

**LUCCAS KOJI KAVABATA**

**Síntese e caracterização de nanotubos de carbono pelo método  
CVD utilizando catalisador bi- metálico a base de cobalto**

São Paulo

2016

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

**LUCCAS KOJI KAVABATA**

**Síntese e caracterização de nanotubos de carbono pelo método  
CVD utilizando catalisador bi- metálico a base de cobalto**

Trabalho apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a conclusão do curso

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth  
Grillo Fernandes

São Paulo

2016

## **AGRADECIMENTOS**

Ao doutorando Igor Abe e a Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Inés Pereyra do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por disponibilizarem o uso do CVD para realização deste trabalho e pelas análises dos espectros Raman.

Ao técnico Veríssimo e ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises.

À aluna de Iniciação Científica Mônica Akemi Bando da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes pelas micrografias do catalisador CoNi puro antes da calcinação fornecidas.

Ao doutorando Vitor Polezi Pesce de Campos e ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises feitas.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes pela orientação.

À minha família pelo apoio.

À Deus pela força nos momentos de dificuldade.

## RESUMO

O presente trabalho de formatura teve como objetivo analisar a influência de dois fatores, temperatura e fração de hidrogênio, na síntese de nanotubos de carbono pelo método de deposição química a vapor. Para realizar as sínteses, usou-se dois catalisadores bi-metálicos a base de cobalto, cobalto-manganês e cobalto-níquel. Os experimentos foram planejados de acordo com design fatorial  $2^2$  com ponto central para cada um dos catalisadores.

A análise dos resultados foi feita com base nas micrografias obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura, espectroscopia Raman e análise estatística, feita com base design fatorial.

Palavras-Chave: nanotubos de carbono, CVD, catalisador bi-metálico, espectroscopia Raman, design fatorial

## **ABSTRACT**

This paper aims to study the influence of two factors, namely temperature and hydrogen fraction, on the synthesis of carbon nanotubes using the Chemical Vapor Deposition method. Two cobalt based bi-metallic catalysts were used: cobalt-manganese and cobalt-nickel. The experiments were planned according to the factorial design  $2^2$  with a central point for each catalyst.

The results analysis was made based on the micrographs obtain with a Scanning Electron Microscope, Raman spectra and a statistical analysis based on the factorial design.

**Keywords:** carbono nanotubes, CVD, factorial design, Raman spectra

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - (a) Hibridização $sp^2$ do carbono e a (b) formação de NTC. ....                                                                                                                                             | 16 |
| Figura 2 - Esquema da aparelhagem experimental do CVD. Fonte: Kumar (2010) [4]. ....                                                                                                                                    | 19 |
| Figura 3 - Representação da deposição e crescimento de NTC para interação metal-substrato fraca. Fonte: Kumar (2010) [4]. ....                                                                                          | 20 |
| Figura 4 - Representação esquemática do crescimento de NTC para interação metal-substrato forte. Fonte: Kumar (2010) [4]. ....                                                                                          | 21 |
| Figura 5 - Esquema representativo do crescimento de NTC monocamada a partir do catalisador. Fonte: Kumar (2010) [4]. ....                                                                                               | 21 |
| Figura 6 - Variação da temperatura de fusão em função do diâmetro da partícula de metal. Fonte: Kumar (2010) [4]. ....                                                                                                  | 23 |
| Figura 7 - Representação de experimentos nos quais os fatores são (a) independentes e (b) dependentes. Fonte: Montgomery (2001) [7]. ....                                                                               | 27 |
| Figura 8 - (a) Banda 2D para diferentes números de camadas em uma estrutura organizada de carbono e (b) espectros Raman para diferentes tipos de estruturas organizadas de carbono. Fonte: Dresselhaus (2010) [5]. .... | 29 |
| Figura 9 - (a) Painel de controle de temperatura, (b) rotâmetros para ajuste do fluxo de gases, (c) forno Kokusai I e (d) amostra com catalisador CoMn antes da síntese no CVD. ....                                    | 32 |
| Figura 10 - Catalisador CoMn puro antes do tratamento térmico com (a) 2.000x de aumento, (b) 10.000x de aumento e (c) 5.000x de aumento. ....                                                                           | 37 |
| Figura 11 - Catalisador CoMn após tratamento térmico com magnificações de (a) 2.000x, (b) 3.000 e (c) 8.000x. ....                                                                                                      | 37 |
| Figura 12 - Micrografia com presença de NTCs das amostras do ponto dental com magnificações de (a), (b) e (c) 200.000x e (d) 5.000x. ....                                                                               | 38 |
| Figura 13 - Espectro Raman representativo das amostras do ponto dental. ..                                                                                                                                              | 39 |
| Figura 14 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas com alisamento. ....                                                                                                                             | 40 |
| Figura 15 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas com alisamento. ....                                                                                                                                  | 41 |
| Figura 16 - Micrografias da amostra com magnificações de (a) 20.000x, (b) 160.000, (c) 25.000x e (d) 80.000x ....                                                                                                       | 42 |

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 17 - Espectro Raman representativo da amostra. ....                                                                                   | 43 |
| Figura 18 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.<br>.....                                                         | 44 |
| Figura 19 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas<br>alisadas. ....                                                     | 44 |
| Figura 20 - Micrografias de NTCs com magnificações de (a) e (b) 100.000x, (c)<br>8.000x, (d) 199.999x e (e) 60.000x. ....                    | 46 |
| Figura 21 - Espectro Raman representativo da amostra. ....                                                                                   | 47 |
| Figura 22 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.<br>.....                                                         | 48 |
| Figura 23 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas<br>alisadas. ....                                                     | 48 |
| Figura 24 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra. ....                                                                               | 49 |
| Figura 25 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas<br>alisadas. ....                                                     | 50 |
| Figura 26 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.<br>.....                                                         | 50 |
| Figura 27 - Micrografias de NTCs com magnificações de (a) 40.000x, (b)<br>100.000x, (c) 97.857x e (d) 70.000x. ....                          | 52 |
| Figura 28 - Espectro Raman representativo da amostra. ....                                                                                   | 53 |
| Figura 29 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas<br>alisadas. ....                                                     | 53 |
| Figura 30 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.<br>.....                                                         | 54 |
| Figura 31 - Micrografias de NTC e catalisador com magnificações de (a) 10.000x,<br>(b) 80.000x e (c) 160.000x. ....                          | 55 |
| Figura 32 - Espectro Raman Representativo da amostra. ....                                                                                   | 56 |
| Figura 33 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                 | 57 |
| Figura 34 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.<br>.....                                                         | 57 |
| Figura 35 - Micrografia da morfologia do catalisador CoNi antes da calcinação.<br>.....                                                      | 60 |
| Figura 36 - Micrografia da morfologia do catalisador após a calcinação com<br>magnificações (a) 5.000x, (b) e (c) 8.000x e (d) 10.000x. .... | 60 |

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 37 - Micrografia da morfologia do catalisador CoNi após tratamento térmico e permanência a 950°C por 25 minutos. ....                         | 61 |
| Figura 38 - Micrografia da película formada em magnificações de (a) 20.000x, (b) 15.000x, (c) 100.000x, (d) 28.000x, (e) 50.000x e (f) 100.000x..... | 63 |
| Figura 39 - Espectro Raman representativo da amostra.....                                                                                            | 64 |
| Figura 40 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 64 |
| Figura 41 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                                                            | 65 |
| Figura 42 - Micrografias da película sintetizada em magnificações (a) 50.000x, (b) 50.000x, (c) 3.000x e (d) 60.000x. ....                           | 66 |
| Figura 43 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.....                                                                                | 67 |
| Figura 44 - Curva das bandas D e G e curva derivada, alisadas. ....                                                                                  | 68 |
| Figura 45 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                                                            | 68 |
| Figura 46 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra.....                                                                                        | 69 |
| Figura 47 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 70 |
| Figura 48 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. ..                                                                        | 70 |
| Figura 49 - Micrografia da película obtida na síntese do CVD em magnificações (a) 30.000x, (b) 50.000x, (c) 2.400x e (d) 100.000X.....               | 72 |
| Figura 50 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.....                                                                                | 73 |
| Figura 51 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 73 |
| Figura 52 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                                                            | 74 |
| Figura 53 - Micrografia da película sintetizada no CVD com amgnificações (a) 100.000x, (b) 20.000x, (c) 50.000x e (d) 5.000x.....                    | 75 |
| Figura 54 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.....                                                                                | 76 |
| Figura 55 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 77 |
| Figura 56 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                                                            | 77 |
| Figura 57 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra sintetizada.....                                                                            | 79 |
| Figura 58 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 79 |
| Figura 59 - Micrografia da película obtida na síntese com CVD com magnificações de (a) e (b) 100.000x, (c) 50.000x e (d) 15.000x. ....               | 81 |
| Figura 60 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.....                                                                                | 82 |
| Figura 61 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 83 |
| Figura 62 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                                                            | 84 |
| Figura 63 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra sintetizada.....                                                                            | 85 |
| Figura 64 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. .                                                                         | 85 |

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 65 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.....                                | 86 |
| Figura 66 - Curva de perda de massa em função da temperatura e curva da primeira derivada, alisadas..... | 89 |
| Figura 67 - Perda de massa em função da temperatura e curva da primeira derivada, alisadas. ....         | 90 |
| Figura 68 - EDS obtido para uma amostra sintetizada com 0,5 de hidrogênio e temperatura de 950°C.....    | 92 |
| Figura 69 - EDS obtido para amostra sintetizada com 1,5 de hidrogênio e temperatura de 950°C.....        | 93 |
| Figura 70 - Representação da variação de cada fator em relação à média geral. ....                       | 97 |
| Figura 71 - Representação da variação de cada fator em relação à média geral. ....                       | 99 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Resultado da pesquisa no Web of Science sobre síntese de nanotubos .....                                                                        | 17 |
| Tabela 2 - Resultados da pesquisa no Web of Science sobre o tema de nanotubos feitos com catalisadores como cobalto e níquel .....                         | 18 |
| Tabela 3 - Matriz de projeto experimental com todas as combinações das variáveis X1 e X2. Fonte: NIST - Sematech [12].....                                 | 24 |
| Tabela 4 - Matriz de projeto experimental de duas variáveis levando em consideração o ponto central. Fonte: NIST – Sematech [12]. .....                    | 25 |
| Tabela 5 - Definição das variáveis analisadas. ....                                                                                                        | 25 |
| Tabela 6 - Definição do nível alto e nível baixo para cada variável.....                                                                                   | 26 |
| Tabela 7 - Matriz de design experimental para fatorial dois ao quadrado .....                                                                              | 26 |
| Tabela 8 - Valores das condições experimentais (tempo, temperatura e fração de hidrogênio) e das massas medidas e calculadas para cada condição. ....      | 35 |
| Tabela 9 - Valores de deslocamento Raman e intensidades de cada banda...                                                                                   | 41 |
| Tabela 10 - Valores da linha base, da intensidade da banda desconsiderando a linha base (altura) e as razões ID/IG em relação ao eixo e a linha base. .... | 41 |
| Tabela 11 - Valores de deslocamento Raman e intensidade para cada banda do espectro.....                                                                   | 44 |
| Tabela 12 - Valores da linha base, altura de cada banda em relação a linha base e razões ID/IG em relação ao eixo e a linha base.....                      | 45 |
| Tabela 13 - Valores de deslocamento Raman e Intensidade de cada banda. .                                                                                   | 48 |
| Tabela 14 - Valores da linha base usada, da altura da banda em relação a linha base e valores de ID/IG em relação ao eixo e a linha base. ....             | 49 |
| Tabela 15 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                                                    | 50 |
| Tabela 16 - Valores da linha base, da altura das bandas em relação a linha base e valores de ID/IG em relação ao eixo e a linha base. ....                 | 51 |
| Tabela 17 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                                                    | 54 |
| Tabela 18 - Valores da linha base, altura das bandas em relação a linha base e da relação ID/IG em relação ao eixo e a linha base.....                     | 54 |
| Tabela 19 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                                                    | 58 |
| Tabela 20 - Valores da linha base, altura da banda em relação a linha base e relação ID/IG em relação ao eixo e a linha base.....                          | 58 |

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 21 - Valores das massas medidas e calculadas para o catalisador CoNi.<br>.....                                                | 58 |
| Tabela 22 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 65 |
| Tabela 23 - Valores da linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 65 |
| Tabela 24 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 68 |
| Tabela 25 - Valores da linha base, altura das bandas e razão ID/IG em relação<br>ao eixo e a linha base. ....                        | 69 |
| Tabela 26 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 70 |
| Tabela 27 - Valores de linha base, altura das bandas e razão ID/IG em relação<br>ao eixo e a linha base. ....                        | 71 |
| Tabela 28 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 74 |
| Tabela 29 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 75 |
| Tabela 30 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 78 |
| Tabela 31 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 78 |
| Tabela 32 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 80 |
| Tabela 33 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 81 |
| Tabela 34 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 84 |
| Tabela 35 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 84 |
| Tabela 36 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.....                                                              | 86 |
| Tabela 37 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e<br>razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base..... | 86 |
| Tabela 38 - Valores percentuais dos elementos químicos identificados no EDS.<br>.....                                                | 92 |
| Tabela 39 - Valores percentuais dos elementos químicos encontrados no EDS.<br>.....                                                  | 93 |
| Tabela 40 - Valores de ID/IG para cada condição experimental. ....                                                                   | 97 |
| Tabela 41 - Valores dos níveis de temperatura, hidrogênio e da combinação<br>temperatura-hidrogênio para o catalisador CoMn. ....    | 97 |
| Tabela 42 - Valores de ID/IG para cada condição experimental. ....                                                                   | 99 |

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 43 - Valores dos níveis de temperatura, hidrogênio e da combinação temperatura-hidrogênio para o catalisador CoNi..... | 99 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |                                     |
|-------|-------------------------------------|
| CVD   | Deposição Química a vapor           |
| NTC   | Nanotubo de carbono                 |
| MEV   | Microscópio eletrônico de varredura |
| SWCNT | nanotubo monocamada                 |
| MWCNT | nanotubo multicamadas               |

## SUMÁRIO

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução</b>                                              | <b>17</b> |
| <b>2. Revisão de literatura</b>                                   | <b>20</b> |
| 2.1. Deposição química a vapor (Chemical Vapour Deposition – CVD) | 20        |
| 2.2. Modelo estatístico – Planejamento Fatorial                   | 25        |
| 2.3. Espectroscopia Raman                                         | 29        |
| 2.3.1. Banda G                                                    | 29        |
| 2.3.2. Banda 2D                                                   | 29        |
| 2.3.3. Banda D                                                    | 30        |
| 2.3.4. Radial Breathing Mode (RBM)                                | 30        |
| <b>3. Materiais e métodos</b>                                     | <b>31</b> |
| 3.1. Materiais                                                    | 31        |
| 3.2. Métodos                                                      | 31        |
| 3.2. CVD                                                          | 31        |
| 3.2. MEV                                                          | 35        |
| 3.2. Espectro Raman                                               | 35        |
| <b>4. Resultados experimentais</b>                                | <b>36</b> |
| 4.1. CoMn                                                         | 36        |
| 4.1.1. Medições de massa                                          | 36        |
| 4.1.2. Catalisador antes da calcinação                            | 37        |
| 4.1.3. Catalisador puro após a calcinação                         | 38        |
| 4.1.4. Condição experimental 3:1:1, 850°C (ponto central)         | 39        |
| 4.1.4.1. MEV                                                      | 39        |
| 4.1.4.2. Espectroscopia Raman                                     | 40        |
| 4.1.5. Condição experimental 3:1:0,5, 750°C                       | 43        |
| 4.1.5.1. MEV                                                      | 43        |
| 4.1.5.2. Espectroscopia Raman                                     | 44        |
| 4.1.6. Condição experimental 3:1:0,5, 950°C                       | 46        |
| 4.1.6.1. MEV                                                      | 46        |
| 4.1.6.2. Espectroscopia Raman                                     | 48        |
| 4.1.7. Condição experimental 3:1:1,5, 750°C                       | 52        |
| 4.1.7.1. MEV                                                      | 52        |
| 4.1.7.2. Espectroscopia Raman                                     | 53        |
| 4.1.8. Condição experimental 3:1:1,5, 950°C                       | 56        |
| 4.1.8.1. MEV                                                      | 56        |
| 4.1.8.2. Espectroscopia Raman                                     | 57        |
| 4.2. CoNi                                                         | 59        |
| 4.2.1. Medições de massa                                          | 59        |
| 4.2.2. Catalisador puro antes da calcinação                       | 60        |
| 4.2.3. Catalisador puro após a calcinação                         | 61        |

|                                                                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.4. Catalisador puro após tratamento térmico a 700°C por uma hora e permanência por 25 minutos na temperatura de síntese de 950°C ..... | 62         |
| 4.2.5. Condição experimental 3:1:1, 850°C (ponto central) .....                                                                            | 63         |
| 4.2.5.1. MEV .....                                                                                                                         | 63         |
| 4.2.5.2. Espectroscopia Raman .....                                                                                                        | 65         |
| 4.2.6. Condição experimental 3:1:0,5, 750°C .....                                                                                          | 67         |
| 4.2.6.1. MEV .....                                                                                                                         | 67         |
| 4.2.6.2. Espectroscopia Raman .....                                                                                                        | 68         |
| 4.2.7. Condição experimental 3:1:0,5, 950°C .....                                                                                          | 72         |
| 4.2.7.1. MEV .....                                                                                                                         | 72         |
| 4.2.7.2. Espectroscopia Raman .....                                                                                                        | 74         |
| 4.2.8. Condição experimental 3:1:1,5, 750°C .....                                                                                          | 76         |
| 4.2.8.1. MEV .....                                                                                                                         | 76         |
| 4.2.8.2. Espectroscopia Raman .....                                                                                                        | 77         |
| 4.2.9. Condição experimental 3:1:1,5, 950°C .....                                                                                          | 82         |
| 4.2.9.1. MEV .....                                                                                                                         | 82         |
| 4.2.9.2. Espectroscopia Raman .....                                                                                                        | 83         |
| <b>5. Discussão dos resultados .....</b>                                                                                                   | <b>88</b>  |
| 5.1. Medições de massa .....                                                                                                               | 88         |
| 5.2. Análise termogravimétrica (TGA) .....                                                                                                 | 89         |
| 5.2.1. CoMn .....                                                                                                                          | 89         |
| 5.2.2. CoNi.....                                                                                                                           | 90         |
| 5.3. MEV e espectroscopia Raman.....                                                                                                       | 94         |
| 5.3.1. CoMn .....                                                                                                                          | 94         |
| 5.3.2. CoNi.....                                                                                                                           | 95         |
| 5.4. Planejamento fatorial .....                                                                                                           | 97         |
| 5.3.1. CoMn .....                                                                                                                          | 97         |
| 5.3.2. CoNi.....                                                                                                                           | 99         |
| <b>6. Conclusões .....</b>                                                                                                                 | <b>101</b> |
| <b>7. Referências .....</b>                                                                                                                | <b>103</b> |

## 1. Introdução

O carbono é capaz de formar várias estruturas como por exemplo o fulereno, grafeno, grafite e nanotubos. Dentre as estruturas formadas pelo carbono, os nanotubos são estruturas que têm sido objeto de vários estudos devido às suas propriedades mecânicas excepcionais (fato que decorre de sua estrutura simétrica), bem como propriedades elétricas e térmicas superiores às de outros materiais. O interesse em nanotubos se deve principalmente à possibilidade de usá-los como reforços em compósitos, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais [1].

O carbono é um elemento que pode formar várias estruturas. A hibridização  $sp^2$  do carbono permite gerar nanotubos mono ou multicamadas, grafeno e grafite [5].

Carbono com esta hibridização pode se organizar em uma estrutura hexagonal planar, dando origem a uma folha de grafeno, também chamada de 1-LG, cuja célula unitária apresenta dois átomos de carbono como indicado na figura 1 (a) [5].

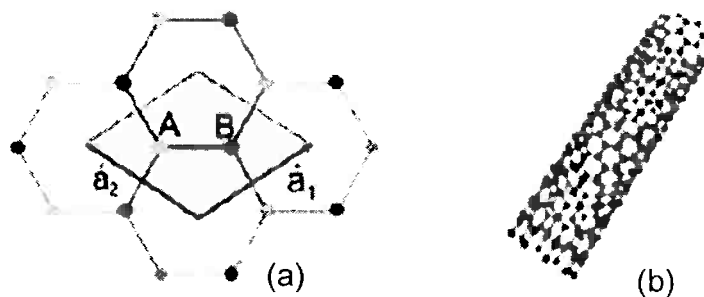


Figura 1 - (a) Hibridização  $sp^2$  do carbono e a (b) formação de NTC. Fonte: Dresselhaus (2010).

A sobreposição de uma outra folha de grafeno dá origem a uma estrutura 2-LG, que corresponde a duas folhas de grafeno. Adicionando-se uma terceira folha, tem-se uma estrutura 3-LG e assim sucessivamente. Uma estrutura formada por várias folhas de grafeno resulta em grafite [5].

Nanotubos de carbono (NTCs), podem ser formados a partir de uma folha de grafeno que é dobrada de modo que as extremidades da folha se juntem, formando um cilindro, dando origem a um NTC monocamada como mostrado na figura 1 (b). Os NTCs podem ser multicamadas e neste caso apresentam vários NTCs concêntricos [5].

Pesquisas sobre o assunto no banco de dados *Web of Science* revelaram que o tema nanotubos de carbono (NTC), será síntese mais especificamente, têm tido um número crescente de publicações desde o ano de 2011. Estes dados são mostrados na tabela 1 que demonstra que o tema NTC continua a ser de interesse da comunidade científica.

Tabela 1 - Resultado da pesquisa no Web of Science sobre síntese de nanotubos

| Carbon nanotubes<br>synthesis |            |
|-------------------------------|------------|
| Ano                           | Resultados |
| 2011                          | 1.625      |
| 2012                          | 1.765      |
| 2013                          | 2.130      |
| 2014                          | 2.382      |
| 2015                          | 2.597      |

Pesquisando os processos de síntese, verifica-se que há poucos trabalhos na literatura em que os NTC preparados pelo método de CVD com catalisadores bimetálicos a base de cobalto. Este fato abre a oportunidade de um novo estudo usando esta família de catalisadores.

Isto fica mais evidente na tabela 2 na qual são elencados resultados de pesquisas feitas no banco de dados *Web of Science*, usando como tópico nanotubos de carbono sintetizados com catalisador a base de níquel e nanotubos sintetizados com catalisador a base de cobalto.

Nota-se que embora haja muitos resultados na literatura sobre NTC, há relativamente poucos resultados cuja síntese especificou catalisador a base de cobalto ou níquel.

Tabela 2 - Resultados da pesquisa no Web of Science sobre o tema de nanotubos feitos com catalisadores como cobalto e níquel

| Título da pesquisa            | Resultados |
|-------------------------------|------------|
| Carbon nanotubes              | 288.753    |
| Carbon nanotubes<br>synthesis | 36.242     |
| Nickel catalysed<br>nanotubes | 193        |
| Cobalt catalysed<br>nanotubes | 160        |

O presente trabalho tem como finalidade o estudo da síntese de nanotubos usando o método deposição química de vapor – CDV. O trabalho analisará a decomposição catalítica do metano ( $\text{CH}_4$ ) bem como o desempenho de catalisadores a base de cobalto na presença de hidrogênio.

O foco do estudo será determinar as melhores condições de síntese dos nanotubos usando o método CVD e dois catalisadores bi-metálicos a base de cobalto: 1) cobalto-manganês (CoMn) e 2) cobalto-níquel (CoNi). Além disso, analisar-se-á as variáveis que mais influenciam no processo, ou seja, temperatura de síntese e a proporção entre os gases. Para isto o trabalho é desenvolvido segundo um planejamento fatorial  $2^2$  para cada sistema catalítico bi-metálico.

Será feita também uma comparação com os resultados obtidos em outros trabalhos nos quais sintetizou-se nanotubos mas sem o uso de hidrogênio na composição da atmosfera gasosa de modo o efeito do hidrogênio neste método.

Os catalisadores analisados foram o cobalto-manganês (CoMn) e o cobalto níquel (CoNi).

## 2. Revisão de literatura

### 2.1. Deposição química a vapor (*Chemical Vapour Deposition* – CVD)

O processo de deposição química a vapor, também conhecido como CVD térmico ou catalítico é um dos métodos mais populares na síntese de NTCs, devido ao baixo custo e a uma produção relativamente elevada. O processo de CVD consiste na decomposição térmica de vapor de um hidrocarboneto na presença de um catalisador metálico [4].

A técnica do CVD apresenta algumas vantagens como o fato de poder usar hidrocarbonetos no estado sólido, líquido ou gasoso, pode-se usar vários tipos de substratos e os NTCs podem crescer em diferentes morfologias (pó, filmes finos e outros) [4].

Neste processo, o vapor de um hidrocarboneto passa através de um reator que contém o catalisador, que pode ser um material no estado sólido, líquido ou gasoso. O tempo de reação varia de 15 a 60 minutos e as temperaturas usadas variam de 600°C a 1200°C [4].

