágonos, mas também a inclusão de defeitos com ângulos mais agudos, levando a nanotubos com pontas poliédricas.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) tem sido menos utilizada na caracterização de nanotubos do que a TEM. Entretanto, as imagens SEM fornecem informações a respeito da

morfologia tanto de MWNT como de feixes de SWNT, podendo ser usada para avaliar o rendimento na preparação dos nanotubos. Também tem sido aplicada na caracterização de nanotubos alinhados (Figura 12 e 13). Lyu e colaboradores [37], usaram imagens SEM para mostrar que os feixes de SWNT sintetizados por eles apresentavam alta pureza (Figura 20). Tais imagens também foram utilizadas para obter o diâmetro médio dos feixes (15-50 nm). Pan e colaboradores [33] utilizaram imagens SEM para avaliar o diâmetro externo de MWNT suportados, assim como, a distância média entre eles (Figura 12b). A desvantagem da SEM na caracterização de estruturas tubulares é que sempre haverá necessidade de uma confirmação se as estruturas com morfologia fibrilar observadas são realmente nanotubos.

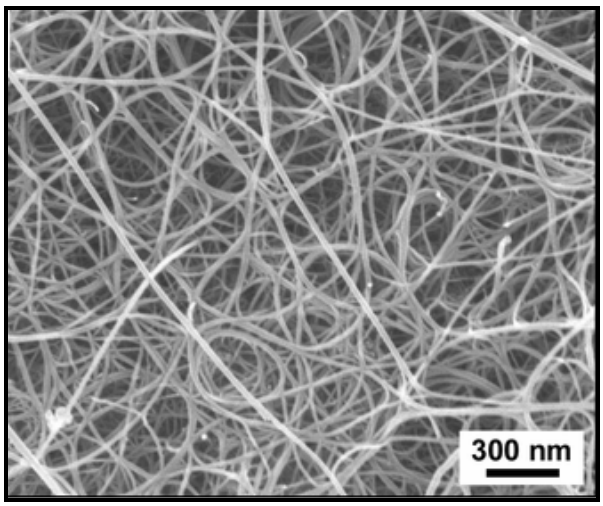


Figura 20: Imagem SEM de feixes de SWNT preparado por CVD [37].

Dos exemplos apresentados acima se verifica que a complementaridade das técnicas de TEM e SEM é importante na obtenção de informações estruturais gerais dos nanotubos, assim como, para comparar a natureza dos tubos obtidos por diferentes métodos de preparação.

2.2.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos, principalmente de SWNT, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como: os índices (*n, m)*, diâmetro e quiralidade (ângulo quiral) [49]. Fônons ou vibrações reticulares apresentam-se como uma sonda sensível da estrutura eletrônica de SWNT, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. Desta maneira, a natureza eletrônica dos nanotubos, como por exemplo, caráter metálico ou semicondutor, também pode ser obtido.

A Espectroscopia Raman pode ser utilizada para a caracterização de SWNT presente em um feixe ou, ainda, aplicada ao estudo de nanotubos isolados. O estudo do efeito Raman em tubos isolados tornou-se possível devido ao efeito de aumento da intensidade, que ocorre quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressonante com uma transição eletrônica interbanda de um estado da banda de valência para um estado da banda de condução [50].

Uma vez que a estrutura geométrica de cada nanotubo (diâmetro e orientação dos hexágonos de carbono em relação ao eixo do nanotubo) está intimamente conectada com os índices *(n,m)*, pode-se considerar que cada par *(n,m)* define uma "molécula gigante", ou seja, um nanotubo, e todas estas moléculas apresentam propriedades eletrônicas únicas, assim como, espectros Raman. A espectroscopia Raman ressonante de SWNT tornou-se uma ferramenta de caracterização estrutural de nanotubos, como na espectroscopia molecular, na qual pode-se distinguir cada espécie através de seus espectros [49].

Rao e colaboradores [51] demonstraram que a freqüência dos modos vibracionais (fônons) dos NTC varia linearmente com o inverso do diâmetro do tubo, devido a mudanças na cela unitária com a variação do diâmetro (Figura 21).