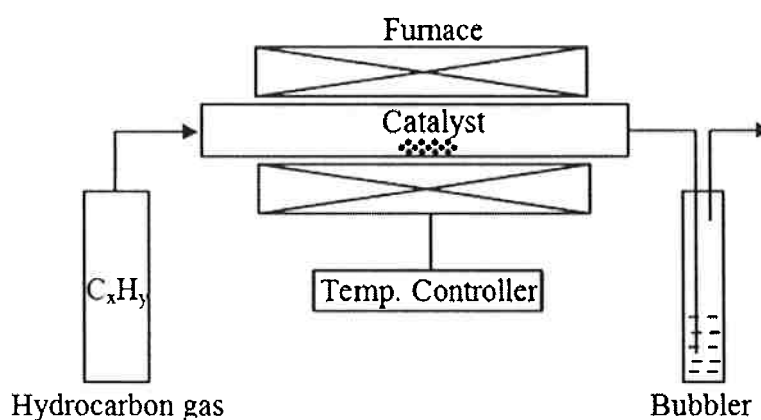


Figura 2 - Esquema da aparelhagem experimental do CVD. Fonte: Kumar (2010) [4].

A figura 2 mostra o esquema da aparelhagem experimental do CVD. Observa-se que o hidrocarboneto entra, através de um fluxo gasoso, numa tubulação aquecida por um forno. A formação de NTCs ocorre sobre a superfície do catalisador e outros produtos gasosos formados saem do reator e são borbulhados em um líquido [4].

Um dos mecanismos aceitos para a formação de NTCs sugere que ao entrar em contato com o metal quente, o vapor de hidrocarboneto se decompõe em carbono e hidrogênio atômicos (no caso do metano). O carbono adsorve na

superfície do catalisador e se dissolve no metal. Isto ocorre até que o limite de solubilidade de carbono no metal seja atingido. A partir deste instante, ocorre a precipitação de carbono, que cristaliza, formando uma estrutura cilíndrica [4].

Há dois modos de crescimento de NTC, que dependem da interação (ângulo de contato) entre o substrato e catalisador metálico. No caso de a interação ser fraca, o ângulo de contato é agudo, há difusão do carbono dissolvido do topo para a base do metal, onde ocorre a precipitação do carbono. A estrutura do NTC se forma embaixo da partícula de catalisador e tende a separá-la do restante do substrato (interação fraca), como mostra a figura 3 [4].

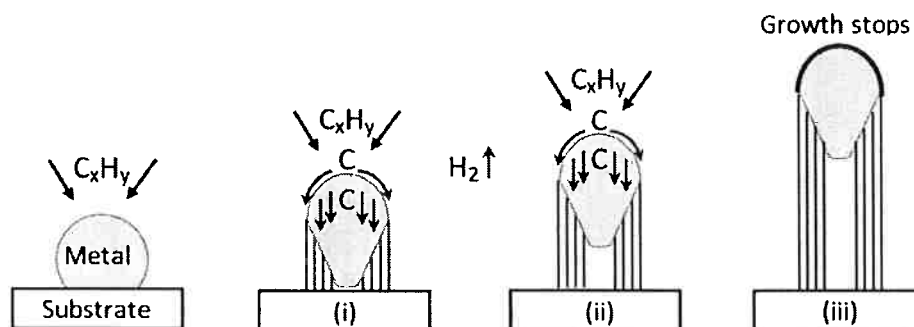


Figura 3 - Representação da deposição e crescimento de NTC para interação metal-substrato fraca. Fonte: Kumar (2010) [4].

Enquanto não houver precipitação de carbono na superfície superior (em contato com a atmosfera do tubo e com o vapor), a estrutura cresce, pois ainda há gradiente de composição. Quando ocorre a precipitação de carbono na superfície superior, não há mais contato entre catalisador e vapor de hidrocarboneto e não há mais crescimento do NTC (estágio iii da figura 3). Este modo de crescimento recebe o nome de modelo de crescimento pela ponta (*tip-growth model*) [4].

Por outro lado, se a interação entre o substrato e o catalisador for forte, o ângulo de contato é obtuso, o crescimento de NTC ocorre da superfície superior do metal, figura 4. Isto ocorre devido à forte interação entre o catalisador e o substrato, o que dificulta a precipitação e crescimento de NTC embaixo da partícula metálica como no caso anterior. Assim, não ocorre desprendimento da partícula de catalisador do substrato e, uma vez formado a estrutura inicial do NTC (domo), a dissolução de carbono ocorre nas laterais do catalisador e este se difunde para a superfície superior, como indicado na figura 3. Este modo de

crescimento é chamado de modelo de crescimento de base (*base-growth model*) [4].

Segundo Kumar (2010), de modo grosseiro, pode-se dizer que partículas menores de catalisador tendem a formar NTCs de monocamada (*single-wall carbono nanotubes* – SWCNT), enquanto partículas maiores de catalisador tendem a formar NTCs de multicamadas (*multi-walled carbono nanotubes* – MWCNT) [4].

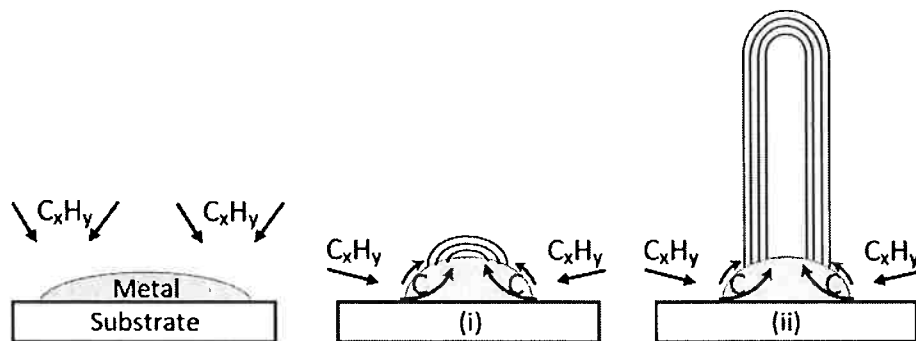


Figura 4 - Representação esquemática do crescimento de NTC para interação metal-substrato forte. Fonte: Kumar (2010) [4].

De acordo com Kumar (2010), experimentos mostraram que temperaturas mais baixas (na faixa de 600°C a 900°C) favorecem o crescimento de MWCNT e temperaturas mais altas (entre 900°C e 1200°C) favorecem a formação de SWCNT. Os autores sugerem que isto indica que a formação de SWCNT requer maior quantidade de energia que a formação de MWCNT e também ressaltam o fato de SWCNT se formarem a partir de precursores específicos que são estáveis em altas temperaturas, como metano e monóxido de carbono. Outro fator mencionado pelos autores é o de que o precursor usado para gerar o vapor de hidrocarboneto tem efeito importante no crescimento de NTCs [4].

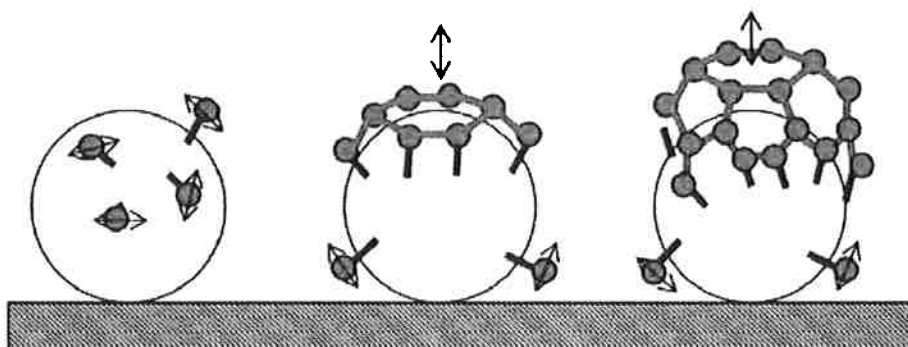


Figura 5 - Esquema representativo do crescimento de NTC monocamada a partir do catalisador. Fonte: Kumar (2010) [4].

Um modelo representando o crescimento de SWCNT em catalisador metálico, figura 5, afirma que há difusão de átomos de carbono na superfície

(apenas) do metal. Em seguida, forma-se uma folha de grafeno, cujos átomos das bordas ficam ligados quimicamente (ligação covalente) a catalisador. Novos átomos de carbono vão se incorporando aos átomos das extremidades da folha de grafeno, a estrutura cresce verticalmente e dá origem a um SWCNT [4]

A decomposição térmica dos hidrocarbonetos ocorre em uma dada temperatura (temperatura de decomposição térmica espontânea). Pode-se reduzir esta temperatura, usando-se partículas nanométricas de catalisador [4].

Os metais Fe, Co e Ni são os catalisadores mais comuns, pois apresentam elevada solubilidade de carbono e este apresenta altas taxas de difusão nestes metais. Além disso, Fe, Co e Ni apresentam elevada temperatura de fusão e baixa pressão de vapor de equilíbrio, o que permite uma ampla faixa de trabalho para estes catalisadores. Estudos apontam que estes metais têm maior adesão ao NTC, o que permite a formação de estruturas de elevada curvatura [4].

Além dos catalisadores e precursores, há o suporte (substrato) usado para levar o catalisador ao forno. Dentre os suportes mais usados estão o quartzo, sílica, grafite, sílica, alumina e outros. O suporte não deve formar ligações químicas com o catalisador, pois isso impediria que o metal exercesse sua função como catalisador. Além disso, a morfologia, textura e o próprio material do suporte afetam a síntese por CVD [4].

As partículas de metal podem agregar e formar aglomerados. Isto afeta a síntese e os resultados obtidos, pois pode levar à formação de estruturas grafíticas ou MWCNT com defeitos na estrutura. Este problema pode estar relacionado à interação do metal e do suporte, pois segundo Kumar (2010), uma interação forte entre catalisador e suporte gera maior dispersão dos metais e gera uma quantidade maior de locais (sítios) para crescimento de NTCs, o que evitaria o problema mencionado [4].

O processo no qual um hidrocarboneto se decompõe em altas temperaturas recebe o nome de pirólise. Quando o processo utiliza catalisador, como no caso do CVD, a temperatura de decomposição reduz e o processo é denominado de pirólise catalítica (*catalytic pyrolysis*). Em termos de CVD para síntese de NTCs, deseja-se que a decomposição dos hidrocarbonetos ocorra somente na superfície do catalisador metálico. Para isso, alguns parâmetros

como temperatura do CVD, tipo de catalisador e de precursor, concentração do catalisador, entre outros, devem ser devidamente escolhidos e controlados [4].

De acordo com Kumar (2010), ligas metálicas são melhores como catalisadores que metais puros. Os autores também salientam o fator de que a concentração e o tipo de catalisador usado influenciam nos resultados [4].

A pressão de vapor dos hidrocarbonetos na zona de reação, local do forno no qual está o catalisador, pode ser controlada no CVD através do controle do fluxo gasoso e pelo controle da sucção [4].

Devido ao fato da temperatura de fusão dos metais reduzir consideravelmente na escala nanométrica, é possível que ocorra fusão, ao menos de parte do catalisador, durante o CVD. O gráfico da figura 6 apresenta as curvas de temperatura de fusão em função do tamanho de partícula para alguns metais. Assim, uma partícula de níquel com cerca de 3 nm pode fundir a cerca de 700°C [4].

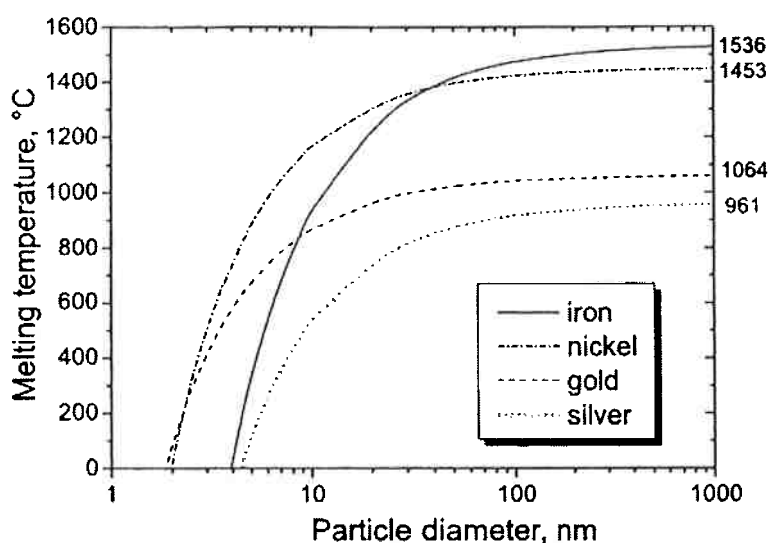


Figura 6 - Variação da temperatura de fusão em função do diâmetro da partícula de metal. Fonte: Kumar (2010) [4].

## 2.2. Modelo estatístico - Planejamento Fatorial

O método estatístico usado neste trabalho tem como base o modelo proposto pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) no *Engineering Statistics Handbook* [12].

No modelo estatístico, define-se as variáveis a serem analisadas no estudo para as quais serão definidos os intervalos a serem estudados. A escolha do intercalo deve levar em consideração que as condições experimentais sejam adequadas, como por exemplo, não escolher temperaturas demasiadamente elevadas que possam danificar os instrumentos [12].

Um projeto experimental comum é o fatorial a dois níveis. Este planejamento corresponde a um arranjo experimental no qual se definem as variáveis a dois níveis cada. Eles podem ser valores máximos e mínimos como por exemplo, um valor máximo e outro valor mínimo de temperatura [12].

O nível alto é associado a +1, enquanto o nível baixo é associado a -1. As combinações possíveis de duas variáveis são dadas pela equação 1 [12], na qual  $n$  representa o número de variáveis a serem analisadas e  $XP$  representa o número de experimentos a serem realizados. Isto permite obter todas as combinações possíveis das variáveis. A tabela 3 mostra todas as combinações das variáveis de um planejamento fatorial  $2^2$  [12].

$$XP = 2^n \quad (1)$$

Tabela 3 - Matriz de projeto experimental com todas as combinações das variáveis  $X_1$  e  $X_2$ .  
Fonte: NIST - Sematech [12]

| Amostra | Variáveis |       |
|---------|-----------|-------|
|         | $X_1$     | $X_2$ |
| 1       | -1        | -1    |
| 2       | +1        | -1    |
| 3       | -1        | +1    |
| 4       | +1        | +1    |

Esses planejamentos permitem a adição de outros pontos como o ponto central o qual é replicado permitindo a determinação do erro com um número reduzido de experimento. O ponto central é associado ao 0. No procedimento

experimental, o ponto central deve ser repetido três vezes. Com isto, obtém-se uma nova matriz com sete experimentos (quatro experimentos devido ao modelo estatístico mais três experimentos correspondentes ao ponto central) a serem realizados. Esta nova matriz é mostrada na tabela 4 [12].

Tabela 4 - Matriz de projeto experimental de duas variáveis levando em consideração o ponto central. Fonte: NIST – Sematech [12].

| Amostra | $X_1$ | $X_2$ |
|---------|-------|-------|
| 1       | -1    | -1    |
| 2       | 1     | -1    |
| 3       | -1    | 1     |
| 4       | 1     | 1     |
| 5       | 0     | 0     |
| 6       | 0     | 0     |
| 7       | 0     | 0     |

Com este tipo de experimento obtém-se o modelo descrito na equação 2 [7][12]. O produto  $X_1X_2$  corresponde ao termo de interação entre as variáveis e o termo  $\epsilon$  corresponde ao erro experimental [12].

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_{12}X_1X_2 + \epsilon \quad (2)$$

Este trabalho usou como variáveis a temperatura de reação e a proporção dos gases metano ( $\text{CH}_4$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). As temperaturas escolhidas foram  $950^\circ\text{C}$  (+1),  $850^\circ\text{C}$  (0) e  $750^\circ\text{C}$  (-1). As proporções escolhidas para a mistura gasosa foram 3/1/1 (+1), 3/1/0,5 (0) e 3/1/0 (-1). As tabelas 5 a 7 ilustram a definição das variáveis, seus respectivos valores e identificações e a matriz com as combinações possíveis aplicando o fatorial  $2^2$  com ponto central.

Tabela 5 - Definição das variáveis analisadas.

| Variável |                                     |
|----------|-------------------------------------|
| $X_1$    | $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ |
| $X_2$    | T                                   |

Este trabalho irá analisar dois catalisadores: cobalto-manganês (CoMn) e cobalto-níquel (CoNi). Portanto, para o CoMn foram necessárias sete sínteses e para o CoNi foram necessárias outras sete sínteses totalizando quatorze sínteses de nanotubos. A ordem de síntese foi aleatória.

Tabela 6 - Definição do nível alto e nível baixo para cada variável.

| Variável       | 1       | 0          | -1      |
|----------------|---------|------------|---------|
| X <sub>1</sub> | 3/1/1,5 | 03/01/2001 | 3/1/0,5 |
| X <sub>2</sub> | 950°C   | 850°C      | 750°C   |

Tabela 7 - Matriz de design experimental para fatorial dois ao quadrado

| Amostra | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> | T (°C) | Sequência experimental |
|---------|----------------|----------------|-------------------------------------------------|--------|------------------------|
| 1       | -1             | -1             | 3/1/0,5                                         | 750    | 3                      |
| 2       | +1             | -1             | 3/1/1,5                                         | 750    | 6                      |
| 3       | -1             | +1             | 3/1/0,5                                         | 950    | 2                      |
| 4       | +1             | +1             | 3/1/1,5                                         | 950    | 5                      |
| 5       | 0              | 0              | 3/1/1                                           | 850    | 7                      |
| 6       | 0              | 0              | 3/1/1                                           | 850    | 1                      |
| 7       | 0              | 0              | 3/1/1                                           | 850    | 4                      |

O planejamento fatorial é usado para avaliar os efeitos de dois ou mais fatores em um dado experimento. Cada fator apresenta níveis, que correspondem aos valores experimentais do fator. Em um planejamento fatorial, estuda-se todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores [7].

O efeito de um fator é avaliado pela variação da resposta do experimento com a variação do nível do fator. Esta verificação do efeito dos fatores primários recebe o nome de efeito principal [7].

A variação dos fatores envolvidos em um experimento pode ser independente ou não. Se, por exemplo, um experimento apresenta dois fatores A e B, diz-se que estes são dependentes se a variação do fator A depender do

nível de B. Caso contrário, diz-se que A e B são independentes. A figura 7 mostra a variação do fator A em dois experimentos; em 7 (a) a variação de A do menor para o maior nível para o maior, mantendo-se B em um mesmo nível (maior ou menor), resulta em duas retas aproximadamente paralelas. Quando isto ocorre, diz-se que A e B são independentes. Já na figura 7 (b), a variação de A do menor para o maior nível, mantendo-se B em um mesmo nível, resulta em duas retas que se cruzam. Isto indica dependência entre os fatores A e B e esta análise gráfica é uma das maneiras de se verificar que a dependência existe [7].

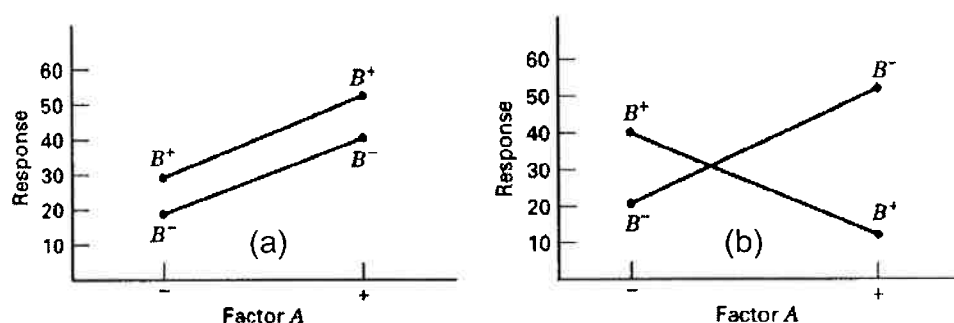


Figura 7 - Representação de experimentos nos quais os faores são (a) independentes e (b) dependentes. Fonte: Montgomery (2001) [7].

Para se quantificar a resposta de um experimento (y) em função da variação de dois fatores dependentes entre si, usa-se o modelo de regressão da equação 2, na qual os coeficientes  $\beta_i$  são parâmetros,  $x_i$  correspondem aos fatores e  $\varepsilon$  corresponde ao erro [12].

Uma maneira de se calcular os coeficientes da equação é através da ferramenta curve-fitting presente no Igor 7.0, na qual se insere a equação desejada, os coeficientes e as variáveis independentes. Deve-se criar uma tabela com os valores das variáveis livres, seus respectivos valores, e o valor do efeito gerado. Em seguida, atribui-se valores iniciais aos coeficientes e então o software faz interações até que haja convergência dos valores. Em outras palavras, o software faz a regressão linear. Métodos de regressão linear são usados quando um ou mais fatores são numéricos [7].

O design fatorial é mais vantajoso em relação a uma análise na qual se analisa um fator por vez, pois requer uma menor quantidade de observações (experimentos) e permite avaliar melhor quando há interação entre os fatores A e B [7].

### 2.3. Espectroscopia Raman:

A espectroscopia Raman é uma técnica importante na caracterização de materiais grafiticos, podendo ser usada para caracterizar NTCs, fulereno, grafeno e outros. A figura 8 (b) mostra o espectro Raman para diferentes estruturas de carbono, sendo que a sigla HOPG se refere ao grafite pirolítico altamente orientado [5].

Várias informações podem ser obtidas do espectro Raman de uma estrutura de carbono como a quantidade de camadas, o diâmetro (no caso de nanotubos) e presença de carbono amorfo [5].

Na análise de um espectro de estrutura de carbono, há alguns picos importantes para se observar no espectro Raman como por exemplo os picos G, G', D, D' e 2G. Os diferentes espectros Raman para nanoestruturas de carbono são mostrados na figura 8 (b) [5].

#### 2.3.1. Banda G:

O pico G é característico de estruturas com hibridização  $sp^2$  e ocorre devido ao estiramento das ligações C-C. Est pico aparece tanto em espectros de grafeno quanto de NTC e é sensível a alterações na estrutura de carbono e ocorre na frequência de aproximadamente  $1.582\text{ cm}^{-1}$  [5].

Em NTCs, devido à curvatura da folha de grafeno, ocorrem múltiplos picos G, sendo que há dois dominantes, que são dois picos simétricos. Além disso, há uma relação entre o pico G e o diâmetro dos NTCs, o que permite, a partir deste pico estimar um valor de diâmetro [5].

#### 2.3.2. Banda 2D:

Esta banda aparece no intervalo de frequência de  $2.500$  a  $2.800\text{ cm}^{-1}$  e é um dos picos que ajudam a identificar a presença de carbono  $sp^2$ . O formato deste pico ajuda a diferenciar entre NTC monocamada e NTC com mais de uma camada como mostra a figura 8 (a). Nota-se que NTC de monocamada apresenta um pico bem definido, enquanto NTCs de mais de uma camada apresentam vários picos superpostos [5].

### 2.3.3. Banda D:

O espectro Raman é capaz de indicar a presença de defeitos na estrutura do carbono  $sp^2$ . Estes defeitos são representados pela banda D, que ocorrem na frequência de aproximadamente  $1.345\text{ cm}^{-1}$  [5] [6].

A análise da razão entre a intensidade dos picos G e D (denota-se  $I_D/I_G$ ) é uma forma que se tem de se avaliar a desordem do sistema [5].

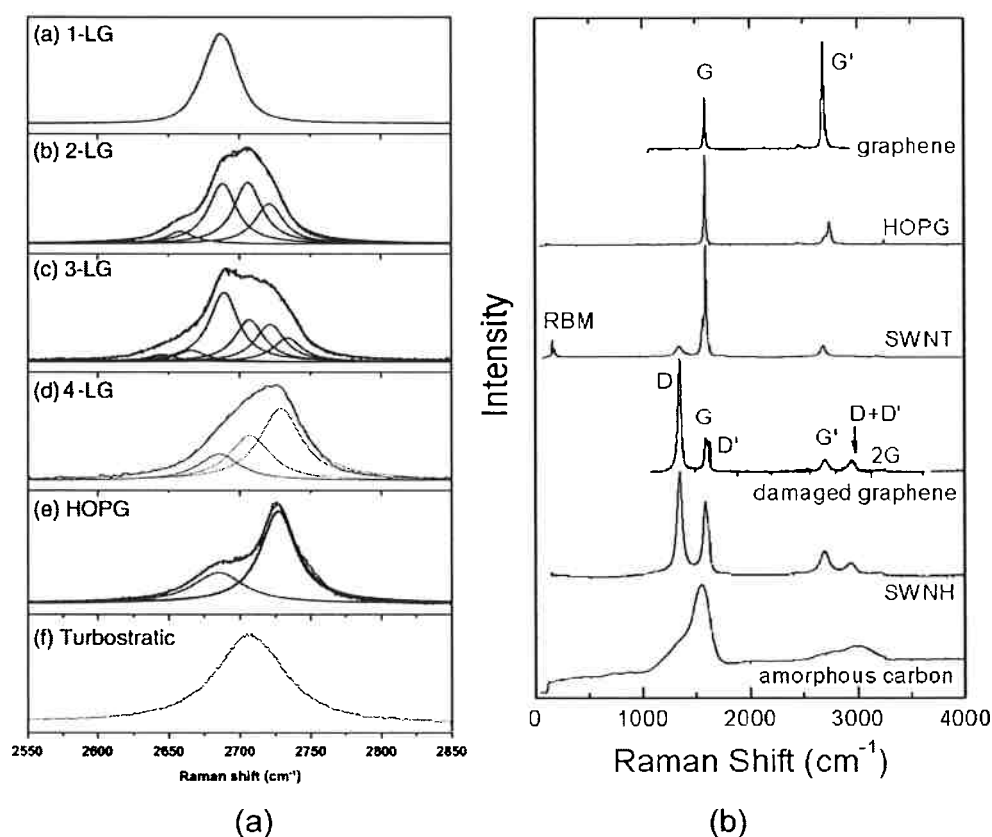


Figura 8 - (a) Banda 2D para diferentes números de camadas em uma estrutura organizada de carbono e (b) espectros Raman para diferentes tipos de estruturas organizadas de carbono. Fonte: Dresselhaus (2010) [5].

### 2.3.4. Radial Breathing Mode (RBM):

Esta banda corresponde à expansão e contração dos átomos do NTC na direção radial. Esta banda ocorre entre  $150\text{ cm}^{-1}$  e  $250\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda pode ser usada para o cálculo do diâmetro de NTC e também pode fornecer informações sobre a interação entre tubos em uma estrutura do tipo MWCNT [5][6].

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Materiais

A obtenção de NTCs pelo método do CVD requer a utilização de catalisadores, como apresentado na revisão de literatura deste trabalho no artigo de Kumar et al. [4]. Neste estudo, usou-se dois catalisadores bi-metálicos: 1) cobalto-manganês (CoMn) e cobalto-níquel (CoNi).

O catalisador CoMn foi sintetizado por Tiago Moreira Leonardi, mestrando do Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli. O outro catalisador, CoNi, foi sintetizado por Mônica Akemi Bando, aluna de iniciação científica da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes.

O CoMn foi sintetizado por síntese orgânica a partir de dois sais, o acetato de Co II,  $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ , e acetato de Mn II,  $(CH_3CO_2)_2Mn \cdot 4H_2O$ , ambos da marca Vetec. Além disso, usou-se os gases  $N_2$  (99,995%) e  $CH_4$  (99,999%) da White Martins [13].

Usou-se os sais na proporção 1:1 M. Foi preparada uma solução de etileno glicol que foi mantida em agitação constante e refluxo a 90°C por 5 horas. Em seguida, a solução foi seca a 160°C por 24 horas e depois peneirada com peneira 325 mesh [13].

O CoNi também foi sintetizado organicamente a partir de acetatos.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. CVD

Para este trabalho, as sínteses foram feitas a partir do método CVD utilizando o forno Kokusai I, pertencente ao grupo de novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Microeletrônica da Engenharia de Sistemas Eletrônicos da POLI-USP<sup>1</sup>.

Nestes experimentos, foram preparados dois catalisadores bimetálicos Co-Mn e Co-Ni. Estes catalisadores foram moídos e peneirados em uma peneira 325 mesh permitindo a passagem de partículas menores ou iguais a 44  $\mu m$ .

---

<sup>1</sup> Agradeço ao doutorando Igor Abe e a Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Inés Pereyra do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por disponibilizarem o uso do CVD para realização deste trabalho.

As partículas de catalisador são peneiradas diretamente sobre uma lâmina de quartzo de dimensões 2,54 x 2,54 cm, a qual foi pesada anteriormente ( $M_{QZT}$ ). Em seguida, a lâmina com o catalisador era pesada ( $M_{OC}$ ). A figura 9 (d) mostra uma lâmina de quartzo com o catalisador após a pesagem da massa do catalisador.

A atmosfera do forno inicialmente era de nitrogênio para purga durante o aquecimento; este gás de purga era de menor grau de pureza. O forno era aquecido até a temperatura de 700°C. Ajustava-se sua temperatura por um painel como mostrado na figura 9 (a).

Em seguida a lâmina com o catalisador é colocada no forno, figura 9 (c), com ajuda de um bastão de vidro para posicionar a lâmina na região central dele, devido ao fato desta região apresentar maior estabilidade e controle de temperatura; as regiões próximas às bordas (boca do forno) apresentavam maior variação e menor controle de temperatura.

Assim, o catalisador permanecia na temperatura de 700°C por uma hora, para calciná-lo. Após o tratamento térmico, ajustava-se a temperatura conforme àquela definida no planejamento experimental. Após a estabilização da temperatura, a amostra permanecia no forno por 25 minutos (tempo de reação).

Atingida a temperatura, fechava-se a válvula do gás de purga e abria-se as válvulas de nitrogênio (agora com um grau de pureza maior), metano e hidrogênio, ajustando-se as vazões dos gases de acordo com a proporção definida no projeto experimental. O painel usado para a abertura e fechamento das válvulas dos gases e para o controle da vazão dos gases é mostrado na figura 9 (b).

Após 25 minutos, os gases (nitrogênio, metano e hidrogênio) eram fechados (fechava-se as válvulas) e aberto o nitrogênio de purga; o forno também era desligado. Quando a temperatura do forno chegasse à temperatura ambiente, de forma natural. Retirava-se a lâmina, com o material depositado, e pesava-os ( $M_{fm}$ ).

O forno usado para a síntese tinha um sistema para remoção dos gases formados durante a reação de pirólise do metano e deposição de carbono de modo a manter a atmosfera somente com os gases desejados e com as proporções corretas.

Além das 14 amostras sintetizadas de acordo com o planejamento experimental estatístico, fez-se outros dois experimentos (um com catalisador Co-Mn e outro com Co-Ni) nos quais fez-se apenas o tratamento térmico (não se a síntese para a produção de nanotubos). Isto foi feito para que se pudesse analisar apenas a superfície dos catalisadores, obter a massa residual de catalisador após tratamento térmico e o valor de massa residual percentual ( $\gamma$ ).

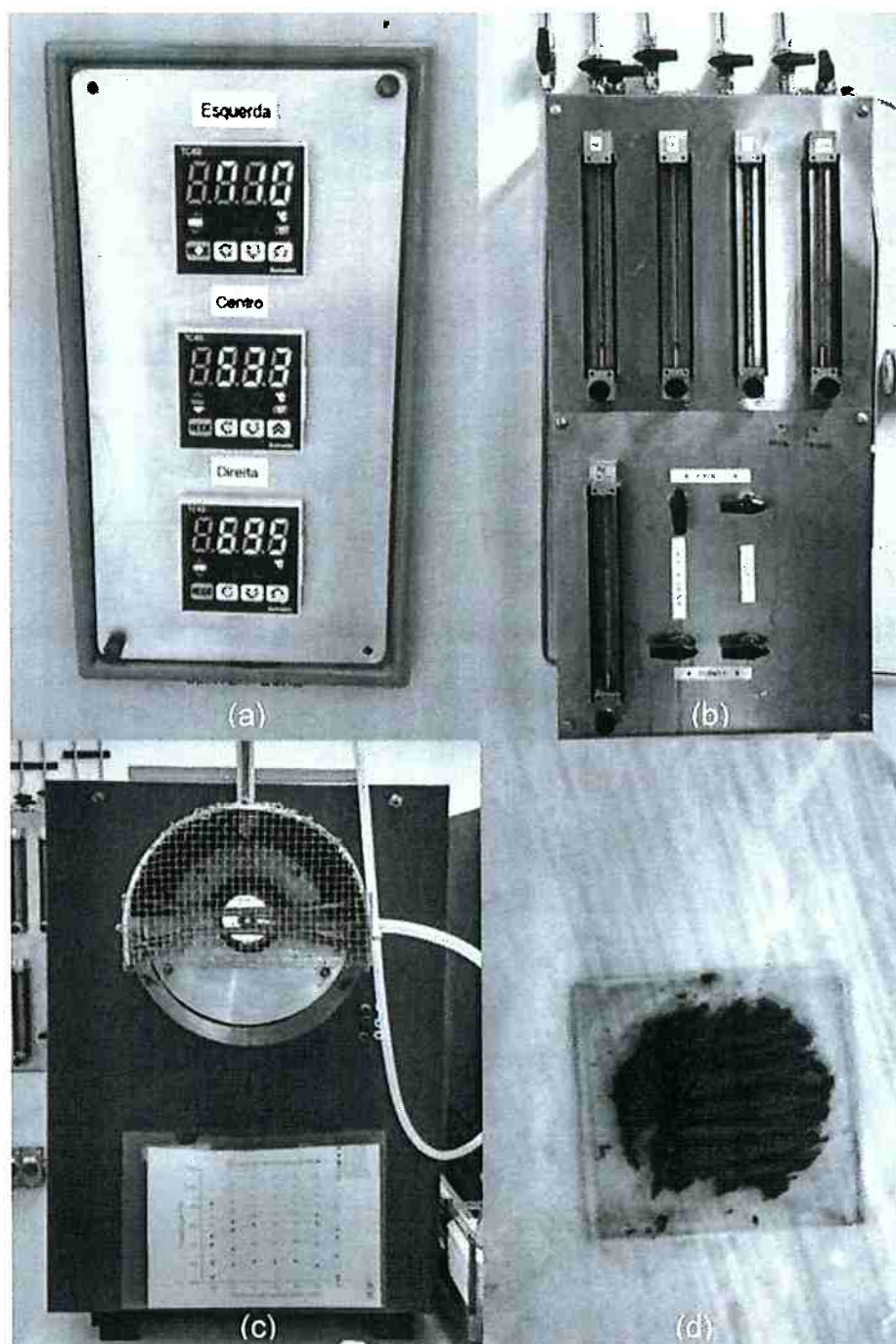


Figura 9 - (a) Painel de controle de temperatura, (b) rotômetros para ajuste do fluxo de gases, (c) forno Kokusai I e (d) amostra com catalisador CoMn antes da síntese no CVD.

Para análise do rendimento, é necessário considerar que durante o tratamento térmico o catalisador sofre redução e, portanto, apresenta perda de massa. Durante a reação, ocorre a formação de nanopartículas de carbono o que leva a um aumento na massa após o tratamento térmico.

|                                   |                            |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Massa do suporte (quartzo)        | $M_{Qzt} (g)$              |
| Massa do catalisador e do suporte | $M_{QC} (g)$               |
| Massa final medida                | $M_{fm} (g)$               |
| Massa final de produto            | $M_{fp} (g)$               |
| Rendimento                        | $\eta (\%)$                |
| Massa residual ( $\gamma$ )       | $\gamma_{700}^{CoMn} (\%)$ |
|                                   | $\gamma_{950}^{CoNi} (\%)$ |
| Perda de massa                    | $1 - \gamma (\%)$          |

As massas  $M_{Qzt}$ ,  $M_{QC}$  e  $M_{fm}$  foram medidas com uma balança. As demais massas e o rendimento foram obtidos por meio de cálculos, como indicado nas equações 3 a 7.

$$M_{cat} = M_{QC} - M_{Qzt} \quad (3)$$

$$M_{fp} = M_{fm} - \gamma M_{cat} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{M_{fp}}{M_{cat}} \quad (5)$$

$$\gamma_{700}^{CoMn} = \frac{M_{fm}}{M_{cat}} \quad (6)$$

$$\gamma_{950}^{CoNi} = \frac{M_{fm}}{M_{cat}} \quad (7)$$

Para se determinar a perda de massa durante o tratamento térmico, mediu-se a massa dos catalisadores antes e após o tratamento térmico a 700°C por uma hora. Com estes dois valores foi possível calcular a massa residual percentual ( $\gamma$ ), que deve ser descontada da massa inicial de catalisador para se obter o valor de massa de catalisador que efetivamente reage para formar nanopartículas de carbono.

Para o CoMn, usou-se a massa residual após o tratamento térmico a 700°C por uma hora ( $\gamma_{700}^{CoMn}$ ). Para o CoNi, usou-se a massa residual após

tratamento térmico a 700°C por uma hora mais 25 minutos na temperatura de 950°C ( $\gamma_{950}^{CoNi}$ ).

### 3.2.2. MEV

Amostras de nanopartículas foram sintetizadas pelo método CVD. Para analisar os resultados, fez-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. A seguir, apresenta-se os resultados da espectroscopia Raman e do MEV juntos de cada amostra para permitir realizar uma correlação entre a microscopia e o espectro observado.

Para obtenção das micrografias, utilizou-se o Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados<sup>2</sup>.

Para uma melhor compreensão das micrografias, fez-se análise no MEV da estrutura dos catalisadores puros após tratamento térmico a 700°C por uma hora.

Para o catalisador CoNi, fez-se uma análise extra da estrutura do catalisador. Para esta análise, o catalisador foi calcinado termicamente a 700°C por uma hora e em seguida ficou no forno por mais 25 minutos na temperatura de 950°C sem adição de metano. O objetivo era verificar possíveis alterações na estrutura do catalisador.

### 3.2.3. Raman

Para obter os espectros Raman, utilizou-se o Microscópio Raman Confocal Alpha300 R da WITEC<sup>3</sup>, com laser de 532 nm. Fez-se 47 espectros usando lente de 50x sem correção da linha base nem uso de fluorescência.

Segundo a tese de mestrado de I. Abe [6], a resolução lateral mínima da lente utilizada (50x) com laser de 532 nm foi de 0,464  $\mu\text{m}$  [6].

---

<sup>2</sup> Agradeço ao técnico Veríssimo e ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises.

<sup>3</sup> Agradeço ao doutorando Igor Abe e a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Inés Pereyra do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises realizadas.

Para análise dos resultados da espectroscopia Raman, mediu-se o espectro em três pontos para cada uma das amostras. Em algumas das amostras foram feitas quatro medidas. Com os espectros obtidos, escolheu-se um que fosse representativo das amostras, ou seja, escolheu-se o espectro que apresentasse os mesmos picos que os demais. Em casos nos quais houve algum espectro diferente dos demais, optou-se por mostrar ambos (espectro representativo das amostras e o espectro que apresentava diferenças em relação aos demais).

Para análise das curvas obtidas, usou-se o software Igor Pro 7.01 da WaveMetrics, Inc.

Para determinação da intensidade de cada pico usou-se a curva sem alisamento e fez-se a medida da intensidade em relação ao eixo das abscissas e outra em relação a uma linha base entre 800 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ , para a banda G e D, e 2200 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , para a banda 2D. As linhas base variam ponto para ponto.

Outra análise feita com base nos espectros Raman foi verificar a presença ou não de ombros, especialmente nas bandas G e 2D, utilizando curvas alisadas. Para verificar isto, fez-se a curva derivada com alisamento (variação da intensidade  $I$  com o deslocamento Raman  $X_r - dI/dX_r$ ) de cada espectro para auxiliar na identificação de ombros nos picos.

Ombros na banda G indicam a presença de defeitos na nanoestrutura de carbono formada. Já na banda 2D, a presença de ombros pode indicar a superposição de picos, o que indicaria formação de estrutura de multicamadas [5]. Portanto, a análise foi feita para verificar se as nanoestruturas sintetizadas apresentavam ou não defeitos em sua estrutura.

## 4. Resultados experimentais:

### 4.1. CoMn

#### 4.1.1. Medições de massa

Tabela 8 - Valores das condições experimentais (tempo, temperatura e fração de hidrogênio) e das massas medidas e calculadas para cada condição.

| T(°C) | t(min) | H2  | MQZT   | MQC    | Mcat   | Mfm    | Mfp    |
|-------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 950   | 25     | 0.5 | 1.5360 | 1.5614 | 0.0254 | 1.5541 | 0.0181 |
| 750   | 25     | 1.5 | 1.4580 | 1.4999 | 0.0419 | 1.4857 | 0.0277 |
| 850   | 25     | 1.0 | 1.4580 | 1.5557 | 0.0977 | 1.5478 | 0.0898 |
| 850   | 25     | 1.0 | 1.4617 | 1.5128 | 0.0511 | 1.4912 | 0.0295 |

|     |    |     |        |        |        |        |        |
|-----|----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 750 | 25 | 0.5 | 1.5365 | 1.5776 | 0.0411 | 1.5556 | 0.0191 |
| 950 | 25 | 1.5 | 1.5346 | 1.5698 | 0.0352 | 1.5535 | 0.0189 |
| 850 | 25 | 1.0 | 1.3840 | 1.4241 | 0.0401 | 1.4068 | 0.0228 |

A tabela 8 apresenta os valores de temperatura e fração de hidrogênio e as massas medidas ( $M_{QZT}$ ,  $M_{QC}$  e  $M_{fm}$ ) e calculadas ( $M_{cat}$  e  $M_{fp}$ ) para cada condição.

#### 4.1.2. Catalisador antes da calcinação:

Para se observa a amostra de catalisador bi-metálico CoMn, foi necessário metalizar a amostra no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por cerca de uma hora antes de se fazer as microscopias.

Nota-se que antes da calcinação a superfície deste catalisador aparenta ser aplainada, apresenta lascas e vários degraus e se observa que este catalisador é formado por vários grãos, figura 10 (a), (b) e (c).

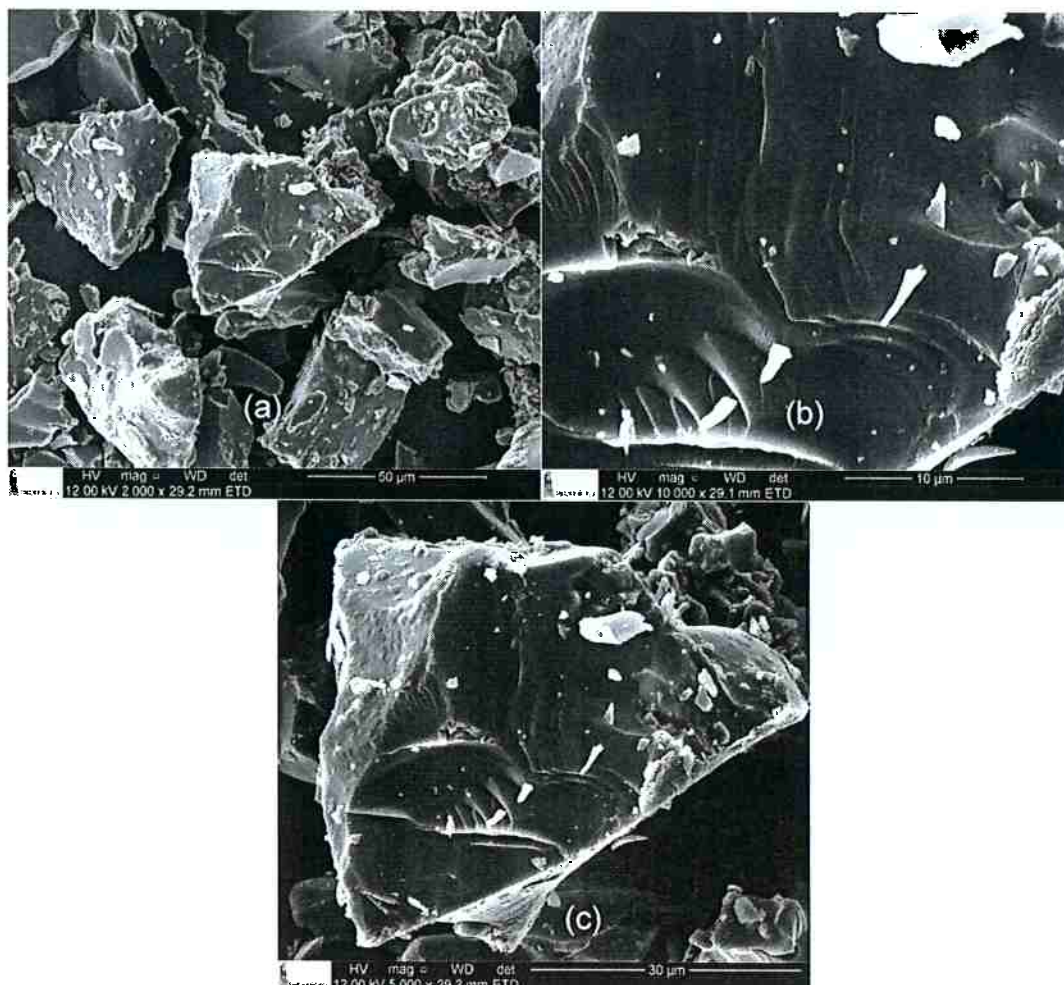


Figura 10 - Catalisador CoMn puro antes do tratamento térmico com (a) 2.000x de aumento, (b) 10.000x de aumento e (c) 5.000x de aumento.

#### 4.1.3. Catalisador puro após calcinação:

Nota-se, pela figura 11 (a), (b) e (c), que o catalisador após calcinação apresenta uma superfície contínua com algumas ondulações, algumas irregularidades e alguns poros. Nota-se também a formação de estruturas semelhantes a alvéolos em algumas das regiões observadas.

Comparando-se estas figuras com as do catalisador antes da calcinação, nota-se que houve uma mudança na morfologia da superfície após a calcinação.

Neste caso, não a morfologia não apresenta mais lascas nem degraus. Além disso, percebe-se que a nova morfologia é mais suave e curvada, diferentemente da superfície mais plana do catalisador antes de ser calcinado.

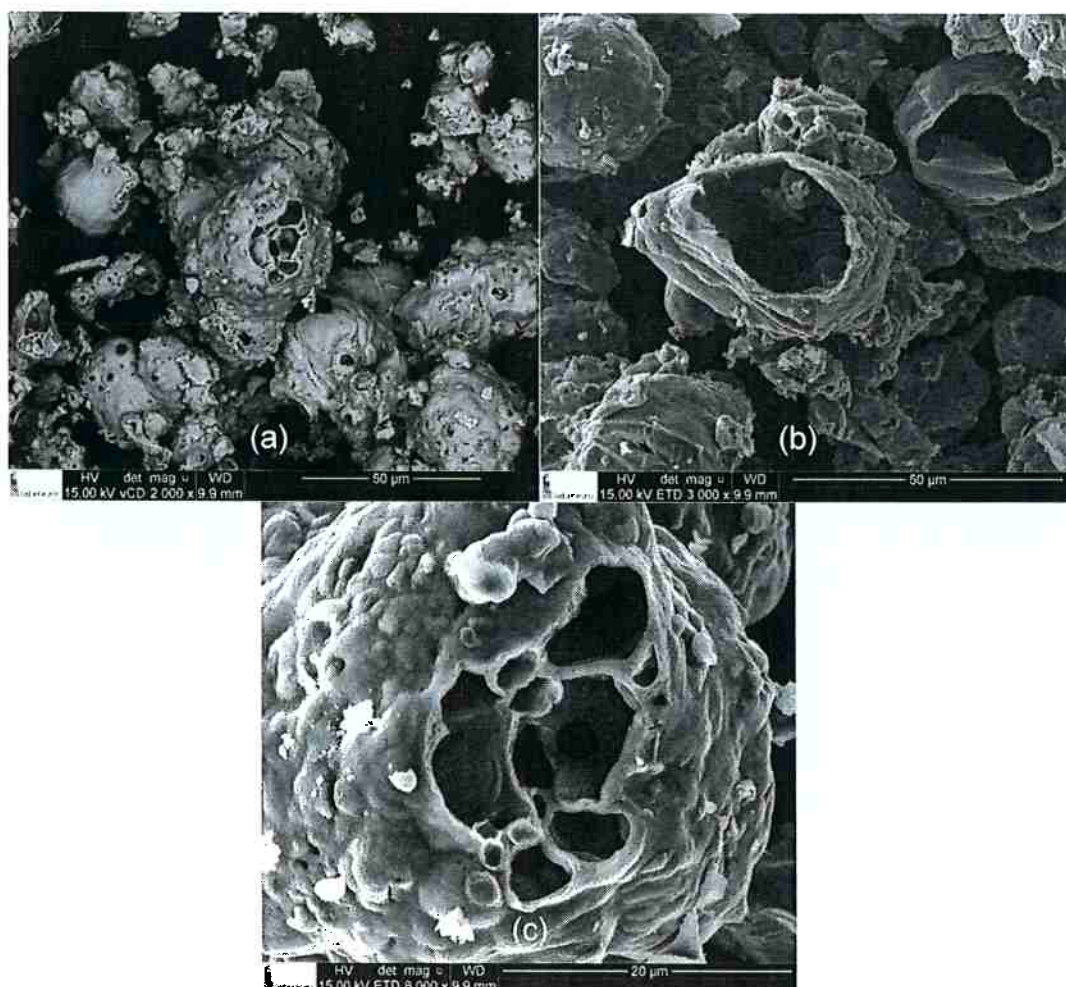


Figura 11 - Catalisador CoMn após tratamento térmico com magnificações de (a) 2.000x, (b) 3.000 e (c) 8.000x.

#### 4.1.4. Condição experimental 3:1:1, 850°C (Ponto central):

##### 4.1.4.1. MEV:

A figura 12 corresponde a micrografias feitas de amostras de material (catalisador e produtos) após a síntese com proporção de gases 3:1:1 (metano, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente) na temperatura de 850°C.