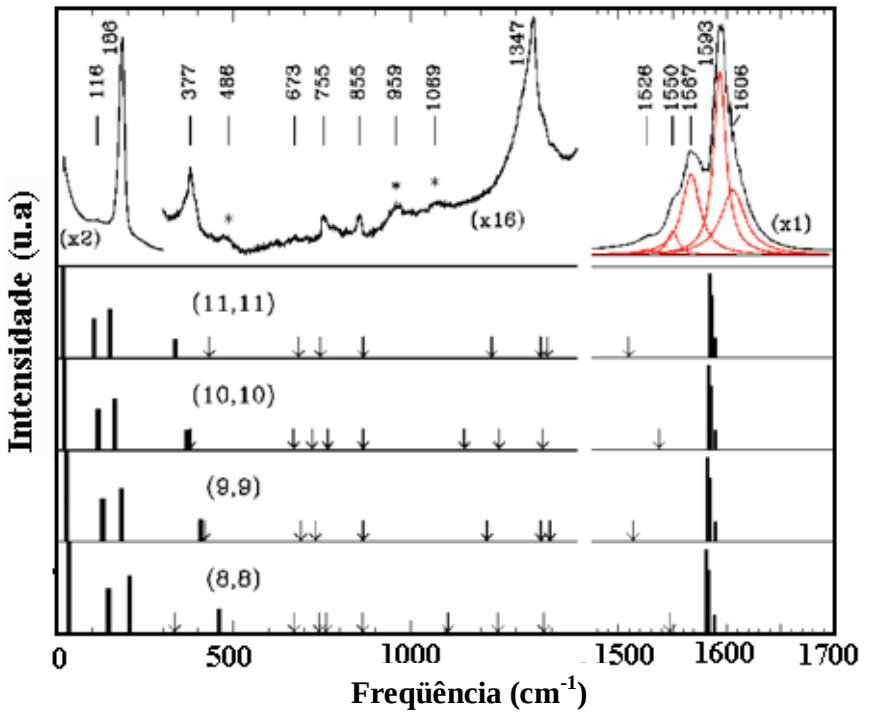


Figura 21: Espectro Raman (topo) de SWNT. As demais figuras são espectros Raman calculados para nanotubos *armchair* com *n = 8, 9, 10, 11* [51].

Somente o primeiro espectro (topo) da Figura 21 foi obtido experimentalmente, os demais foram calculados. Na região de baixa freqüência dos espectros calculados, região dos modos de respiração radial (todos os átomos de carbono movendo-se na direção radial), observa-se que para diâmetros maiores, tubo (11,11), as freqüências referentes a tal modo são menores. Foi verificado por TEM, que os SWNT analisados possuíam uma distribuição pequena de diâmetros (compatíveis com tubos (11,11), (10,10), (9,9), (8,8)), e o espectro experimental reflete uma média dos vários tubos presentes.

Quando as medidas são realizadas em feixes de nanotubos, a interação tubo-tubo provoca uma mudança, principalmente, na freqüência dos modos de respiração radial e a relação entre a freqüência e o inverso do diâmetro pode sofrer alguma alteração. Desta maneira, é importante obter nanotubos isolados para o estudo dos espectros Raman. Jorio e colaboradores [52] realizaram medidas de espectros Raman de nanotubos isolados suportados em Si, crescidos pelo método CVD. A quantidade de tubo por μm^2 foi de 6 ± 3. O equipamento utilizado possui resolução espacial e laser com *spot* de 1 μm.

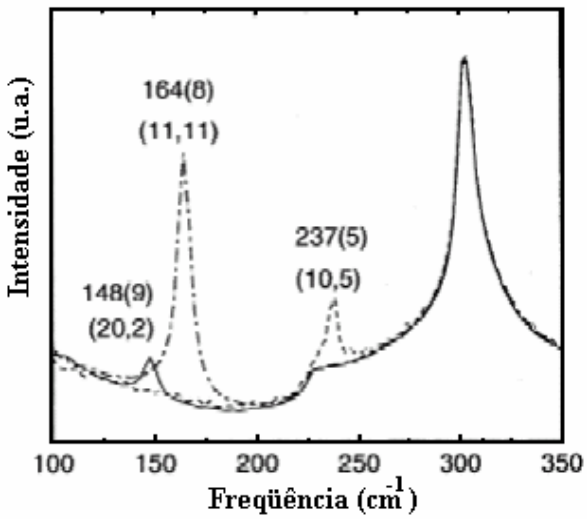


Figura 22: Superposição de três espectros Raman de três diferentes *spots*, mostrando a presença somente de um tubo ressonante em cada medida [52].

A condição de ressonância depende da energia de excitação do laser, logo, nem todos os tubos presentes em uma determinada região apresentam sinal Raman ressonante. A Figura 22 apresenta três espectros Raman na região dos modos de respiração radial, sendo que cada um foi obtido em uma região diferente da amostra. A relação de dependência entre a freqüência do modo de respiração radial e o inverso do diâmetro, pode ser escrita da seguinte maneira: $\omega = \alpha/d_t$, sendo α uma constante de proporcionalidade que pode ser determinada experimentalmente, e possui valor de 248 cm^{-1} nm para o substrato Si [52]. Portanto o valor do diâmetro dos tubos pode ser facilmente determinado, fazendo-se uso da relação colocada acima.

A determinação da estrutura geométrica de um nanotubo [52-53], por Raman ressonante, em termos dos índices *(n,m)* depende de encontrar o diâmetro do tubo e a energia de transição entre os estados da banda de valência e os estados da banda de condução, E_{ii}. A energia de transição varia com o diâmetro do tubo, sendo que tal relação pode ser calculada para todos os *(n,m)* em um intervalo de diâmetros. O modo de respiração radial é o mais sensível aos índices, podendo ser utilizado para fazer tal determinação. A energia de transição, E_{ii}, poderia ser obtida se um laser sintonizável com energia E_l estivesse em perfeita ressonância com E_{ii}, então a simples medida da freqüência do modo radial (na qual também é possível determinar d_t) seria suficiente para determinar *(n,m)*. Na prática, existe um intervalo de energia E_{ii} (~0,10 eV) que pode estar em ressonância com a energia E_l, (laser com uma única linha excitação), e tal intervalo deve ser considerado para uma determinação mais precisa de *(n,m)*, pois vários tubos podem apresentar ressonância em um determinado intervalo de energia. Os índices de nanotubos isolados podem ser obtidos usando a energia de excitação laser E_l, quando o nanotubo está em ressonância, fazendo uso da intensidade do modo de respiração radial, pois tubos metálicos e semicondutores apresentam condições de ressonância diferentes e, portanto, intensidades diferentes. Assim, por comparação das possibilidades dentro do intervalo analisado, encontrar-se o tubo que se adequou melhor a intensidade observada. Na Figura 22 cada um dos picos está associado a um tubo (*n,m)* diferente e pode ser verificado que a variação de freqüência é larga para os tubos presentes. Uma vez obtido o (*n,m)* o ângulo quiral pode ser determinado utilizando a Equação 2.

Além do modo de respiração radial, que está relacionado com o diâmetro do tubo, outros modos vibracionais também podem ser observados nos espectros Raman ressonante, como por exemplo: a banda G tangencial, na qual é derivada do modo de vibração no plano do grafite (Figura 23), a banda D e seu segundo harmônico a banda G´.

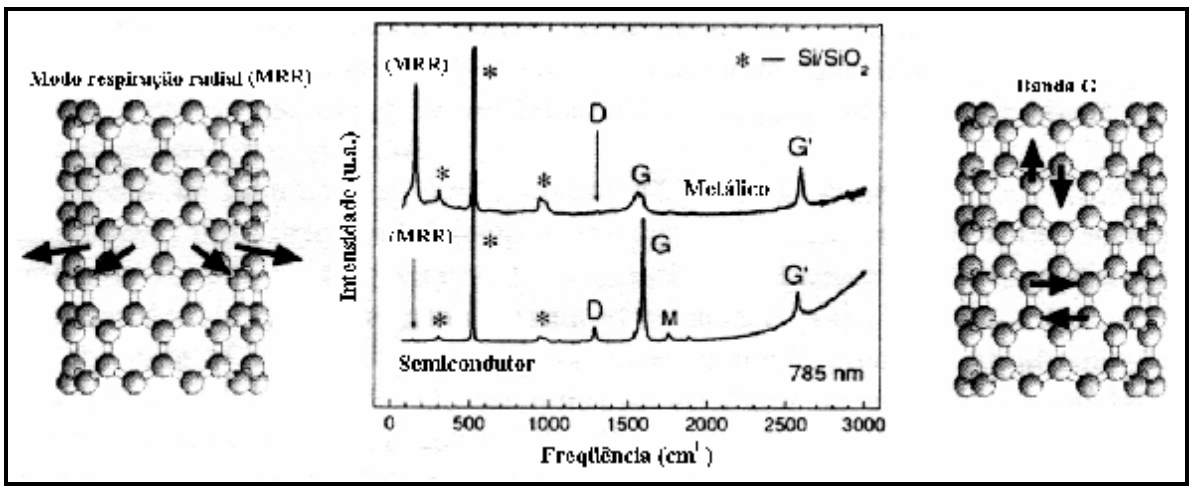


Figura 23: Espectro Raman de SWNT metálico e semicondutor usando um laser de excitação de 785 nm, mostrando o modo respiração radial e banda G [54].