Com base na figura 12, nota-se para esta condição experimental houve a formação de NTCs. Estes NTCs apresentam elevada transparência e podem ser observados com magnificações grandes (acima de 100.000 vezes de aumento). O corpo dos NTCs apresenta morfologia semelhante a gomos, o que pode indicar a formação de estrutura do tipo bambu. Além disso, os NTCs apresentam uma extremidade ("cabeça") mais espessa que o restante do corpo. Percebe-se que os NTCs, de modo geral, não apresentam grandes comprimentos e os diâmetros variam, segundo a medida do MEV, de 21,36 nm a 30,80 nm.

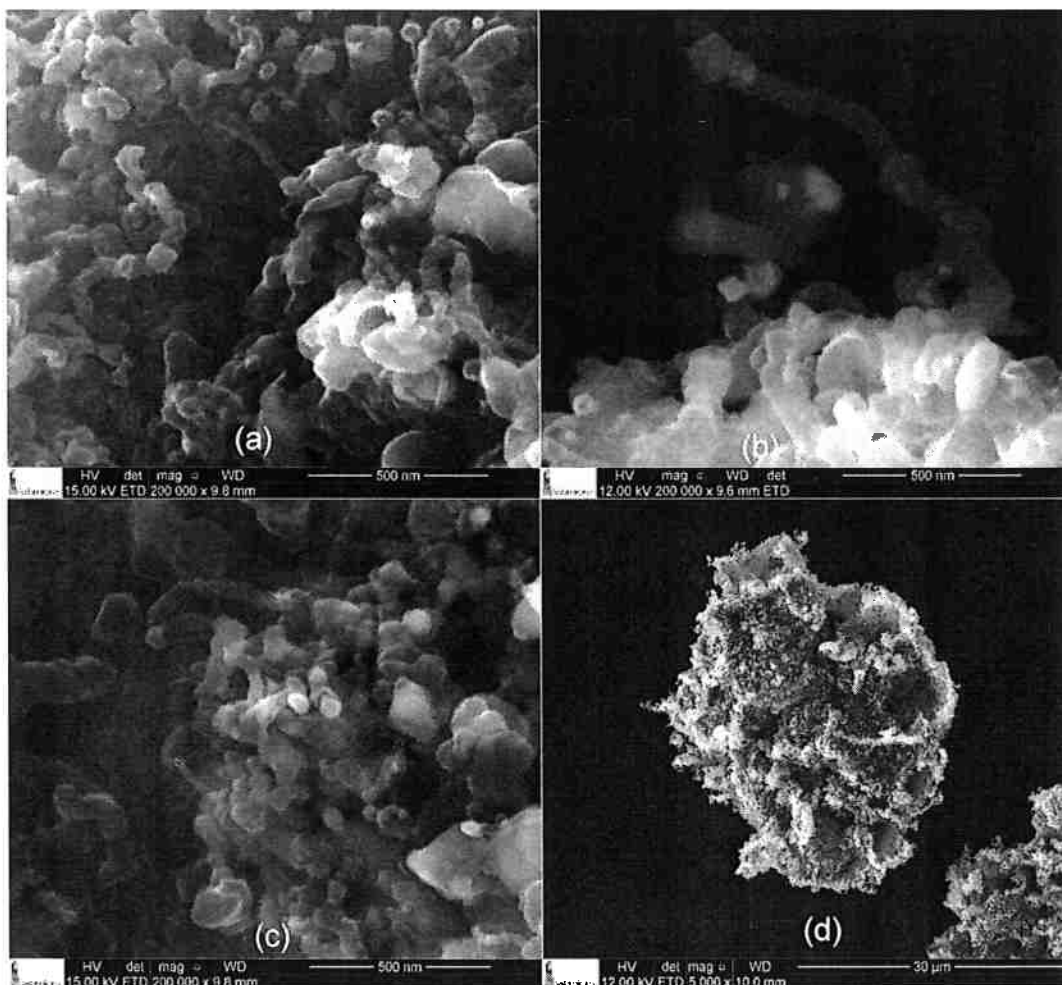


Figura 12 - Micrografia com presença de NTCs das amostras do ponto central com magnificações de (a), (b) e (c) 200.000x e (d) 5.000x.

Em ampliações menores, não se consegue visualizar claramente os NTCs. Nestes casos, é possível notar apenas a presença de algumas estruturas semelhantes a folículos capilares ao redor do catalisador como mostrado na figura 12 (d). Comparando-se esta figura com as micrografias do catalisador puro, nota-se que houve uma mudança na estrutura observada. A superfície do catalisador deixa de ser contínua e passa a apresentar estruturas semelhantes a folículos, que correspondem a NTCs. Esta mudança na superfície do catalisador ocorre devido a formação de estruturas de carbono do tipo NTC.

Outro fato a ser observado é que embora haja formação de estruturas de carbono aparentemente em toda a superfície do catalisador, o crescimento de NTCs parece ser heterogêneo, devido ao fato de haver locais com presença de NTCs de comprimento maior que em outros.

A figura 12 (d) com amplificação de 5.000 vezes, permite observar que as estruturas de carbono recobrem toda a superfície do catalisador. As figuras 12 (a), (b) e (c) mostram que os NTCs apresentam comprimentos variados, sendo alguns mais compridos que outros e há algumas estruturas demasiadamente curtas para serem identificadas como NTCs.

#### 4.1.4.2. Espectroscopia Raman:

A figura 13 corresponde ao espectro Raman representativo das amostras sintetizadas.

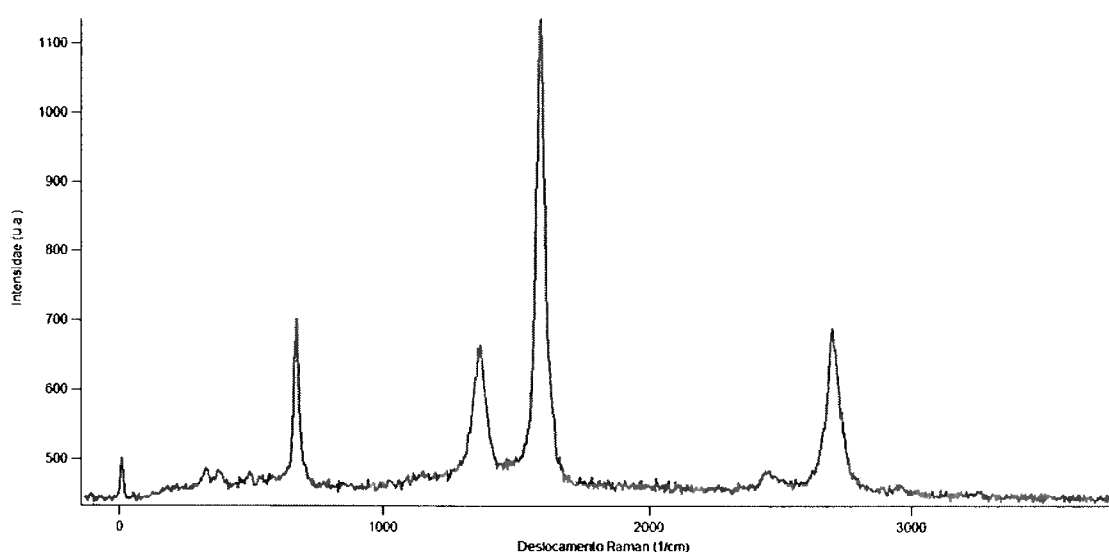


Figura 13 - Espectro Raman representativo das amostras do ponto dental.

A figura 13 apresenta curva crua (sem alisamento - *smooth*) de um dos pontos feitos para uma das quatro amostras sintetizadas com proporção de gases 3:1:1 (metano, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente) à temperatura de 850°C. Este espectro é representativo das outras amostras pois todas apresentam os mesmos picos nas mesmas frequências (ou deslocamento Raman), diferindo apenas na intensidade de cada pico.

Observando-se a figura 13, nota-se a presença dos picos D, G e 2D nos deslocamentos de  $1357.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2703.2\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para verificar a presença de ombros nos picos, fez-se o alisamento das curvas.

Observando-se a figura 14, observa-se que a banda G não sugere a presença de ombros, o que indica a ausência de defeitos na nanoestrutura de carbono formada. Já a banda 2D, figura 15, sugere a presença de ombro em torno de  $2650\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere a presença de estrutura multicamadas.

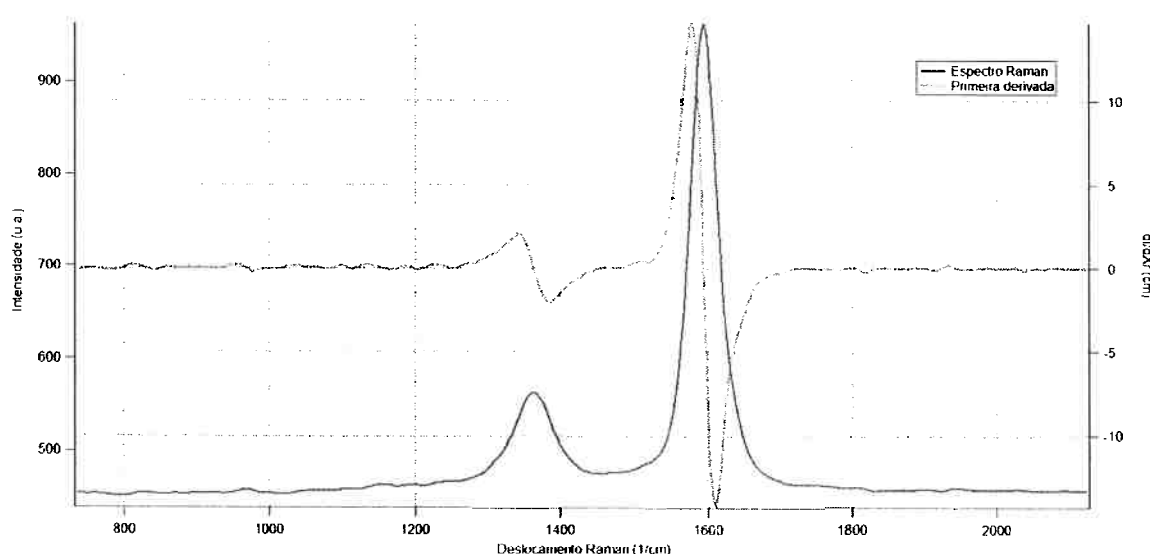


Figura 14 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas com alisamento.

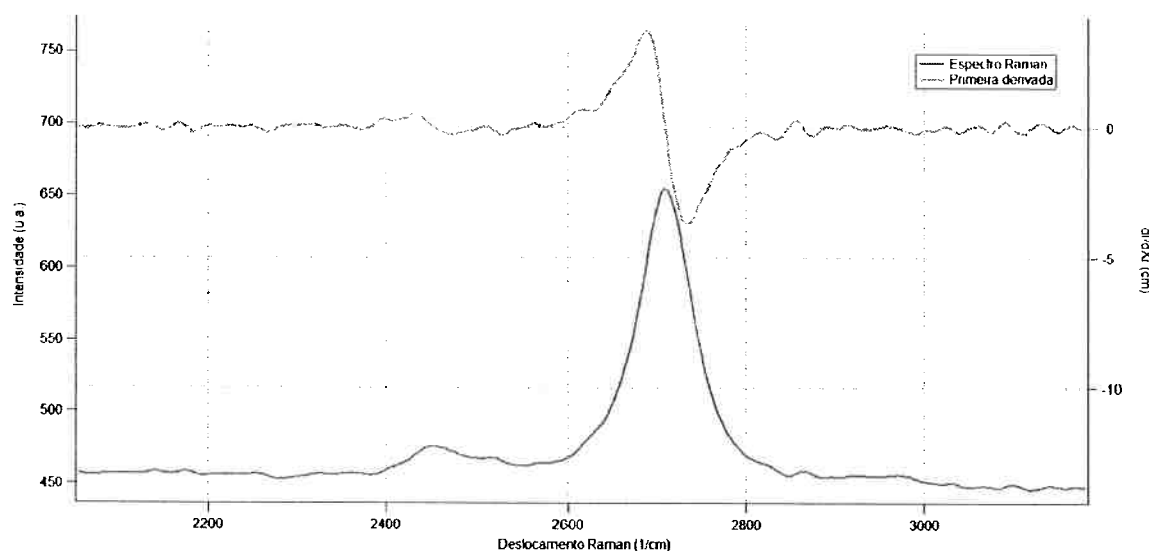


Figura 15 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas com alisamento.

Considerando as imagens do MEV e os espectros, pode-se concluir que se obteve NTCs com mais de uma camada, provavelmente.

A tabela 9 apresenta os valores de deslocamento Raman e a intensidade de cada pico deste espectro.

Tabela 9 - Valores de deslocamento Raman e intensidades de cada banda.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 666.84             | 607                | -     |
| 1357.6             | 575                | D     |
| 1590.4             | 1046               | G     |
| 2458.7             | 481                | -     |
| 2703.2             | 669                | 2D    |

Com base nestes dados, pode-se obter a razão ID/IG considerando a intensidade do pico em relação ao eixo das abscissas e com relação a linha base, tabela 10.

Tabela 10 - Valores da linha base, da intensidade da banda desconsiderando a linha base (altura) e as razões ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (Linha Base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 575                | 453        | 122    | 0.206              | 0.550        |
| G     | 1590.4             | 1046               | 453        | 593    |                    |              |

A razão ID/IG vale cerca de 0.550 em relação ao eixo e cerca de 0.206 em relação a uma linha base de intensidade 453 u.a.

#### 4.1.5. Condição experimental 3:1:0,5, 750°C:

##### 4.1.5.1. MEV:

A figura 16 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas com amostra de material após a síntese com proporção de gases 3:1:0,5 na temperatura de 750°C.

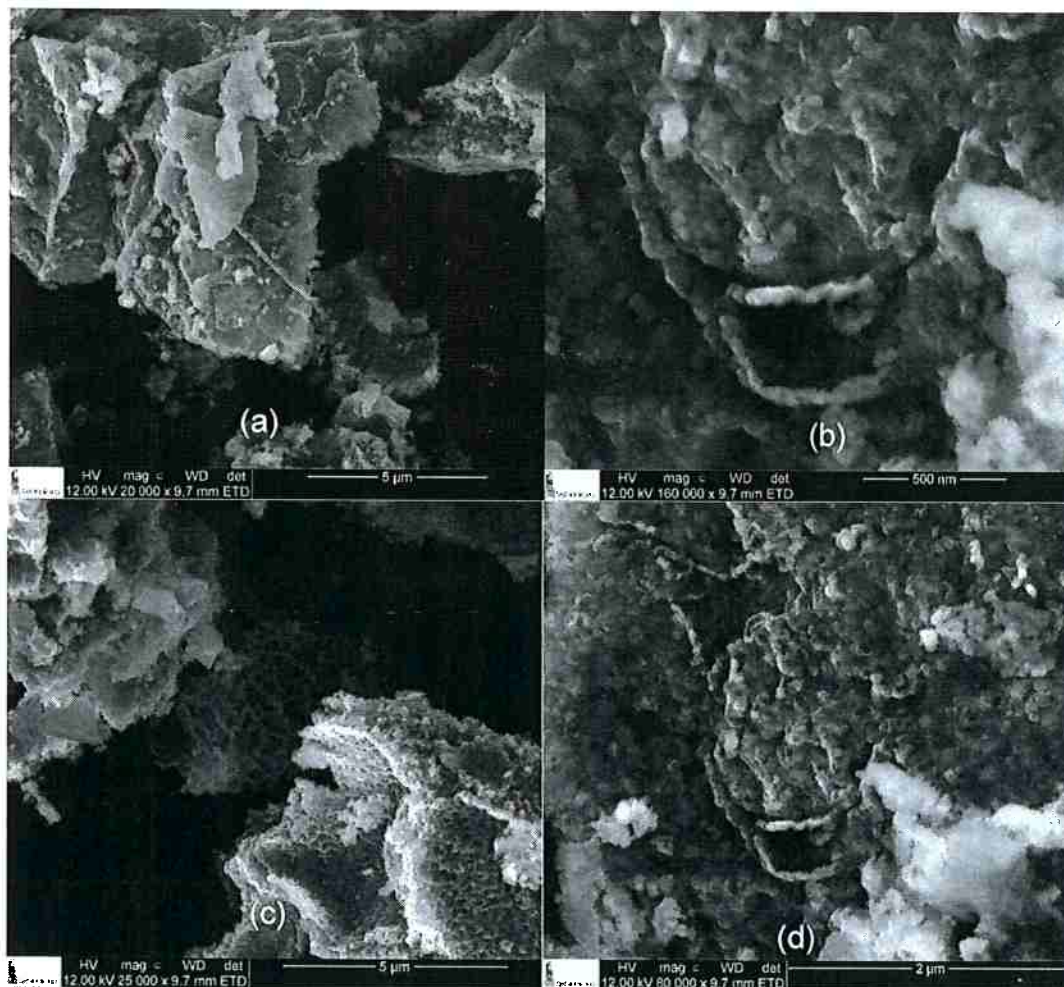


Figura 16 - Micrografias da amostra com magnificações de (a) 20.000x, (b) 160.000, (c) 25.000x e (d) 80.000x

Para esta condição, foi difícil a observação de NTCs mesmo com magnificação acima de 100.000 vezes. Nota-se que houve modificação na superfície do catalisador. Neste caso, a superfície não é contínua. Observando-se a figura xi, percebe-se que a superfície do catalisador é irregular e apresenta diversos calombos que podem corresponder ao início da formação de NTCs.

Observando-se a figura 16, pode-se notar a presença de estruturas semelhantes a NTCs, embora a visualização seja difícil. Entretanto, observa-se que houve uma mudança na superfície do catalisador, que apresenta algo semelhante a calombos, o que pode ser um indício da formação de NTCs.

#### 4.1.5.2. Espectroscopia Raman

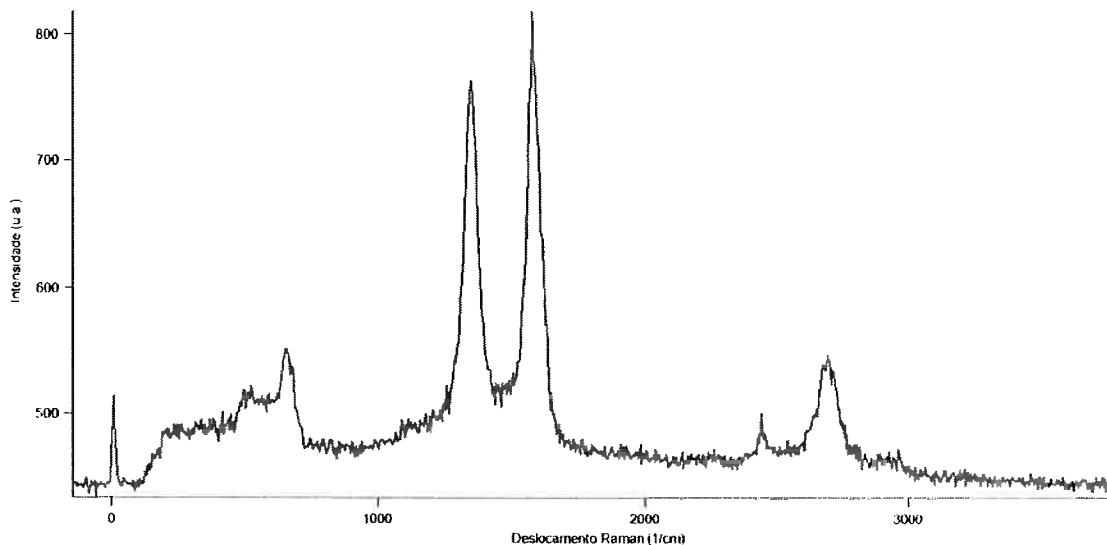


Figura 17 - Espectro Raman representativo da amostra.

O espectro apresentado na figura 17, indica a presença de estrutura de carbono organizada. Portanto, apesar das microscopias não revelarem claramente a presença de NTC, provavelmente houve a formação deste tipo de estrutura. Pode-se afirmar que a dificuldade de observação destas estruturas no MEV se deve ao fato dos NTCs serem demasiadamente pequenos e, portanto, só se conseguiria observá-los em magnificações maiores ou que não houve tempo suficiente para que os NTCs crescessem.

Os picos D e G aparecem nos deslocamentos Raman de  $1357.6\text{ cm}^{-1}$  e  $1586.3\text{ cm}^{-1}$ . Observando a curva da primeira derivada com alisamento, figura 18, nota-se que a banda G sugere a presença de ombro em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a presença de defeitos na estrutura. Já a banda 2D, figura 19, sugere a presença de ombro em cerca de  $2650\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a uma estrutura com mais de uma camada.

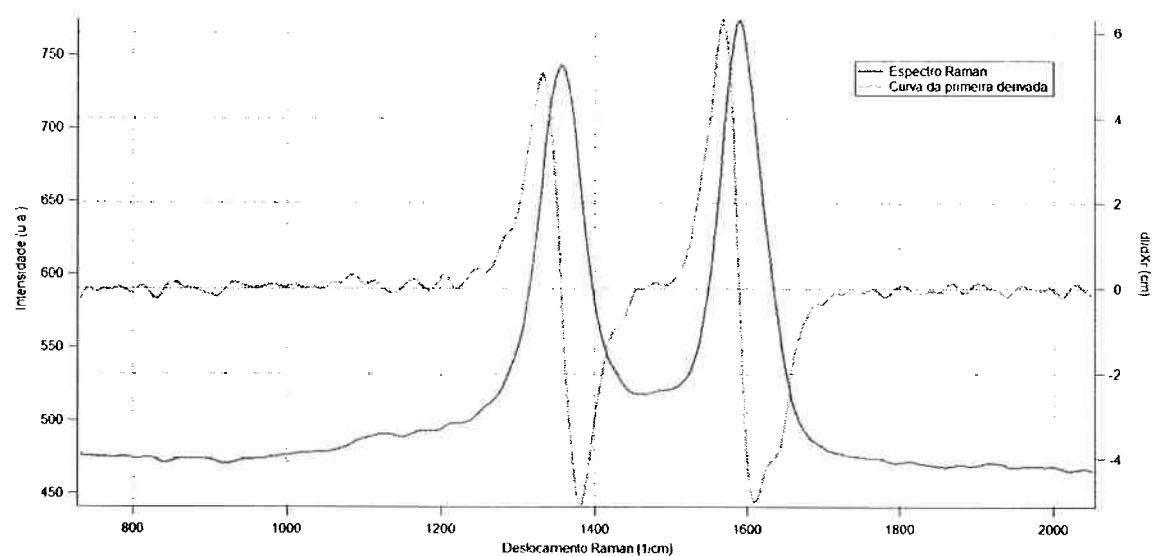


Figura 19 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

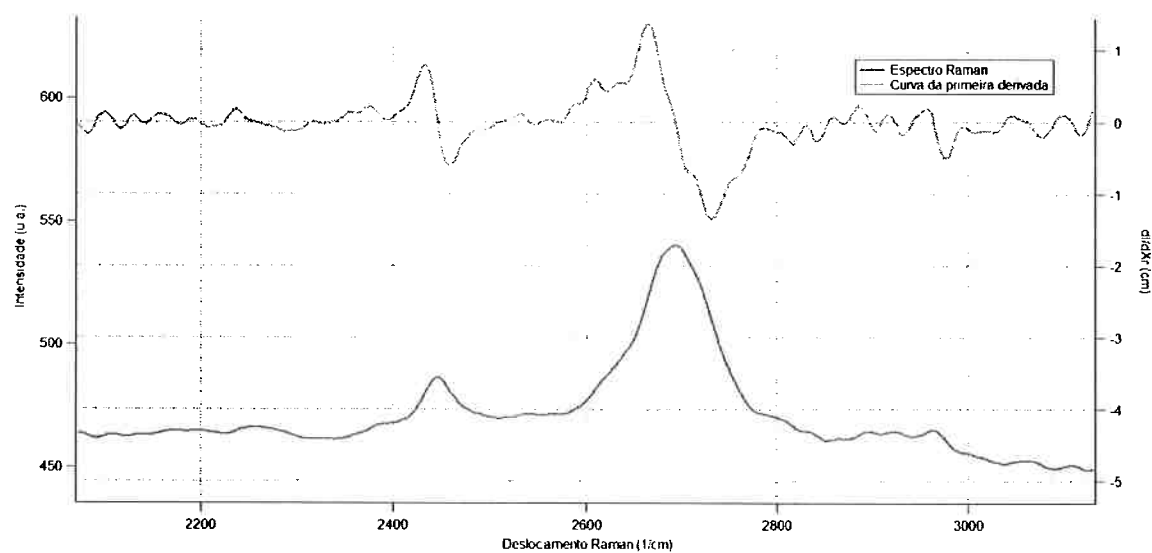


Figura 18 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

A tabela 11 mostra os valores de deslocamento Raman e intensidade. Com estes valores, pode-se obter a relação ID/IG para esta condição.

Tabela 11 - Valores de deslocamento Raman e intensidade para cada banda do espectro.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 657.84             | 552                | -     |
| 1357.6             | 763                | D     |
| 1586.3             | 818                | G     |
| 2444.3             | 501                | -     |
| 2692.7             | 547                | 2D    |

Tabela 12 - Valores da linha base, altura de cada banda em relação a linha base e razões ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha Base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 763                | 468        | 295    | 0.843              | 0.933        |
| G     | 1586.3             | 818                | 468        | 350    |                    |              |

A relação ID/IG em relação ao eixo vale cerca de 0.933 e 0.843 em relação à linha base, tabela 12. Nota-se que para esta condição houve um pico D de maior intensidade, o que sugere uma maior quantidade de carbono amorfo se comparado com a condição anterior (ponto central).

Considerando os espectros, pode-se concluir que houve a formação de nanoestruturas de carbono ordenadas, apesar destas não terem sido vistas nas imagens obtidas com o MEV.

#### **4.1.6. Condição experimental 3:1:0,5, 950°C:**

##### **4.1.6.1. MEV:**

A figura 20 (a), (b), (c), (d) e (e) corresponde a micrografias feitas com a amostra de material após a síntese com proporção de gases 3:1:0,5 na temperatura de 950°C.

A figura 20 indica que para esta condição houve formação de NTCs. As micrografias indicam a presença de poucos NTCs, se comparado com o ponto central, porém, os NTCs formados nesta condição parecem apresentar comprimento maior. A figura 20 (d) mostra um NTC cujo diâmetro varia entre 30,54 nm e 45,94 nm. Deste modo, sabe-se que os NTCs formados apresentam algumas variações de diâmetro.

Nota-se também que os NTCs apresentam gomos, o que indica a formação de NTCs do tipo bambu. Outro fato a ser observado é a transparência dos NTCs, o que pode dificultar sua visualização. Além disso, os NTCs sintetizados podem ser vistos com magnificações de 100.000 vezes ou mais.

Pode-se perceber também, pela figura 20 (c), que houve mudança na superfície do catalisador que neste caso não parece ser um contínuo, mas aparenta ter vários calombos que podem ser um indicativo de locais onde houve

formação de NTCs que não, no entanto, não cresceram muito, dando origem a esta morfologia irregular e diferente da morfologia do catalisador puro.

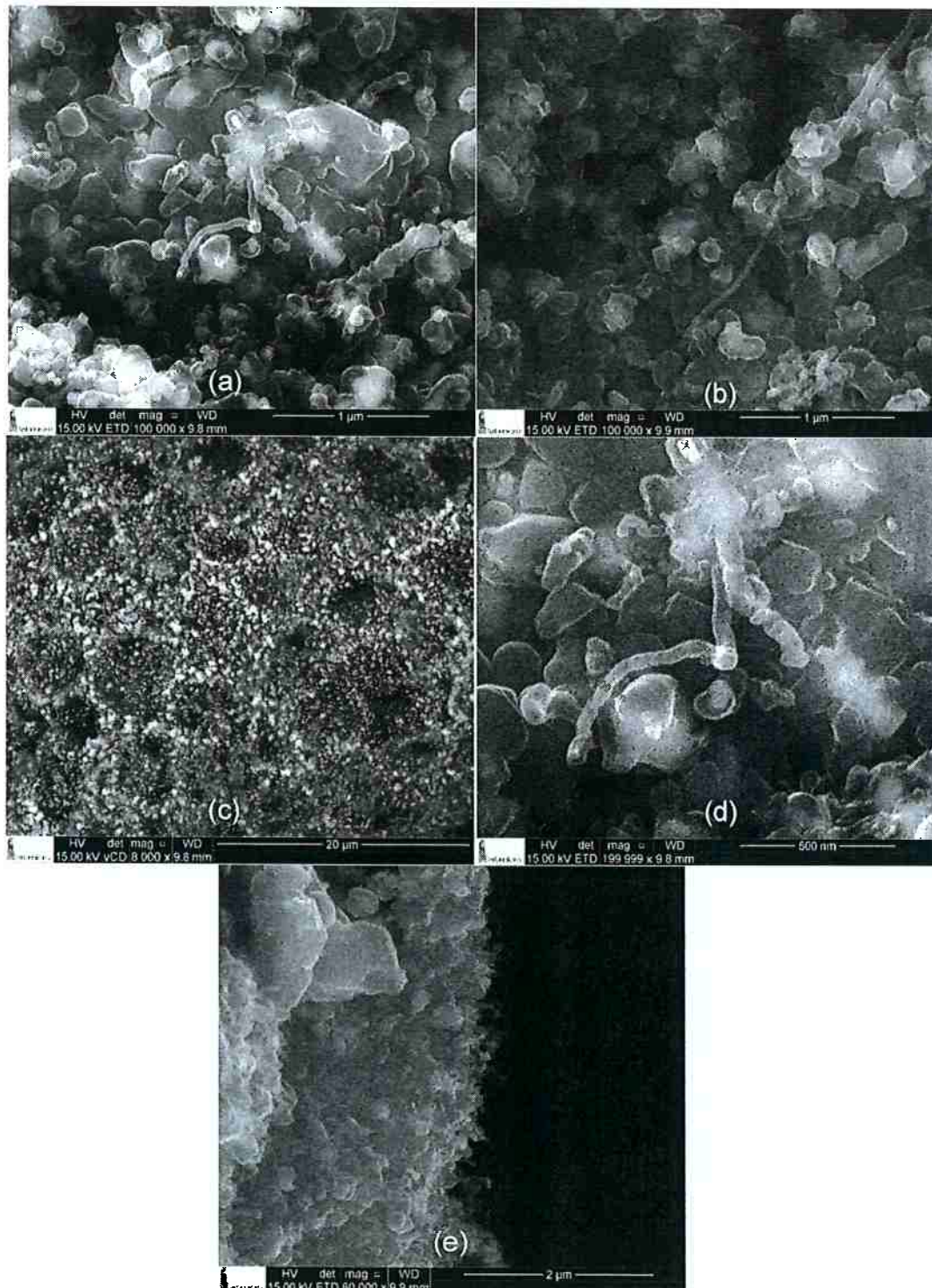


Figura 20 - Micrografias de NTCs com magnificações de (a) e (b) 100.000x, (c) 8.000x, (d) 199.999x e (e) 60.000x.

#### 4.1.6.2. Raman:

Esta condição experimental apresentou dois espectros com algumas diferenças. Ambos são mostrados neste item. As figuras 21 e 22 correspondem aos espectros Raman da amostra sintetizada.

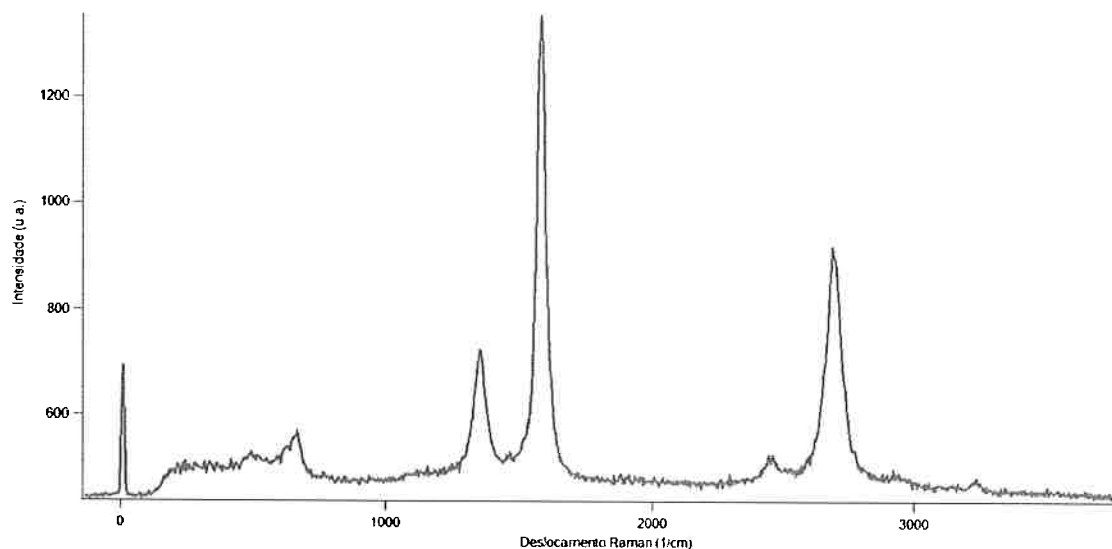


Figura 21 - Espectro Raman representativo da amostra.

Observa-se a presença das bandas D, G e 2D em  $1357.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $1586.3\text{ cm}^{-1}$  e  $2689.2\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme mostrado na tabela x abaixo. Observando-se as curvas com alisamento, figura 22, nota-se que há presença de ombro na banda G em cerca de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e na banda 2D em cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , figura 23. Isto indica a presença de defeitos na nanoestrutura de carbono formada e a formação de estruturas com mais de uma camada.

Com base nas informações do MEV e dos espectros, pode-se concluir que, para esta condição, houve a formação de NTCs com mais de uma camada.

A tabela 13 apresenta os valores de deslocamento Raman e a intensidade de cada banda observada. Com estes dados e estabelecendo-se uma linha base, obtém-se a tabela 14.

Para esta condição, a razão ID/IG foi de aproximadamente 0.534 em relação ao eixo e de 0.279 em relação a linha base de intensidade 480 u.a.

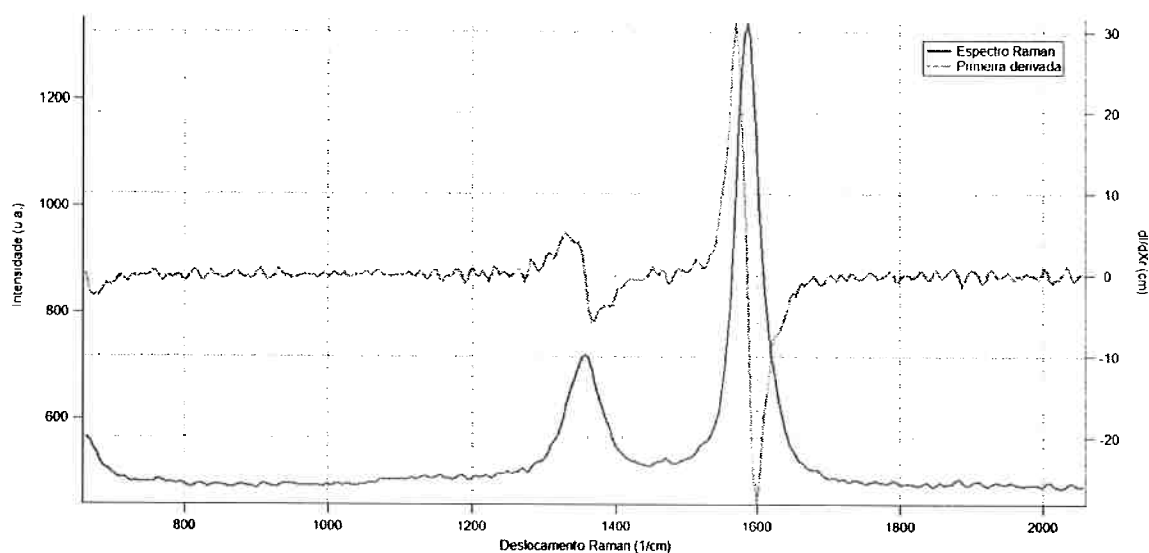


Figura 23 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

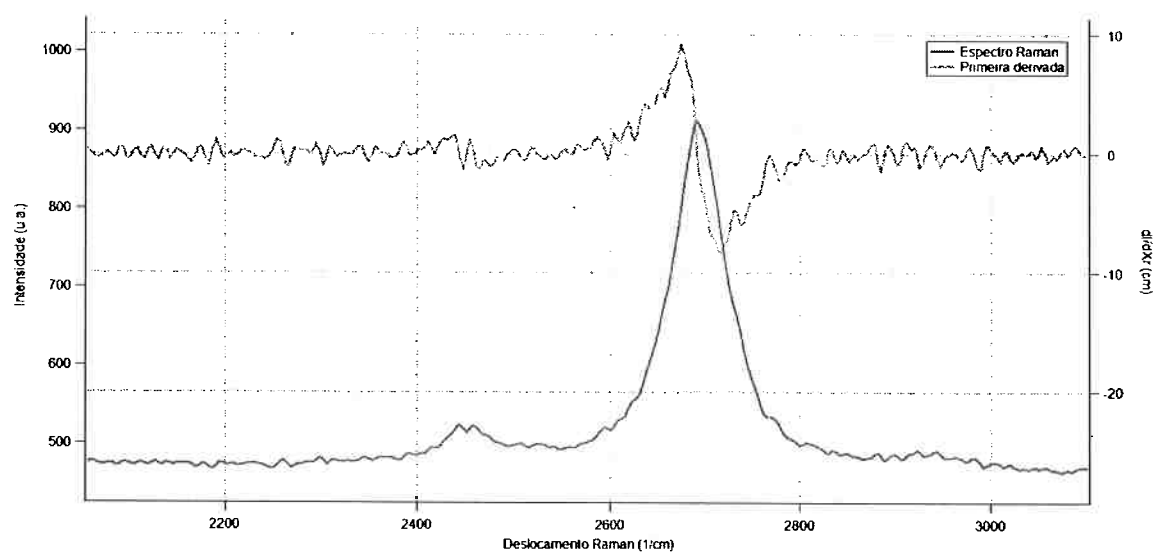


Figura 22 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

Tabela 13 - Valores de deslocamento Raman e Intensidade de cada banda.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 662.34             | 570                | D     |
| 1357.6             | 723                |       |
| 1586.3             | 1355               |       |
| 2444.3             | 527                | G     |
| 2689.2             | 919                |       |

Tabela 14 - Valores da linha base usada, da altura da banda em relação a linha base e valores de ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 723                | 478        | 245    | 0.279              | 0.534        |
| G     | 1586.3             | 1355               | 478        | 877    |                    |              |

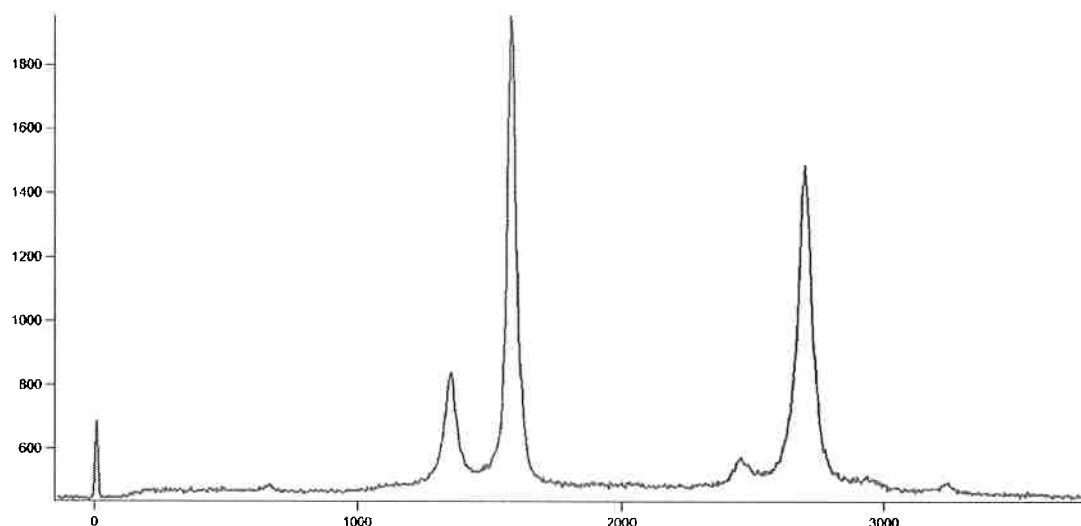


Figura 24 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra.

O espectro anterior apresentava uma banda em torno de  $662.43 \text{ cm}^{-1}$  e aparentemente uma banda em cerca de  $489.62 \text{ cm}^{-1}$ , que pode corresponder a uma banda devido a presença de silício. Neste espectro, figura 24, estas bandas praticamente não aparecem.

Similarmente ao espectro anterior a banda G apresenta intensidade relativamente maior que a banda D e, observando a figura 25, nota-se que a banda G sugere a presença de ombro em cerca de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , o que implica em defeitos na estrutura. Na banda 2D, figura 26, nota-se que há presença de ombro em cerca de  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de mais de uma camada. Pode-se dizer que a este espectro sugere uma nanoestrutura com defeitos e a formação de uma estrutura de com mais de uma camada.

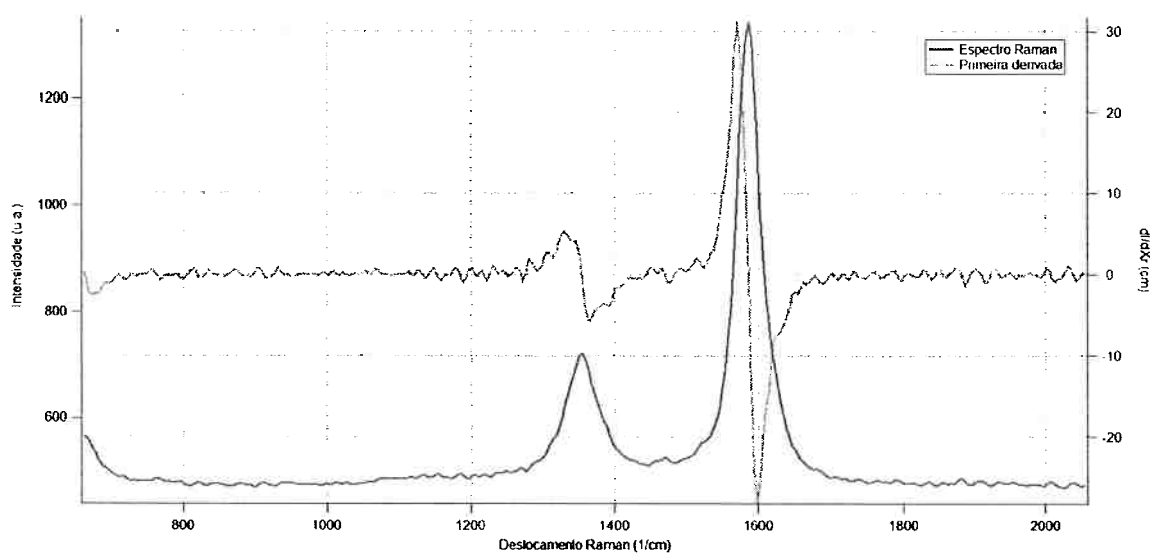


Figura 25 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

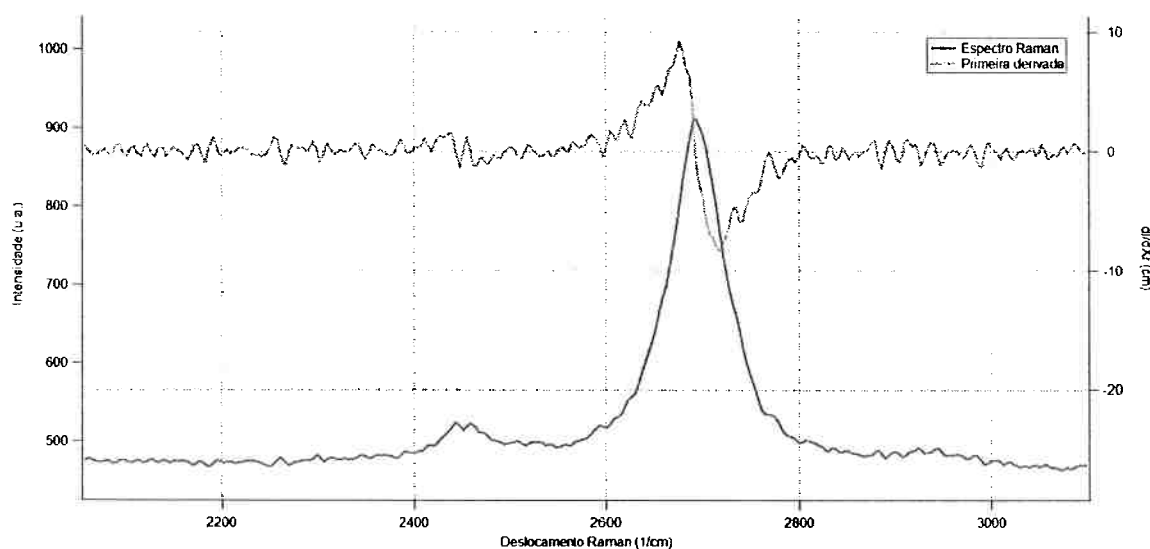


Figura 26 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

As bandas D, G e 2D aparecem em  $1361.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1586.3 \text{ cm}^{-1}$  e  $2699.7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores estão próximos dos valores de deslocamento Raman do outro espectro desta amostra.

Tabela 15 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 657.84             | 484                |       |
| 1361.7             | 840                | D     |
| 1586.3             | 1953               | G     |
| 2455.1             | 575                |       |
| 2699.7             | 1488               | 2D    |

A tabela 15 mostra os valores de deslocamento Raman e intensidade de cada banda e a tabela 16 mostra o valor da linha base adotada, que é de 476  $\text{cm}^{-1}$ , e os valores da razão ID/IG que são 0.430 em relação ao eixo e 0.246 em relação a linha base. As razões calculadas para este espectro são menores que as razões calculadas para o outro espectro desta amostra.

Tabela 16 - Valores da linha base, da altura das bandas em relação a linha base e valores de ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1361.7             | 840                | 476        | 364    | 0.246              | 0.430        |
| G     | 1586.3             | 1953               | 476        | 1477   |                    |              |

Comparando-se estes valores com os valores obtidos para o espectro da anterior, nota-se que os valores da razão ID/IG em relação a linha base estão próximos, enquanto os valores para a razão ID/IG em relação ao eixo apresentam uma maior variação.

#### **4.1.7. Condição experimental 3:1:1,5, 750°C:**

##### **4.1.7.1. MEV:**

A figura 27 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas com a amostra de material após a síntese com proporção de gases 3:1:1,5 na temperatura de 750°C.

A figura mostra que nesta condição houve a formação de NTCs. Nas micrografias observadas, nota-se a presença de NTCs de diferentes comprimentos e alguns com elevada transparência. Neste caso, percebe-se uma variação na morfologia dos NTCs, sendo que alguns apresentam estrutura com gomos (bambu) e outros apresentam estrutura mais lisa, sem gomos.

Novamente, a visualização dos NTCs em magnificações menores que 100.000 vezes é difícil, como se pode observar na figura 27 (a). Apenas em magnificações de 100.000 vezes é que a visualização dos NTCs é mais clara, conforme mostrado nas figuras 27 (b) e 27 (c).

Uma das medições feitas no MEV, figura 27 (d), indicaram um diâmetro de 72,70 nm. Devido ao fato deste NTC ter comprimento pequeno, não foi

possível obter outras medidas de diâmetro do mesmo, mas foi possível obter uma medida para se mensurar a ordem de grandeza dos NTCs.

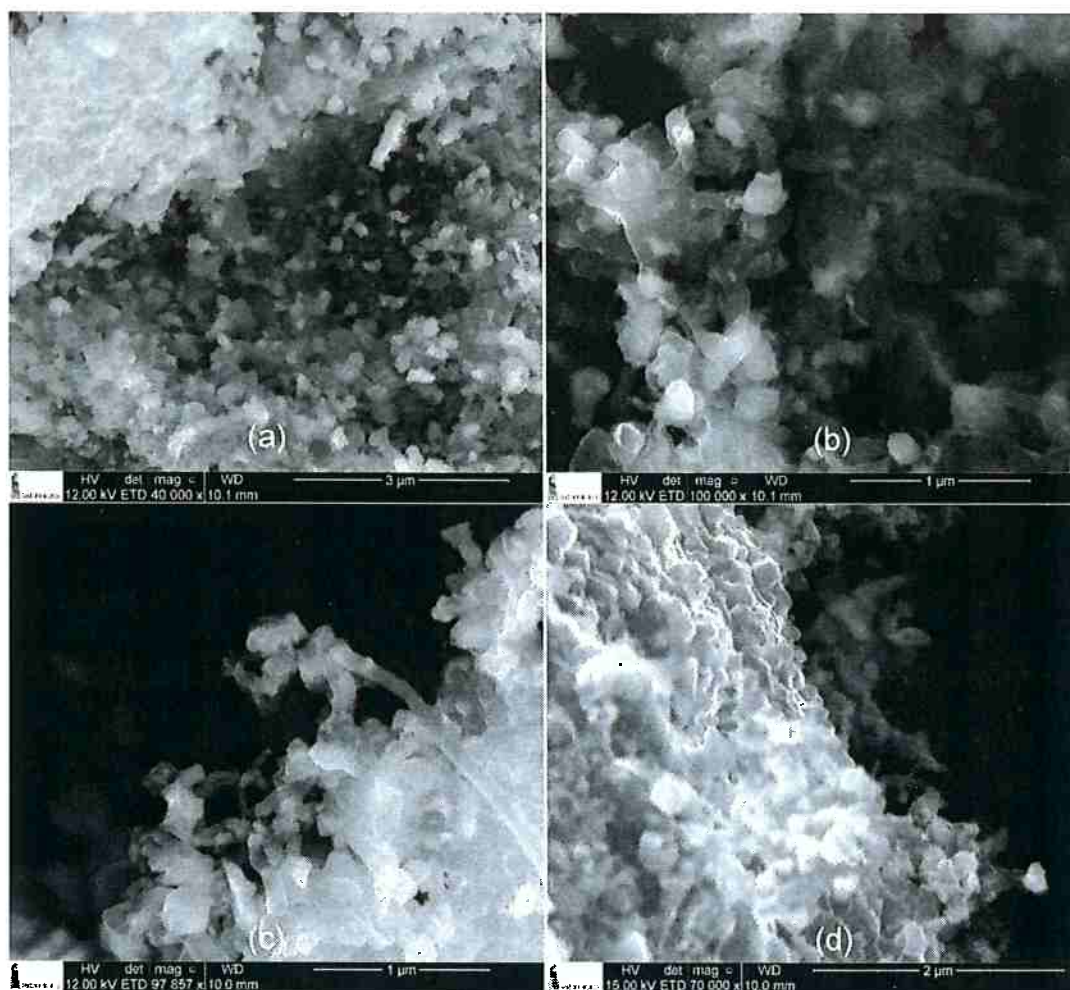


Figura 27 - Micrografias de NTCs com magnificações de (a) 40.000x, (b) 100.000x, (c) 97.857x e (d) 70.000x.