Com várias bandas ativas e o forte efeito de ressonância, outras informações a respeito dos nanotubos podem ser obtidas. Souza Filho e colaboradores [54] sugeriram que a forma da linha do pico atribuída a banda G no espectro Raman poderia ser utilizada para distinguir nanotubos metálicos de nanotubos semicondutores (Figura 23). Como pode ser verificado, os espectros Raman de nanotubos metálicos e semicondutores são bastante distintos. Desta maneira, a espectroscopia Raman pode ser utilizada como uma técnica de caracterização rápida para nanotubos e, ainda, quando uma síntese for realizada, tal técnica pode ser utilizada para verificar a natureza eletrônica dos tubos obtidos.

2.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X é bastante aplicada no estudo de MWNT. Nesta técnica, geralmente, muitos tubos podem ser "observados" ao mesmo tempo, com orientações variadas em relação à direção da radiação incidente. Isto significa que perfis de difração tipo-pó são obtidos. Os nanotubos em uma amostra podem possuir diferentes diâmetros e quiralidade e, ainda, apresentarem diferentes números de camadas grafíticas. Como resultado desta variação, somente uma caracterização estatística da amostra poderá ser obtida utilizado tal técnica.

Utilizando DRX, Saito e colaboradores [55] mostraram que à distância entre as camadas grafíticas que formam as paredes de MWNT, são maiores do que a distância interplanar do grafite *bulk*. Para os MWNTs o perfil de difração é composto por duas famílias de reflexões, a *(00l)* e a *(hk0)*. As reflexões (00*l*) dão informação sobre o espaçamento entre as paredes do tubo. As reflexões *(hk0)* são atribuídas a estrutura das paredes individuais, compreendendo as reflexões da camada de grafeno. Saito e colaboradores [55] obtiveram uma distância interparedes igual a 0,3442 nm para MWNT (d_{002} = 0,3442), enquanto a distância interplanar do grafite foi de 0,3367 (d_{002} = 0,3367). Tal aumento pode ser atribuído às tensões que surgem na estrutura devido à curvatura na camada de grafeno que forma as paredes do tubo. Utilizando outras reflexões presentes no difratograma foi possível determinar o parâmetro de cela *a,* sendo que este apresenta valor de 0,2468 nm. O valor de *a* foi concordante com o do grafite *bulk*, indicando, então, que a distância de ligação C-C dentro de uma camada grafítica que forma uma parede permanece inalterada. Um problema na obtenção de DRX de nanotubos está no fato de que se eles não estiverem puros, as nanopartículas de grafite contribuirão para um alargamento da reflexão (002) ou uma assimetria no pico.

A técnica de DRX também tem sido utilizada para avaliar o efeito da temperatura de *anneling* sobre estrutura de MWNT obtidos por CVD. Para as medidas, foram feitas pastilhas de nanotubos, com uma pequena quantidade de silício (padrão interno) para calibrar a posição do pico (002). As densidades das amostras foram similares para que as intensidades de difração pudessem ser comparadas. A largura a meia altura do pico (002) foi empregada para avaliar o

grau de ordenamento nas paredes do tubo. As temperaturas de *anneling* foram de 1600 a 3000 ^{0}C. O aumento da temperatura de *anneling* leva a um menor espaçamento entre as paredes (d_{002} menor), menor largura a meia altura e maior intensidade para a reflexão (002). Tais resultados indicam que o aumento da temperatura de *anneling* leva a nanotubos com paredes mais ordenadas. As principais mudanças observadas, nos parâmetros colocados acima, ocorrem quando os nanotubos como preparados foram tratados a 1600 ^{0}C, indicando uma região na qual os defeitos gerados na formação das paredes começam a ser eliminados. O tratamento de 1600-2250 ^{0}C produz pouca alteração na estrutura dos nanotubos. Porém, quando tratados a 3000 ^{0}C, a largura a meia altura e o espaçamento interparedes diminui ainda mais, indicando a eliminação de defeitos microestruturais dentro das paredes de MWNT. A qualidade estrutural dos tubos, tratados a 3000 ^{0}C, foi muito boa e pode ser comparada àquela de nanotubos preparados por descarga elétrica.