#### 4.1.7.2. Raman:

A figura 28 mostra o espectro Raman obtido para a amostra.

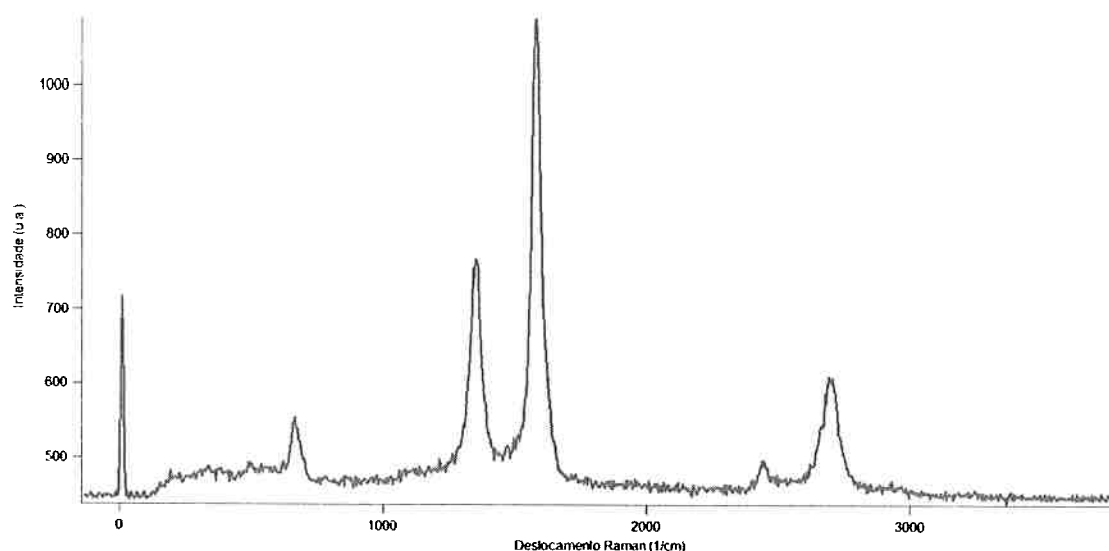


Figura 28 - Espectro Raman representativo da amostra.

Observando-se a figura 28, nota-se a presença das bandas D, G e 2D para deslocamentos de  $1357.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  e  $2692.7\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores, bem como as intensidades são mostrados na tabela 17.

Analisando as curvas com alisamento, nota-se que a banda G, figura 29, não sugere a presença de ombro, o que indica ausência de defeitos na nanoestrutura. A banda 2D, figura 30, por outro lado aparenta ter ombro em torno de  $2620\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, o que indica formação de mais de uma camada.

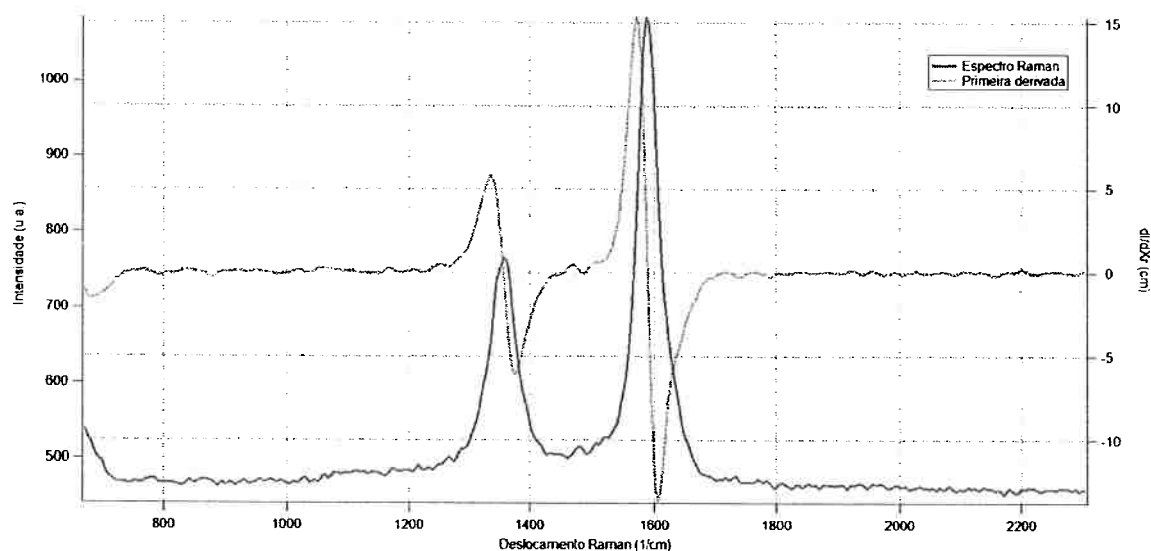


Figura 29 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

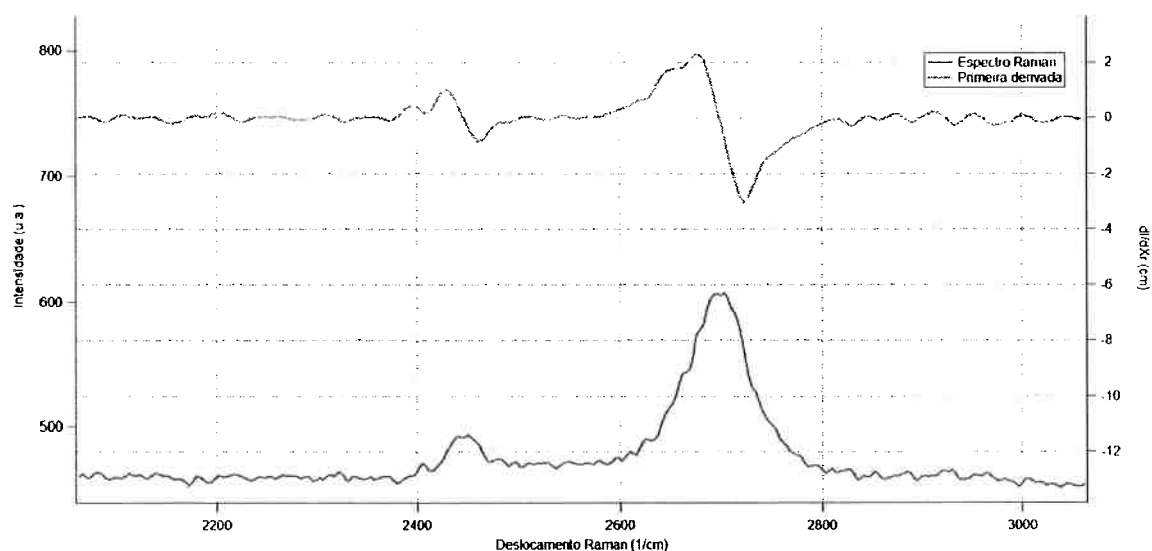


Figura 30 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

Analisando-se as tabelas 17 e 18, pode-se obter o valor da razão ID/IG. Em relação ao eixo, a razão vale cerca de 0.703 e em relação linha base de intensidade 468 u.a., a razão vale cerca de 0.480. Nota-se que os valores de razão ID/IG são consideravelmente diferentes dependendo do método (em relação ao eixo ou em relação a linha base) usado.

Tabela 17 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 662.34             | 555                | D     |
| 1357.6             | 767                |       |
| 1590.4             | 1091               |       |
| 2440.7             | 497                | 2D    |
| 2692.7             | 611                |       |

Considerando as informações do MEV e os espectros, pode-se dizer que para esta condição obteve-se NTCs com mais de uma camada.

Tabela 18 - Valores da linha base, altura das bandas em relação a linha base e da relação ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 767                | 468        | 299    | 0.480              | 0.703        |
| G     | 1590.4             | 1091               | 468        | 623    |                    |              |

#### 4.1.8. Condição experimental 3:1:1,5, 950°C:

##### 4.1.8.1. MEV:

A figura 31 mostra que esta condição de síntese produziu NTCs. Nas micrografias observadas, no entanto, observou-se apenas um NTC e isto só foi possível em uma magnificação de 160.000 vezes, figura 31 (c). Dado que só foi possível ver um NTC, pode-se dizer, qualitativamente, que esta condição apresentou menor rendimento.

Na figura 31 (b) observa-se uma estrutura semelhante a um filme ou uma folha dobrada. Esta estrutura é diferente das outras estruturas observadas. Claramente não se trata de um NTC e também não se assemelha ao catalisador. Pode-se tratar de uma estrutura cristalina de carbono, possivelmente grafeno com uma ou algumas poucas camadas. Não se trata de grafite, pois a estrutura observada não reflete a luz. Uma análise do espectro Raman desta amostra é necessária para verificar a natureza desta estrutura.

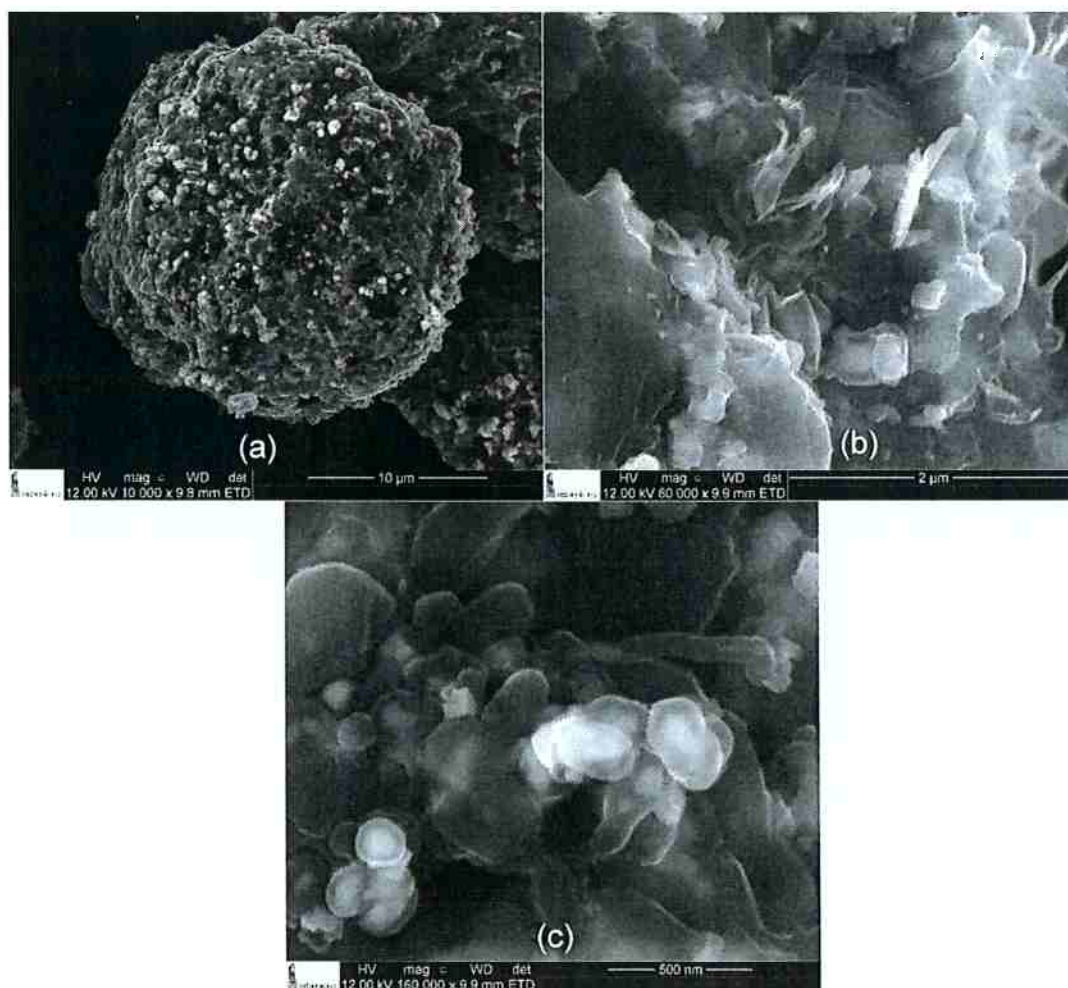


Figura 31 - Micrografias de NTC e catalisador com magnificações de (a) 10.000x, (b) 80.000x e (c) 160.000x.

Com uma magnificação de 10.000 vezes (figura 31 (a)) observa-se mudança na estrutura do catalisador, o que indica que houve formação de estruturas de carbono, dado que a superfície do catalisador puro se assemelha a um contínuo, enquanto a micrografia observada mostra uma estrutura que apresenta irregularidades (calombos). Estas irregularidades podem ser um indício de um início de formação de NTC ou outro tipo de estrutura de carbono.

#### 4.1.8.2. Raman:

A figura 32 mostra o espectro Raman obtido para a amostra.

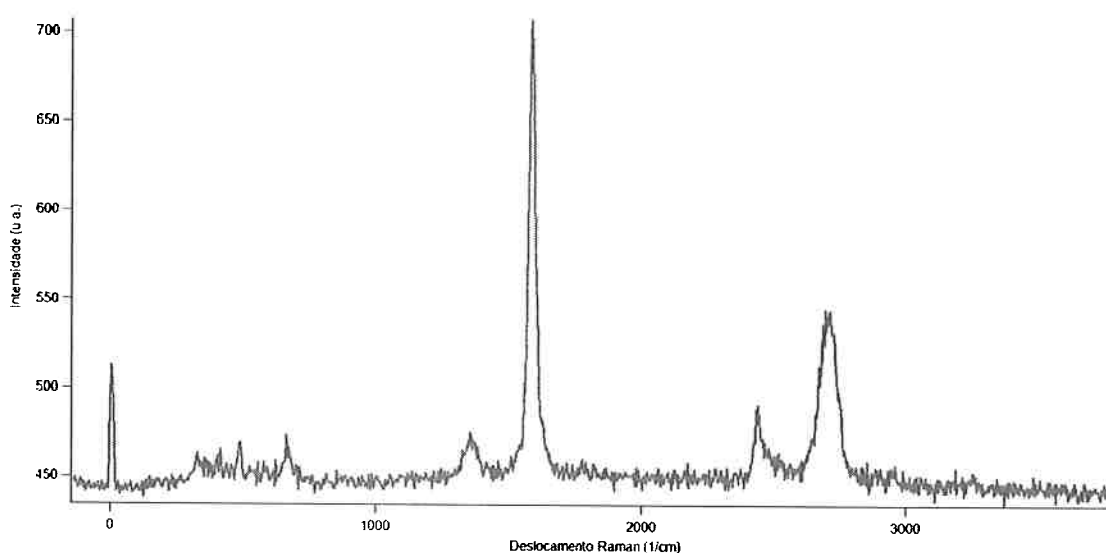


Figura 32 - Espectro Raman Representativo da amostra.

Analisando-se a figura 32, percebe-se a presença das bandas D, G e 2D em deslocamentos de  $1357.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2699.7\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

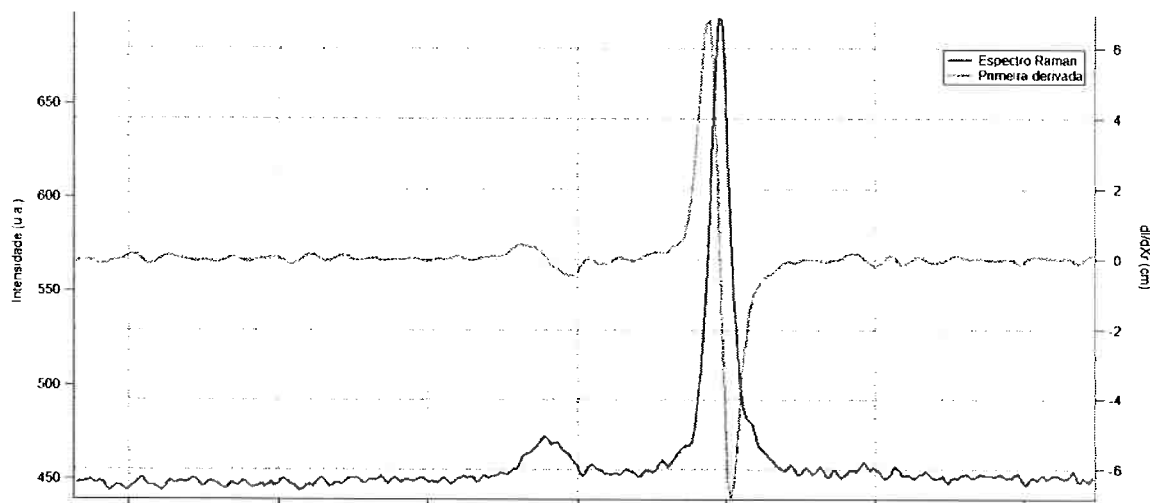


Figura 33 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

Observando-se a figura 33, que corresponde a curva alisada, pode-se verificar que a banda G não sugere a presença de ombro, o que significa que a nanoestrutura formada provavelmente não apresenta defeitos.

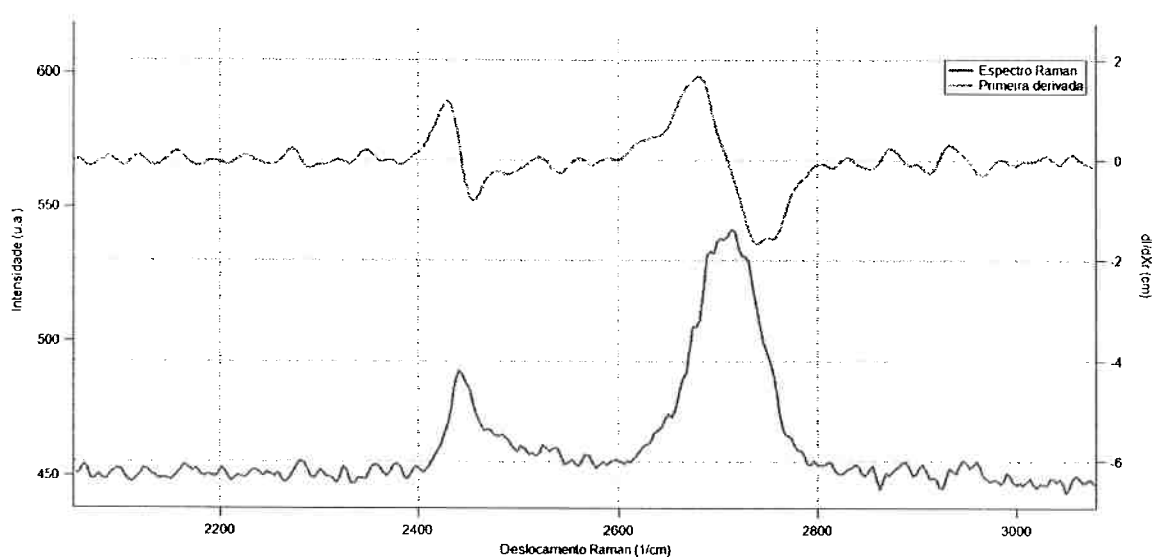


Figura 34 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, ambas alisadas.

A figura 34, que corresponde a curva alisada, mostra que a banda 2D apresenta um ombro em cerca de  $2650\text{ cm}^{-1}$ . Isto sugere uma estrutura multicamadas.

Tabela 19 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 666.84             | 474                | D     |
| 1357.6             | 476                |       |
| 1594.4             | 707                |       |
| 2444.3             | 491                | G     |
| 2699.7             | 545                |       |
|                    |                    | 2D    |

Tabela 20 - Valores da linha base, altura da banda em relação a linha base e relação ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 476                | 447        | 29     | 0.112              | 0.673        |
| G     | 1594.4             | 707                | 447        | 260    |                    |              |

Analisando o espectro Raman para esta condição experimental também pode-se observar que esta amostra produziu menor pico correspondente a banda D, o que significa uma menor quantidade de carbono amorfo produzida.

As tabelas 19 e 20 apresentam os dados de deslocamento Raman e intensidade de cada banda. O valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base vale 0.673 e 0.112, respectivamente.

Nota-se que as razões ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base variam consideravelmente.

Pode-se concluir, com base nas imagens do MEV e com auxílio dos espectros, que houve a formação de NTCs multicamadas, devido ao ombro presente na banda 2D.

## 4.2. CoNi

### 4.2.1. Medição de massa

A tabela 21 apresenta os valores de massas medidas e calculadas para as diferentes condições experimentais sintetizadas para o catalisador CoNi.

Tabela 21 - Valores das massas medidas e calculadas para o catalisador CoNi.

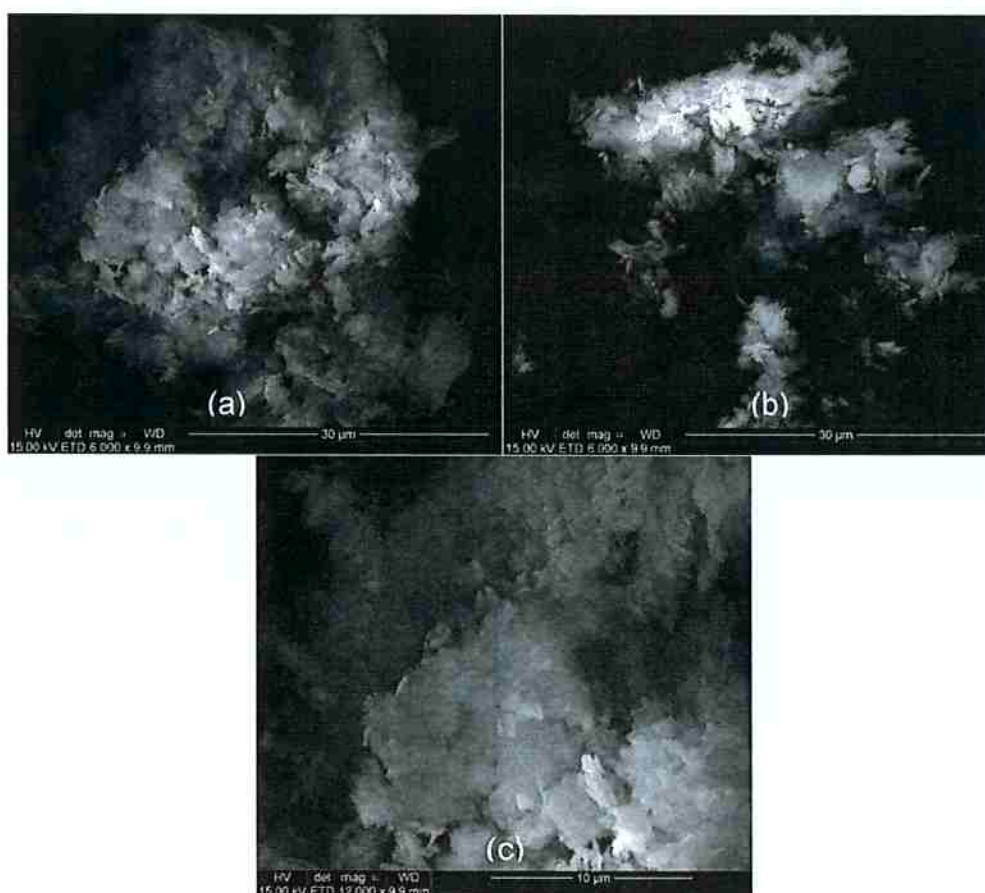
| Amostra | T(°C) | t(min) | H2  | MQZT   | MQC     | Mcat   | Mfm     | Mfp    |
|---------|-------|--------|-----|--------|---------|--------|---------|--------|
| 1       | 950   | 25     | 0.5 | 1.5711 | 1.5474  | 0.0344 | 1.5474  | 0.0107 |
| 2       | 750   | 25     | 1.5 | 1.4934 | 25.1307 | 0.0316 | 25.1307 | 0.0092 |

|   |     |    |     |        |         |        |         |        |
|---|-----|----|-----|--------|---------|--------|---------|--------|
| 3 | 850 | 25 | 1.0 | 1.4042 | 25.0493 | 0.0196 | 25.0493 | 0.005  |
| 4 | 850 | 25 | 1.0 | 1.5642 | 25.2027 | 0.0291 | 25.2027 | 0.0074 |
| 5 | 750 | 25 | 0.5 | 1.4821 | 25.1229 | 0.0244 | 25.1229 | 0.005  |
| 6 | 950 | 25 | 1.5 | 1.5943 | 25.2368 | 0.0241 | 25.2368 | 0.0055 |
| 7 | 850 | 25 | 1.0 | 1.5624 | 25.2031 | 0.0282 | 25.2031 | 0.0073 |

#### 4.2.2. Catalisador puro antes da calcinação<sup>4</sup>

As micrografias apresentadas neste item foram feitas pela aluna de iniciação científica da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes e cedidas para que se pudesse analisar se há mudança na morfologia do catalisador após tratamento térmico.