Cao e colaboradores [56] sugeriam um método para determinar o grau de alinhamento de NTC obtidos sobre substratos, pela técnica CVD, utilizando DRX. Isto foi possível, porque estes autores observaram que a intensidade da reflexão (002) aumenta uniformemente com a diminuição do grau de ordenamento dos nanotubos alinhados. Tal observação pode ser explicada, devido ao fato que para NTC bem alinhados, os planos (002) encontram-se perpendicular à superfície do substrato e a difração de Bragg não pode ser coletada no detector, pois a direção do feixe difratado é oposta ao detector. Quando o ordenamento vai diminuindo, aumenta a probabilidade dos planos (002) estarem perpendicular ao eixo simétrico, eixo entre o feixe incidente e o feixe espalhado, ou seja, os planos (002) se apresentam paralelos à superfície do substrato e, então, a reflexão (002) poderia ser detectada. A intensidade da reflexão (002) aumenta com o aumento da desordem dos nanotubos alinhados. Tal método é interessante porque poderia ser empregado para avaliar o grau de ordenamento de grandes áreas, ao contrário da SEM. A desvantagem está no fato que as análises são relativas para um conjunto de amostras.

3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os nanotubos de carbono vêm sendo apontados como um dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos. Tal consideração se deve as suas propriedades eletrônicas e mecânicas, advindas da soma da natureza química (constituídos de átomos de carbono) e da natureza estrutural (relação entre seu diâmetro e comprimento), levando tais nanoestruturas a apresentarem características únicas. Após sua apresentação ao meio científico em 1991, o que se observa é uma grande quantidade de trabalhos referentes à síntese, caracterização e aplicações destes materiais nas mais diversas áreas (Figura 1). Com o grande volume de pesquisas, muito se aprendeu sobre os nanotubos, porém ainda restam muitas perguntas sem respostas. Uma delas se trata de como a quiralidade dos nanotubos é gerada no processo de nucleação e crescimento.

Os nanotubos têm chamado muita atenção pelo fato de melhorarem algumas propriedades de materiais já existentes ou por apresentarem novas propriedades. Um exemplo, seria a sua propriedade de emissão de elétrons, na qual emite altas densidades de corrente em uma estreita faixa de energia, superando a emissão dos metais. Porém, para aplicá-los na fabricação de produtos comercializáveis, devem existir métodos de preparações capazes de produzir grandes quantidades de material de forma reprodutível, boa qualidade estrutural e com baixo custo. Muitos pesquisadores estão trabalhando no desenvolvimento de métodos de preparação que possam oferecer nanotubos com tais pré-requisitos.

Os métodos de descarga por arco e ablação por laser fornecem nanotubos de alta qualidade estrutural, pois são formados a altas temperaturas (3000-4000^{0}C), porém são métodos que produzem pouca quantidade de material e ainda com baixa pureza, levando a uma etapa adicional de purificação (não discutido neste trabalho) e o aumento de escala é bastante complicada nestes processos, principalmente, devido ao grande consumo de energia. Além disso, são métodos que não permitem um controle fino de parâmetros experimentais, por exemplo, os gradientes de temperatura dentro da câmara reacional, devido a não homogeneidade do plasma. As características dos nanotubos, como por exemplo, comprimento, diâmetro e morfologia podem variar de uma síntese para outra, mesmo empregando procedimentos similares, como verificado nas referências 11 e 19, onde a natureza do gás inerte influencia de forma contrária nos rendimentos. Isto não é surpreendente, porque o crescimento dos tubos depende de vários parâmetros experimentais como: concentração do catalisador, pressão do gás inerte e a geometria do aparato de síntese. Somente estudos sistemáticos dos vários parâmetros de produção destes métodos e sua influência no crescimento de nanotubos poderiam acentuar a qualidade e quantidade dos nanotubos produzidos, mas isto ainda não é encontrado na literatura.

O método de CVD tem se mostrado um método no qual os parâmetros experimentais são mais fáceis para controlar. Por exemplo, a razão carbono/metal no reator, a temperatura de reação, além de oferecer várias fontes de carbono. Porém, neste método sempre há necessidade de um catalisador metálico e os nanotubos são crescidos em tais partículas. O método de CVD que emprega catalisador *in situ*, é bastante interessante, pois permite uma produção contínua de nanotubos, e ainda não necessita de uma etapa anterior de preparação do catalisador, como acontece com o método de CVD na qual o catalisador é suportado. Uma vantagem adicional vem do fato que o catalisador não será saturado ou coberto por nanotubos. Por outro lado, no método de CVD que utiliza catalisador suportado, os nanotubos podem ser crescidos de forma orientada em sítios específicos, o que pode ser uma vantagem colossal, dependendo da aplicação que se deseja, evitando uma etapa adicional de processo. Os métodos de descarga por arco e ablação por laser não oferecem estas possibilidades.

Apesar da literatura não apresentar discussões sobre os rendimentos dos nanotubos produzidos por CVD, uma vez otimizadas as condições de síntese, tais nanopartículas se apresentam mais puras do que nos métodos de ablação por laser e descarga por arco.

O controle do diâmetro dos nanotubos por CVD parece ser mais fácil, uma vez que bastaria controlar o tamanho das partículas metálicas empregadas como catalisador. A desvantagem é que estas partículas metálicas contaminam os tubos e dependendo de qual aplicação que será dada aos tubos, uma etapa de purificação será necessária. Dependendo da razão metal/carbono colocado no reator, grafite pirolítico pode ser produzido junto com os nanotubos. Tal fato também leva a etapas adicionais de purificação. Além disso, como são produzidos em temperaturas relativamente baixas podem apresentar defeitos estruturais, que são eliminados somente com uma etapa de *anneling*. Tais defeitos podem ser prejudiciais nas propriedades de condução elétrica dos nanotubos.

Mesmo com as desvantagens colocadas acima para o método de CVD, este parece mais adequado para a produção de nanotubos, tanto de paredes simples como de paredes múltiplas, do que os métodos de ablação por laser e descarga por arco. Porém vale ressaltar, que o destino final do nanotubo será importante para decidir seu método de síntese.

Os métodos aplicados na síntese de nanotubos até conseguem controlar o número de paredes e a distribuição de diâmetros dos nanotubos, porém a quiralidade nenhum método de síntese consegue controlar. Para entender como a quiralidade é introduzida nos tubos, estudos mais aprofundados a respeito dos mecanismos de nucleação e crescimento de nanotubos, em diversas condições, ainda são necessários.

A caracterização estrutural de nanotubos é extremamente importante, pois desta maneira é possível conhecer a natureza dos tubos sintetizados. A complementaridade das técnicas de caracterização discutidas neste Trabalho, fornece um panorama geral da estrutura dos nanotubos. O conhecimento da estrutura é importante, porque muitas das propriedades apresentadas pelos nanotubos são dependentes da estrutura, como por exemplo, caráter metálico e semicondutor. Isto significa que controlando parâmetros estruturais, as propriedades poderiam ser "sintonizadas".

As discussões colocadas neste Trabalho mostram que a área de preparação e caracterização de nanotubos pode crescer ainda mais, haja vista que muitas questões ainda necessitam de respostas, principalmente, com relação aos mecanismos de crescimento dos nanotubos. A otimização das condições de síntese ainda é uma parte ativa na pesquisa de nanotubos, assim como, o desenvolvimento de novos métodos de preparação.

4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. New York: Academic Press, 1996.

(2) KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., CURL, R.F., SMALLEY, R.E. C-60 – buckminsterfullerene. Nature, v. 318, p.162-163, 1985.

(3) IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v.354, p.56-58, 1991.

(4) AJAYAN, P.M. Nanotubes from carbo. *Chem. Rev.*, v. 99, n.7, p. 1787-1799, 1999.

(5) RAO, C.N.R., SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., NATH, M. Nanotubes. Chemphyschem., v.2, p.78-105, 2001.

(6) Imagem disponibilizada no *site*: www.lbl.gov/wonder/louie-2.html, 06/03/2003.

(7) Imagem disponibilizada no *site*: www.nano.physik.uni-muenchen.de/beierlein/nanotubes.html, 06/02/2003.

(8) BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., DE HEER, W.A. Carbon nanotubes - the route toward applications. Science, v.297, p.787-792, 2002.

(9) BONARD, J.M., KIND, H., STÖCKLI, T., NILSSON, L.O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. Solid-State Eletron., v.45, p.893-914, 2001.

(10) HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. Appl. Phys. A, v.74, p.617-638, 2002.

(11) EBBESEN, T.W., AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, v. 358, p.220-222, 1992.

(12) IIJIMA, S., ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, v.363, p.603-605, 1993.

(13) BETHUNE, D.S., KIANG, C.H., VRIES, M.S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, v.363, p.605-607, 1993.

(14) THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y.H., KIM, S. G., RINZLER, A.G., COLBERT, D.T., SCUSERIA, G.E., TAMÁNEK, D., FISCHER, J.E., SMALLEY, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science,v.276, p.483-487, 1996.