Observando-se as micrografias, figura 35 (a), (b) e (c) do catalisador bi-metálico CoNi antes da calcinação nota-se que este parece ser composto por pequenas placas ou lâminas e não se observa uma estrutura semelhante a grãos como no caso do catalisador bi-metálico CoMn.



<sup>4</sup> Agradeço a aluna de Iniciação Científica Mônica Akemi Bando da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes pelas micrografias do catalisador CoNi puro antes da calcinação fornecidas.

Figura 35 - Micrografia da morfologia do catalisador CoNi antes da calcinação.

#### 4.2.3. Catalisador puro após a calcinação:

A figura 36 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas com a amostra de catalisador após a tratamento térmico a 700°C.

As micrografias do catalisador CoNi após o tratamento térmico mostram uma estrutura aparentemente irregular com a presença de poros. A morfologia deste catalisador é diferente da morfologia observada para o CoMn, que se assemelhava a um contínuo.

A figura 36 (b) mostra que o catalisador forma uma estrutura semelhante a alvéolos com irregularidades na superfície. A micrografia da figura 36 (c) mostra a formação de ondulações na superfície do catalisador. Observando-se a figura 36 (d), nota-se que uma superfície altamente irregular com o que parecem ser vários grãos poligonais justapostos e poros de tamanhos variados.

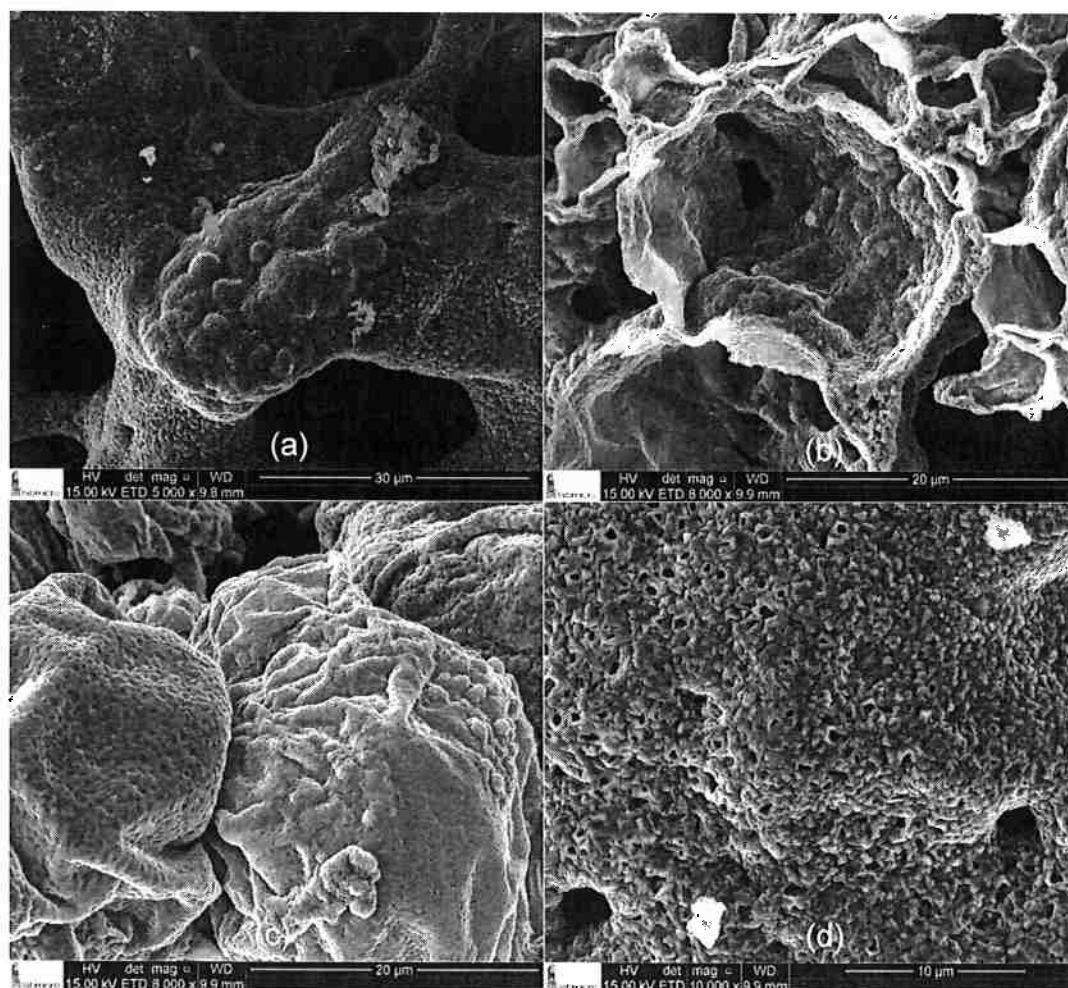


Figura 36 - Micrografia da morfologia do catalisador após a calcinação com magnificações (a) 5.000x, (b) e (c) 8.000x e (d) 10.000x.

Comparando-se as imagens do catalisador após a calcinação com as imagens do catalisador antes da calcinação, nota-se que houve uma mudança na morfologia da superfície. Antes da calcinação, observava-se a presença de pequenas lâminas. Após a calcinação não se pode observar mais estas lâminas e o catalisador forma uma estrutura semelhante a um contínuo formado por pequenos polígonos. Portanto, durante a calcinação há alteração da morfologia do CoNi.

#### **4.2.4. Catalisador após tratamento térmico a 700°C e permanência por 25 minutos na temperatura de síntese de 950°C:**

A figura 37 (a), (b), (c) e (d) mostra a estrutura do catalisador CoNi após tratamento térmico e permanência por 25 minutos na temperatura de 950°C sob atmosfera gasosa composta de nitrogênio e hidrogênio apenas. O objetivo era avaliar possíveis alterações na morfologia do catalisador em altas temperaturas e na presença de hidrogênio.

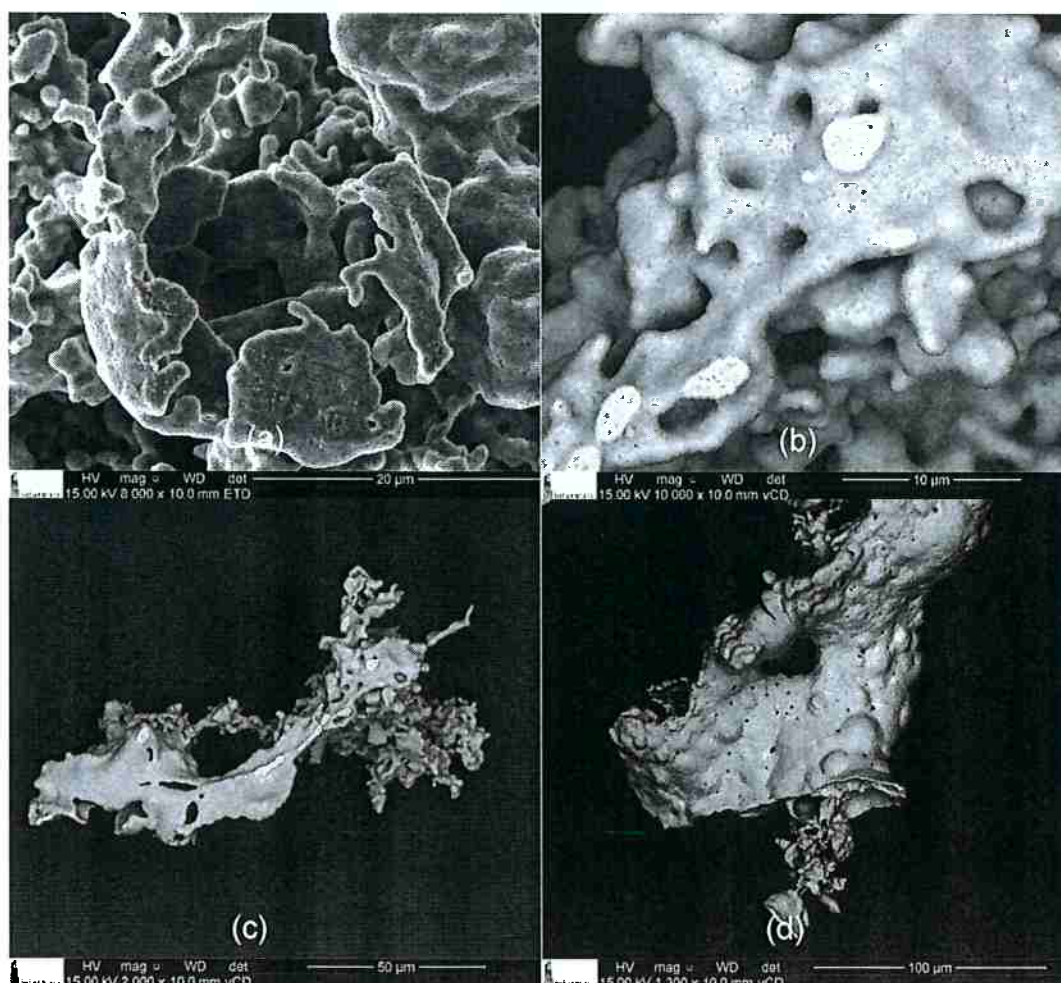


Figura 37 - Micrografia da morfologia do catalisador CoNi após tratamento térmico e permanência a 950°C por 25 minutos.

Para reproduzir uma das condições experimentais com proporção de gases 3:1:1,5 à temperatura de 950°C, fez-se este experimento mantendo a proporção de hidrogênio em 1,5 e aumentou-se a proporção de nitrogênio para 4,0 de modo a manter a mesma fração de hidrogênio na mistura gasosa.

Assim, usou-se uma vazão de hidrogênio de 87 sccm e uma vazão de nitrogênio de 230,7 sccm.

Nota-se que houve formação de um contínuo. A morfologia formada é claramente diferente da morfologia observada no catalisador puro após calcinação a 700°C apenas. Neste caso nota-se uma morfologia mais regular e mais lisa que a anterior, que apresentava diversas irregularidades superficiais. Esta morfologia se assemelha a uma morfologia de um material fundido.

Esta mudança na morfologia do catalisador em altas temperaturas e na presença de hidrogênio pode afetar a formação de NTCs devido ao fato de que uma superfície regular e mais lisa favorece a formação de folhas de carbono e não de NTCs.

#### **4.2.5. Condição experimental 3:1:1, 850°C (ponto central)**

##### **4.2.5.1. MEV:**

A figura 38 correspondem a micrografias feitas da amostra de material sintetizada com proporção de gases 3:1:1 e temperatura de 850°C.

As figuras indicam que para esta condição e para este catalisador (CoNi) não houve formação de NTCs. Nota-se apenas a formação de uma película ou um filme quase transparente que reveste o catalisador.

Em algumas micrografias, figuras 38 (a) e (b), observa-se estruturas que se assemelham a NTCs recobertos por de uma película. Esta película está presente em todas as figuras observadas e parece recobrir a superfície do catalisador.

A figura 38 (d) mostra uma mudança de morfologia em relação ao catalisador puro. Nesta micrografia, observa-se algumas irregularidades semelhantes a gomos, que podem indicar o início da formação de uma estrutura cristalina de carbono como NTC.

Esta estrutura é claramente diferente da estrutura observada do catalisador puro tratado termicamente e que permaneceu a 950°C por 25

minutos. No caso do catalisador, devido ao fato de se tratar de metais, havia reflexão do feixe de elétrons. Logo, não havia nenhuma estrutura transparente.

Neste caso, a estrutura observada é contínua, mais lisa, transparente e não apresenta pontos pretos em sua estrutura como o catalisador puro. Isto indica há uma estrutura (que não o catalisador) sendo observada nas micrografias.

A película observada nas micrografias pode ser um filme de carbono que se formou e recobriu a superfície. Neste caso, a estrutura obtida se trataria de uma estrutura grafítica e não de NTCs.

Se esta película envolve de fato a superfície do catalisador, então a deposição química a vapor deixa de ocorrer, devido ao fato de não haver mais contato entre a superfície do catalisador e a atmosfera gasosa.

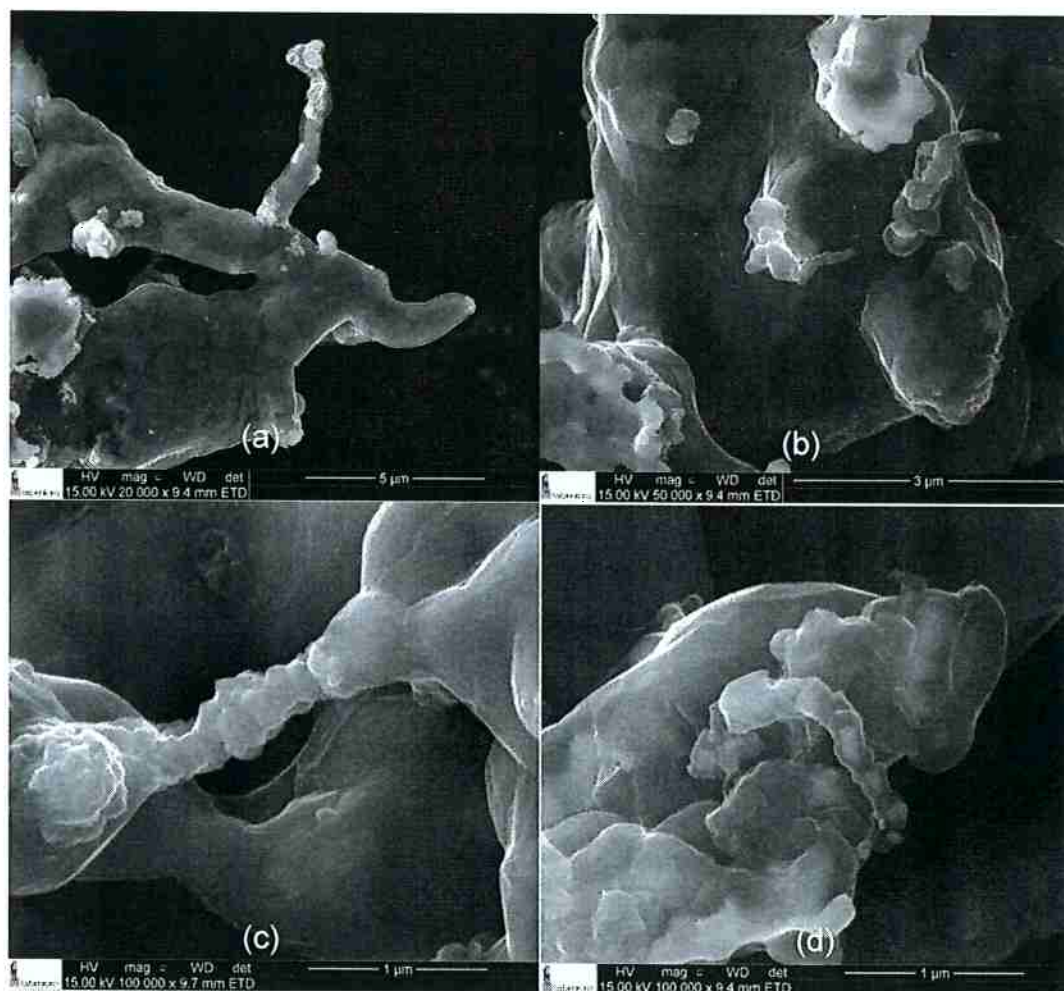


Figura 38 - Micrografia da película formada em magnificações de (a) 20.000x, (b) 50.000x, (c) 100.000x e (d) 100.000x.

#### 4.2.5.2. Espectro Raman

A figura 39 mostra o espectro Raman obtido para a amostra.

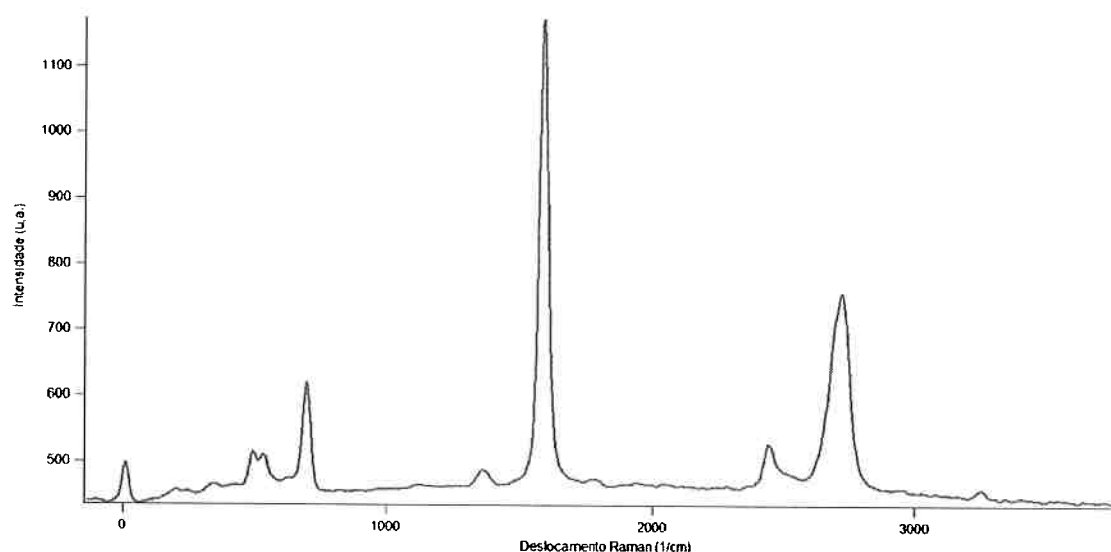


Figura 39 - Espectro Raman representativo da amostra.

A figura 39 indica que há formação de estrutura de carbono organizada. Isto se verifica pela presença das bandas D, G e 2D em  $1357.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2727.5\text{ cm}^{-1}$ .

A presença de bandas em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  se devem a presença de silício. Para se avaliar o tipo de nanoestrutura obtido, observou-se as figuras 40 e 41. A banda G não sugere a presença de ombros. Logo, há indícios de que a estrutura não apresenta defeitos. A banda 2D, por outro lado sugere a presença de ombro em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , o que indica uma estrutura de mais de uma camada.

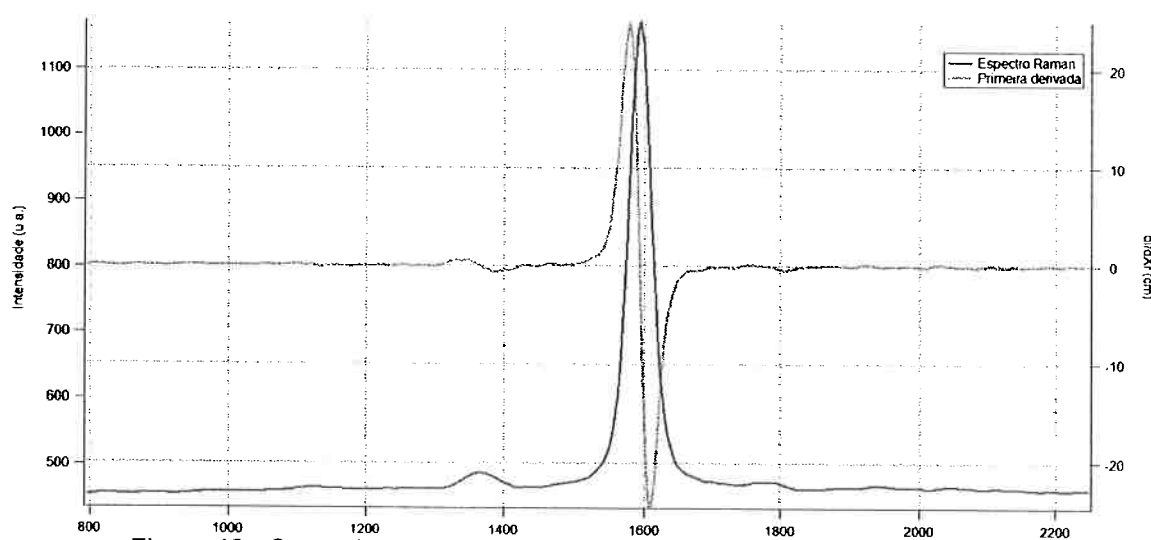


Figura 40 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

Considerando os espectros e as imagens do MEV, pode-se dizer que provavelmente trata-se de uma estrutura gráfica com mais de uma camada.

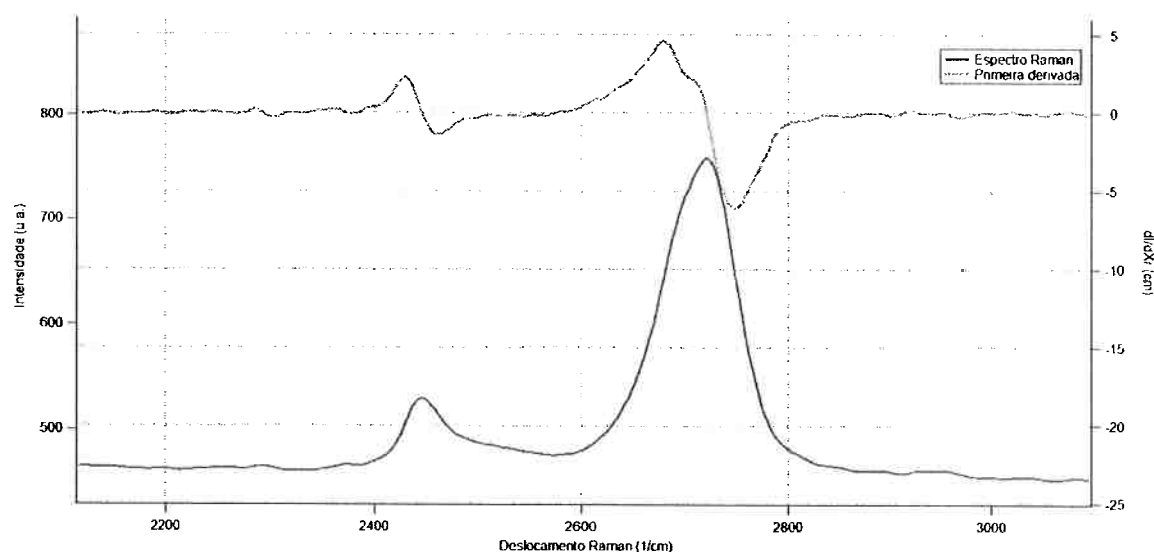


Figura 41 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

As tabelas 22 e 23 apresentam os dados de deslocamento Raman e a intensidade das bandas. Na tabela 23, constam as razões ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base, que são 0.368 e 0.042, respectivamente. Nota-se novamente uma diferença considerável (cerca de uma ordem de grandeza) entre o valor das razões.

Tabela 22 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 698.27             | 691                |       |
| 1357.6             | 496                | D     |
| 1594.4             | 1347               | G     |
| 2440.7             | 542                |       |
| 2727.5             | 774                | 2D    |

Tabela 23 - Valores da linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 496                | 459        | 37     | 0.042              | 0.368        |
| G     | 1594.4             | 1347               | 459        | 888    |                    |              |

#### 4.2.6. Condição experimental 3:1:0,5 750°C:

##### 4.2.6.1. MEV:

A figura 42 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas da amostra de material sintetizada com proporção de gases 3:1:0,5 e temperatura de 750°C.

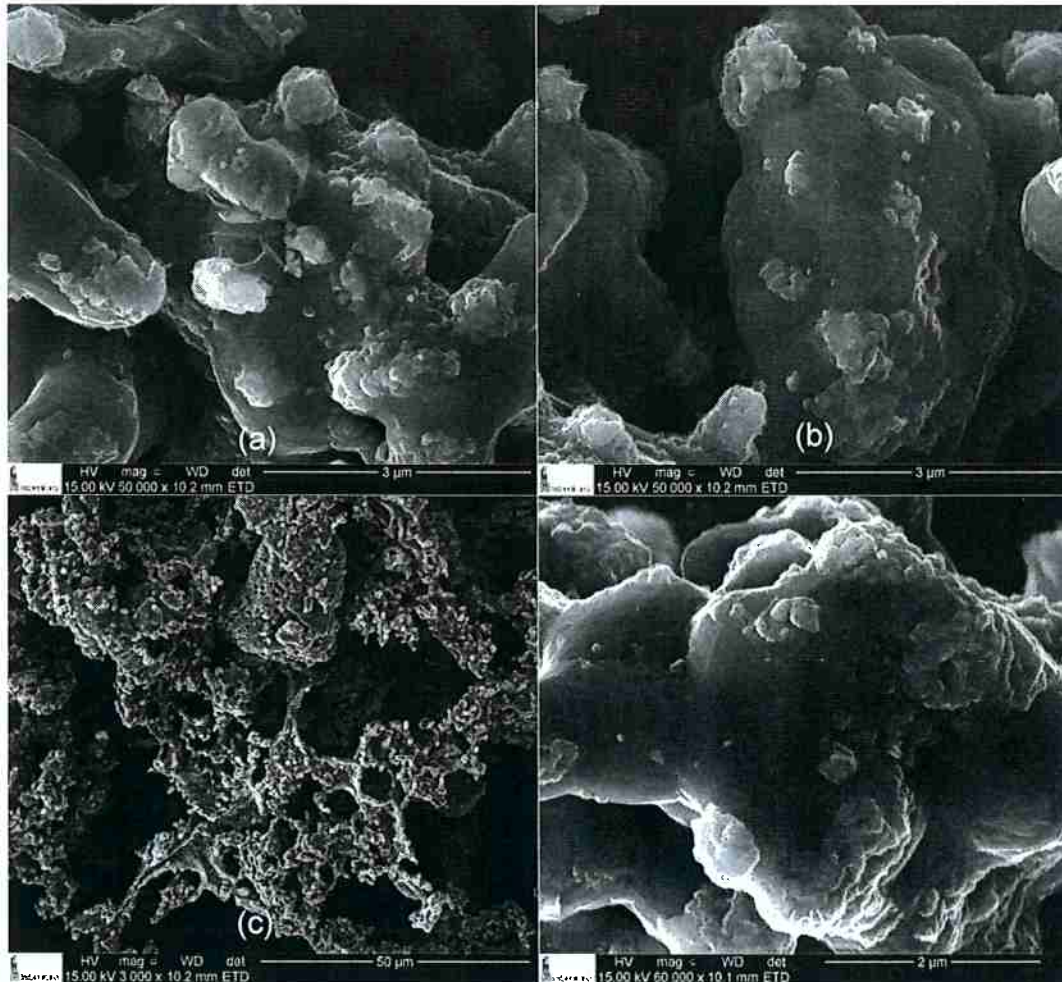


Figura 42 - Micrografias da película sintetizada em magnificações (a) 50.000x, (b) 50.000x, (c) 3.000x e (d) 60.000x.

Observando-se as figuras, nota-se que não houve formação de estrutura de NTC para esta condição. Pode-se observar que houve a formação de uma película que parece envolver a superfície do catalisador.

A estrutura observada difere da estrutura do catalisador puro por ser mais regular, lisa e transparente. Portanto, trata-se de uma outra estrutura e não do catalisador puro.

Sabendo-se que a estrutura observada no MEV não corresponde ao catalisador puro, é possível que as micrografias indiquem a formação de uma estrutura de carbono cristalina capaz de formar filmes, como uma estrutura gráfica.

Nota-se também algumas regiões nas quais há algumas irregularidades. Estas irregularidades, que se assemelham a calombos, e que não aparecem nas micrografias do catalisador. Estas irregularidades podem ter se formado durante o processo de deposição química a vapor.

#### 4.2.6.2. Espectro Raman:

A figura 43 e 46 mostra os espectros Raman relativos a amostra. Estes espectros apresentam como diferença a presença de bandas em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem a banda relativa ao silício, e em cerca de  $700\text{ cm}^{-1}$  em um dos espectros apenas, figura 46.

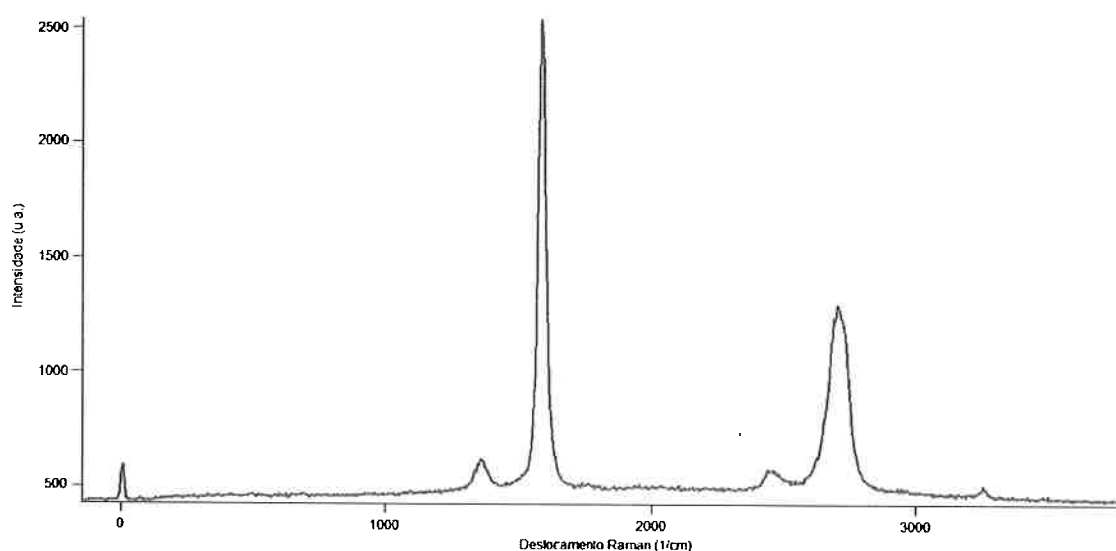


Figura 43 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.

Pode-se observar a presença das bandas D, G e 2D em  $1357.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2706.7\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Nota-se que a banda G não sugere a presença de ombro, figura 44, o que indica a ausência de defeitos na nanoestrutura de carbono. Nota-se que a banda 2D sugere a presença de ombro, figura 45, em cerca de  $2650\text{ cm}^{-1}$ , o que significa que se trata de uma estrutura multicamadas.

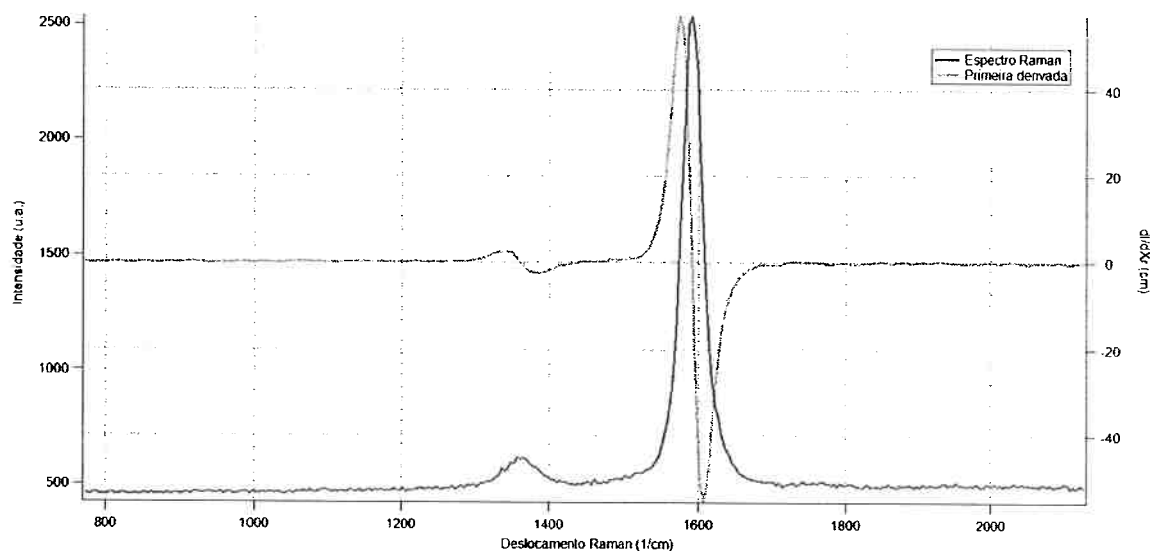


Figura 44 - Curva das bandas D e G e curva derivada, alisadas.

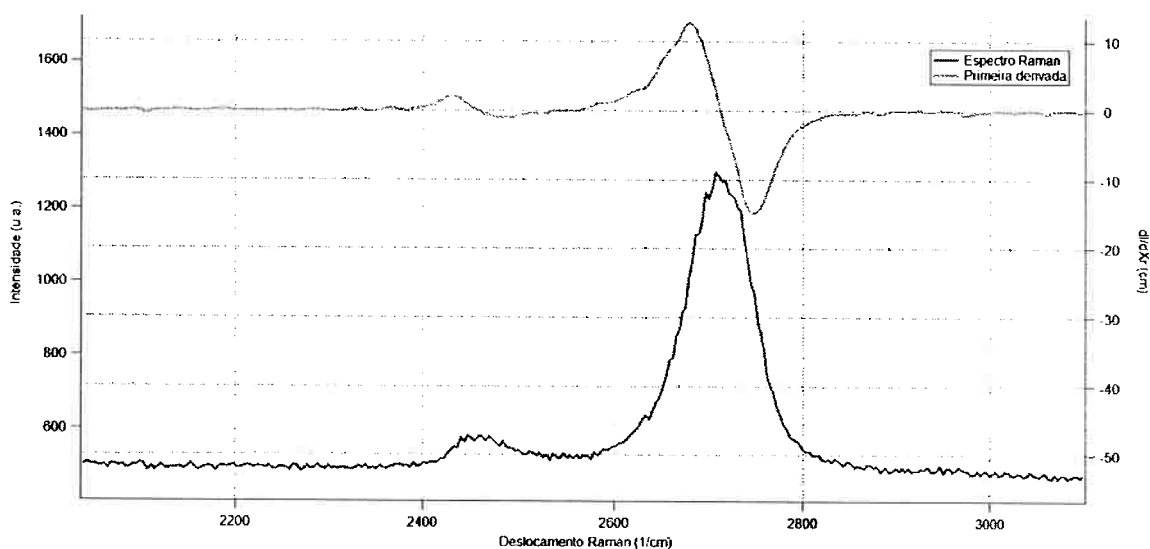


Figura 45 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

Com base nas micrografias e nos espectros, pode-se concluir que a síntese provavelmente gerou uma estrutura gráfica, pois nota-se a presença de um filme que recobre a superfície do catalisador, com mais de uma camada.

Tabela 24 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 693.79             | 467                | D     |
| 1357.6             | 622                |       |
| 1590.4             | 2541               |       |
| 2447.9             | 580                | 2D    |
| 2706.7             | 1299               |       |

A tabela 24 apresenta os valores de deslocamento Raman e de intensidade obtidos para esta amostra. Na tabela 25 constam o valor da linha base e o valor da razão ID/IG.

A razão ID/IG vale aproximadamente 0.245 em relação ao eixo e cerca de 0.071 em relação a linha base. Este valor da razão ID/IG indica que houve formação de pouco carbono amorfo durante a síntese para esta condição.

Tabela 25 - Valores da linha base, altura das bandas e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1357.6             | 622                | 475        | 147    | 0.071              | 0.245        |
| G     | 1590.4             | 2541               | 475        | 2066   |                    |              |

Outro espectro obtido para esta condição foi o espectro da figura 46.

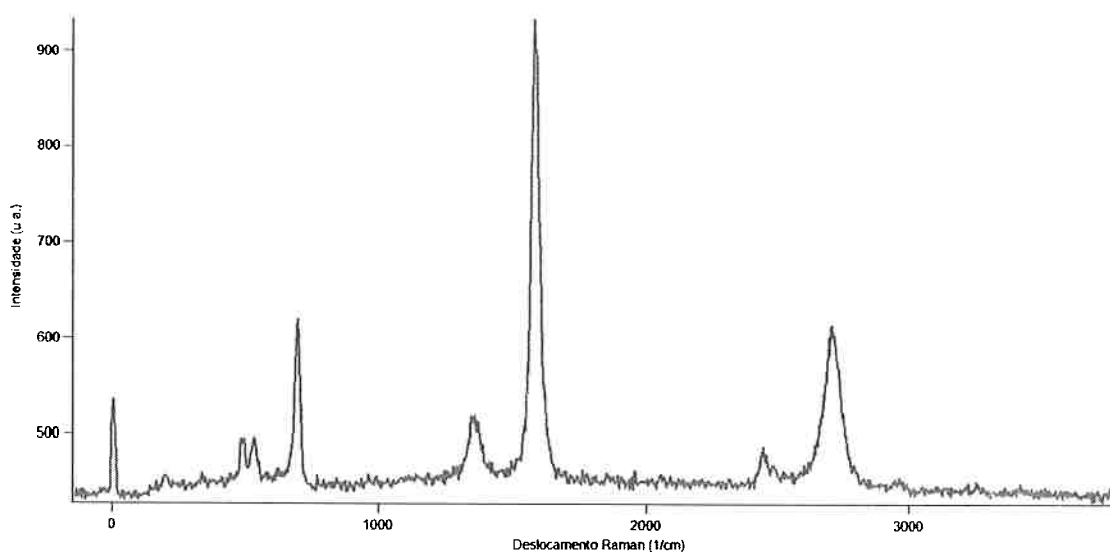


Figura 46 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra.

A figura 46 indica a presença dos picos D, G e 2D em  $1365.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2706.7\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Isto confirma que houve a formação de estrutura de carbono organizada.

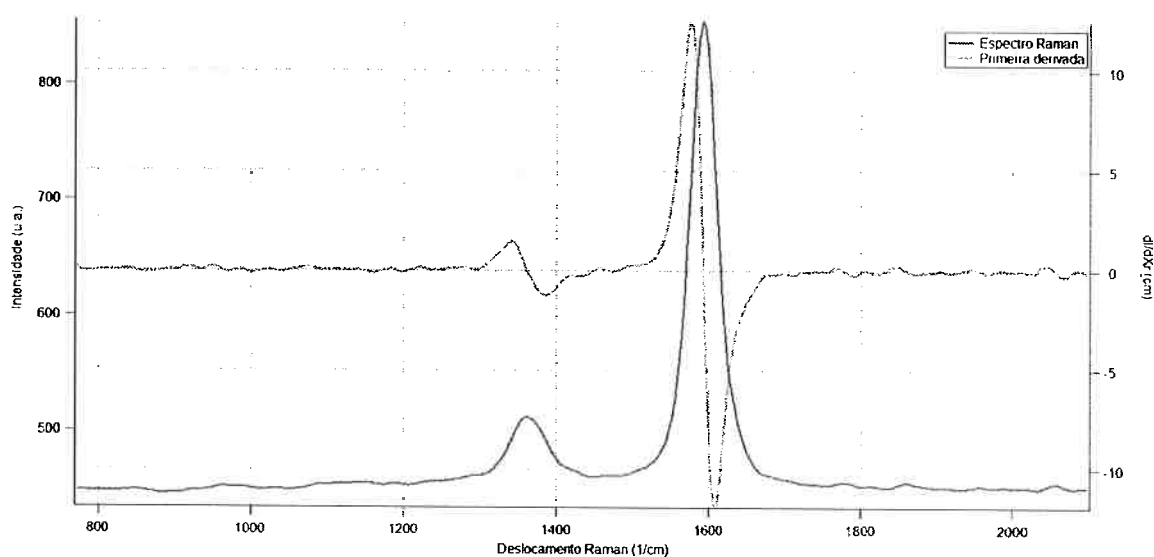


Figura 47 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

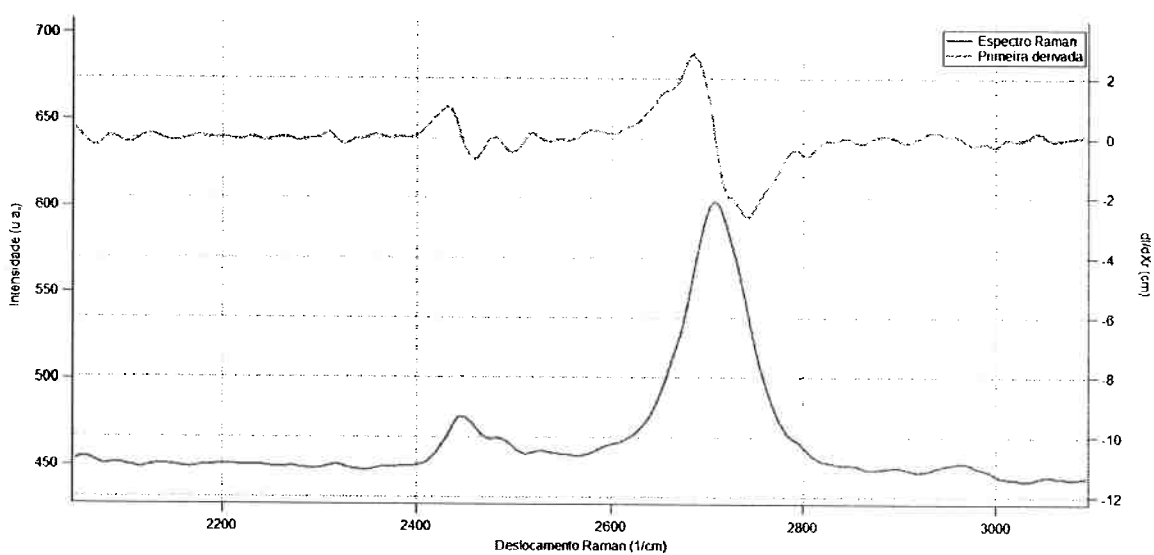


Figura 48 - Curva das bandas D e Ge curva da primeira derivada, alisadas.

Tabela 26 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda  |
|--------------------|--------------------|--------|
| 698.27             | 1399               | D<br>G |
| 1365.8             | 666                |        |
| 1590.4             | 2621               |        |
| 2455.1             | 554                | 2D     |
| 2706.7             | 917                |        |

Analisando-se a figura 47, nota-se que a banda G não sugere a presença de ombro, o que significa que esta estrutura não apresenta defeitos. A figura 48, mostra que a banda 2D também sugere a presença de ombro em cerca de 2650  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica a formação de uma estrutura com mais de uma camada.

Com base nas imagens do MEV e nos espectros, pode-se concluir que provavelmente houve a formação de uma estrutura grafítica com mais de uma camada.

Tabela 27 - Valores de linha base, altura das bandas e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1365.8             | 666                | 484        | 182    | 0.085              | 0.254        |
| G     | 1590.4             | 2621               | 484        | 2137   |                    |              |

A tabela 26 apresenta os valores de deslocamento Raman e a intensidade de cada banda. A tabela 27 apresenta os valores da razão ID/IG e da linha base usada.

A linha base usada tinha intensidade de 4484 u.a. e a razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base vale 0.254 e 0.085, respectivamente. Nota-se novamente a baixa intensidade da banda D, o que indica a formação de pouco carbono amorfo.

#### **4.2.7. Condição experimental 3:1:0,5, 950°C:**

##### **4.2.7.1. MEV:**

A figura 49 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas da amostra de material sintetizada com proporção de gases 3:1:0,5 e temperatura de 950°C.

As figuras mostram que para esta condição também não houve formação de NTCs. Nota-se a presença de um filme transparente e contínuo que recobre a superfície do catalisador.

Este filme não corresponde ao catalisador puro devido ao fato de ser transparente e de não apresentar poros. Portanto, nota-se que houve a formação de uma estrutura diferente daquela do catalisador, possivelmente uma estrutura grafítica.

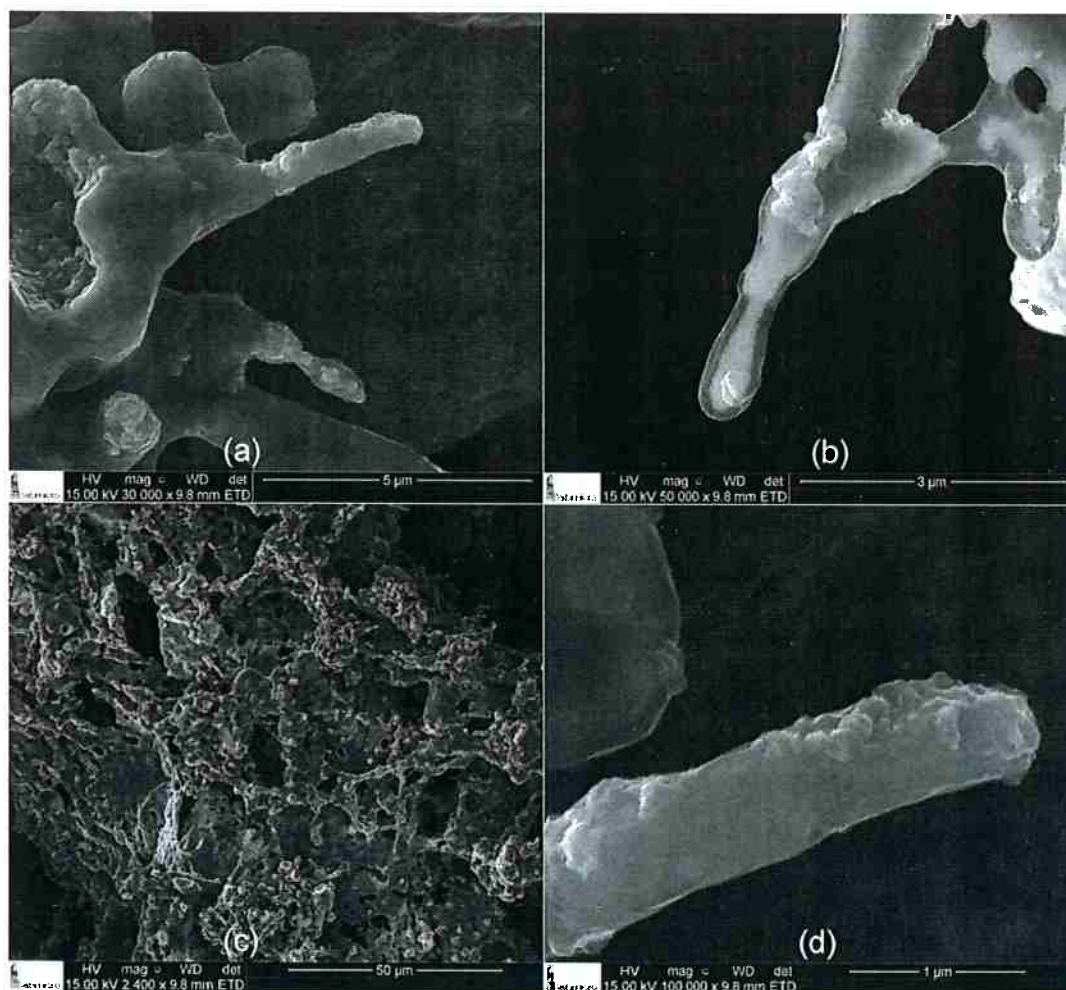


Figura 49 - Micrografia da película obtida na síntese do CVD em magnificações (a) 30.000x, (b) 50.000x, (c) 2.400x e (d) 100.000X.

Além disso, nota-se irregularidades em algumas regiões semelhantes a calombos. Estas irregularidades não estão presentes nas micrografias do catalisador puro e devem, portanto, ter se formado durante a deposição química a vapor e podem ser estruturas que começaram a se formar, mas que não tiveram tempo suficiente para crescer ou foram recobertas pela película, assim como o restante do catalisador.

#### 4.2.7.2. Raman:

A figura 50 mostra o espectro Raman da amostra.

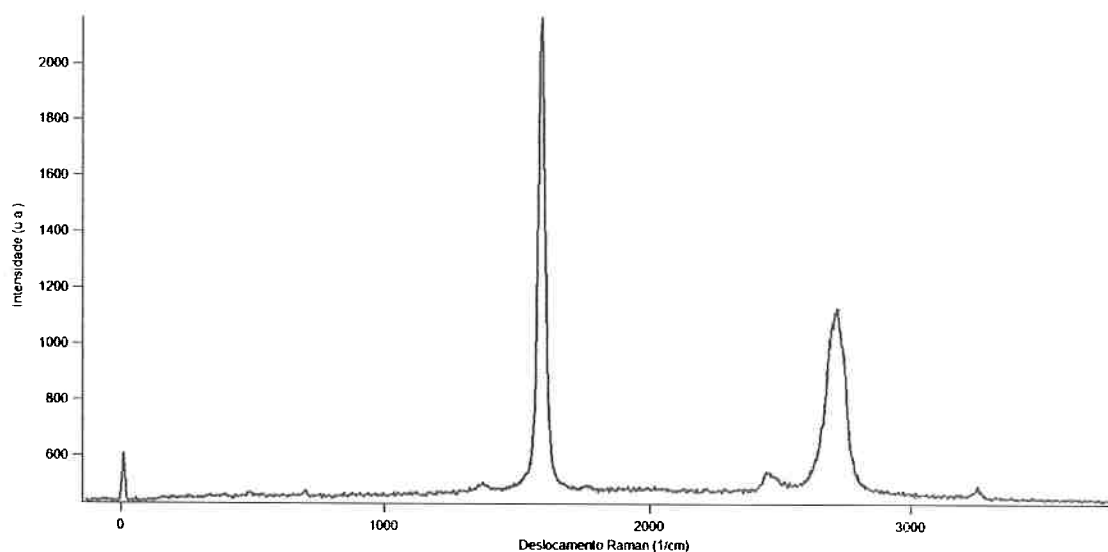


Figura 50 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.

A figura 50 mostra a que houve formação de estrutura de carbono organizada devido a presença das bandas D, G e 2D em  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2717.1\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A figura 51 mostra a banda G alisada. Nota-se que esta banda não sugere a presença de ombro. Logo, pode-se dizer que esta estrutura provavelmente não apresenta defeitos.