(15) REN, Z.F., HUANG, Z.P., XU, J.W., WANG, J.H., BUSH, P., SIEGAL, M.P., PROVENCIO, P.N. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. Science, v.282, p.1105-1107, 1998.

(16) KONG, J., SOH, H.T., CASSELL, A.M., QUATE, C.F., DAI, H. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. Nature, p.878-881, 1998.

(17) JOURNET, C., BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. Appl. Phys. A, v. 67, p.1-9, 1998.

(18) JOURNET, C., MASER, W. K., BERNIER, P., LOISEAU, A., CHAPELLE, M. L., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R., FISCHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. Nature, v.388, p.756-758., 1997.

(19) ZHANG, H., XUE, X., WANG, D., HE, Y., PENG, S. The effect of different kinds of inert gases and their pressures on the preparation of carbon nanotubes by carbon arc method. Mater. Chem. Phys., v. 58, p.1-5, 1999.

(20) CADEK, M., MURPHY, R., MCCARTHY, B., DRURY, A., LAHR, B., BARKLIE, R.C., PANHUIS, M. H., COLEMAN, J.N., BLAU, W.J. Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes. Carbon, v.40, p.923-928, 2002.

(21) BAE, J.C., YOON, Y.J., LEE, S.J., SONG, K.M., BAISK, H.K. Diameter control of single-walled carbon nanotubes by plasma rotating electrode process. Carbon, v.40, p.2905-2911, 2002.

(22) ANDO, Y., ZHAO, X., KATAURA, H., ACHIBA, Y., KANETO, K., TSURUTA, M., UEMURA, S., IIJIMA, S. Multiwalled carbon nanotubes prepared by hydrogen arc. Diamond Relat. Mater.,v.9, p.847-851, 2000.

(23) ANDO, Y., ZHAO, X., INOUE, S., IIJIMA, S. Mass production of multiwalled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. J. Crys. Growth,v. 237-239, p.1926-1930, 2002.

(24) GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A., TAMÁNEK, D., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. J. Phys. Chem., v.99, v.27, p.10694-10697, 1995.

(25) GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. Chem. Phys. Lett., v.243, p. 49-54, 1995.

(26) YAKOBSON, B.I., SMALLEY, R.E. Fullerene Nanotubes: $C_{1,000,000}$ and Beyond. Am. Scient., v. 85, n.4, p. 324-337, 1997.

(27) SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C.N.R. Carbon nanotubes by the metallocene route. Chem. Phys. Lett., v.267, p.276-280, 1997.

(28) ANDREWS, R., JACQUES, D., RAO, A.M., DERBYSHIRE, F., QIAN, D., FAN, X., DICKEY, E.C., CHEN, J. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. Chem. Phys. Lett., v.303, n.5-6, 467-474, 1999.

(29) CHENG. H.M., LI, F., BROWN, S. D. M., PIMENTA, M.A., MARUCCI, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic dcomposition of hydrocarbons. Chem. Phys. Lett., v. 289, p.602-610, 1998.

(30) ROHMUND, F., FALK, L.K.L., CAMPBELL, E.E.B. A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett., v.328, n.4-6, p.369-373, 2000.

(31) SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., SEN, R., RAO, C.N.R. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures. Chem. Phys. Lett., v.293, n.1-2, p.47-52, 1998.

(32) PEIEDIGROSSO, P., KONYA, Z., COLOMER, J.F., FONSECA, A., TENDELOO, G.V., NAGY, J.B. Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts. Phys. Chem. Chem. Phys., v.2, p.163-170, 2000.

(33) PAN, Z.W., XIE, S.S., CHANG, B.H., SUN, L.F., ZHOU, W.Y., WANG, G. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition. Chem. Phys. Lett., v.299, p.97-102, 1999.

(34) LEE, C.J., PARK, J., KANG, S.Y., LEE, J.H. Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett., v.326, p.175-180, 2000.

(35) TANG, D.S., XIE, S.S., PAN, Z.W., SUN, L.F., LIU, Z.Q., ZOU, X.P., LI, Y.B., CI., L.J., LIU, W., ZOU, B.S., ZHOU, W.Y. Preparation of monodispersed multi-walled carbon nanotubes in chemical vapor deposition. Chem. Phys. Lett., v.356, p.563-566, 2002.

(36) HAFNER, J.H., BRONIKOWSKI, M.J., AZAMAIAN, B.R., NIKOLAEV, P., RINZLER, A.G., COLBERT, D.T., SMITH, K.A., SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from metal particles. Chem. Phys. Lett., v.296, p.195-202, 1998.

(37) LYU, S.C., LIU, B.C., LEE, T.J., LIU, Z.Y., YANG, C.W., PARK, C.Y., LEE, C.J. Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of C_2H_2. Chem. Commun., n.6, p.734-735, 2003.

(38) COLOMER, J.F., BENOIT, J.M., STEPHAN, C., LEFRANT, S., TENDELOO, G.V., NAGY, J.B., Characterization of single-walled carbon nanotubes produced by CCVD method. Chem. Phys. Lett., v.345, p.11-17, 2001.

(39) FAN, S., CHAPLINE, M.G., FRANKLIN, N.R., TOMBLER, T.W., CASSEL, A.M., DAI, H. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. Science, v.283, p.512-514, 1998.

(40) WEI, B.Q., VAJTAI, R., JUNG, Y., WARD, J., ZHANG, R., RAMANATH, G., AJAYAN, P.M. Organized assembly of carbon nanotubes. Nature, v.416, p.495-496, 2002.

(41) ANDREWS, R., JACQUES, D., QIAN, D., DICKEY, E.C. Purification and structural annealing of carbon nanotubes at graphitization temperatures. Carbon, v.39, p.1681, 2001.

(42) GAVILLETT, J., LOISEAU, A., DUCASTELLE, F., THAIR, S., BERNIER, P., STÉPHAN, O., THIBAULT, J., CHARLIER, J.C. Microscopic mechanisms for the catalytic assisted growth of single-wall carbon nanotubes. Carbon, v.40, p.1649-1669, 2002.

(43) IIJIMA, S., AJAYAN, P.M., ICHIHASHI, T. Growth model for carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., v.69, n.21, p.3100-3103, 1992.

(44) SINNOTT, S.B., ANDREWS, R., QIAN, D., RAO, A.M., MAO, Z., DICKEY, E.C., DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition. Chem. Phys. Lett., v.315, p.25-30, 1999.

(45) THIÊN-NGA, L., BONARD, J.M., GÁAL, R., FORRÓ, L. Comparison of catalytically grown and arc-discharge carbon nanotubes tips. Appl. Phys. Lett., v.80, n.5, p.850-852, 2002.

(46) FENG, S. Q., YU, D. P., HU, G., ZANG, X. F., ZHANG, Z. The HREM observation of cross-section structure of carbon nanotubes. J. Phys. Chem. Solids, v. 58, n.11, p.1887-1892, 1997.

(47) LAMBIN, P., LOISEAU, A., CULOT, C., BIRÓ, L.P. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes. Carbon, v.40, p.1635-1648, 2002.

(48) ZHANG, Y., IIJIMA, S., SHI, Z., GU, Z. Defects in arc-discharge-produced single-walled carbon nanotubes. Phil. Mag. Lett., v.79, n.7, p.473-479, 1999.

(49) DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., FILHO, A. G. S., PIMENTA, M. A., SAITO, R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. Acc. Chem. Res., v.35, n.12, p.1070-1078, 2002.

(50) SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. Physical Properties of Carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1998.

(51) RAO, A.M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P.C., WILLIAMS, K.A., FANG, S., SUBBASWAMY, K.R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R.E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. Science, v.275, p.187-191, 1997.

(52) JORIO, A., SAITO, R., HAFNER, J.H., LIEBER, C.M., HUNTER, M., MCCLURE, T., DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G. Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. Phys. Rev. Lett., v.86, n.6, p.1118-1121, 2001.

(53) DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., FILHO, A. G. S., SAITO, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. Carbon, v.40, p.2043-2061, 2002.

(54) Souza, A.G., JORIO, A., Samsonidze, G.G., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., DRESSELHAUS, M.S. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. Nanotechnology, v.14, n.10, p. 1130-1139, 2003.

(55) SAITO, Y., YOSHIKAWA, T., BANDOW, S., TOMITA, M., HAYASHI, T. Interlayer spacing in carbon nanotubes. Phys. Rev. B, v.48, n.3, p.1907-1909, 1993.

(56) CAO, A., XU, C., LIANG, J., WU, D., WEI, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett., v.344, p.13-17, 2001.

Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Odair Pastor Ferreira, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em 01 de abril de 2003, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Yoshitaka Gushiken (IQ-UNICAMP), Eduardo Joaquim de Souza Vichi (IQ-UNICAMP) e Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP).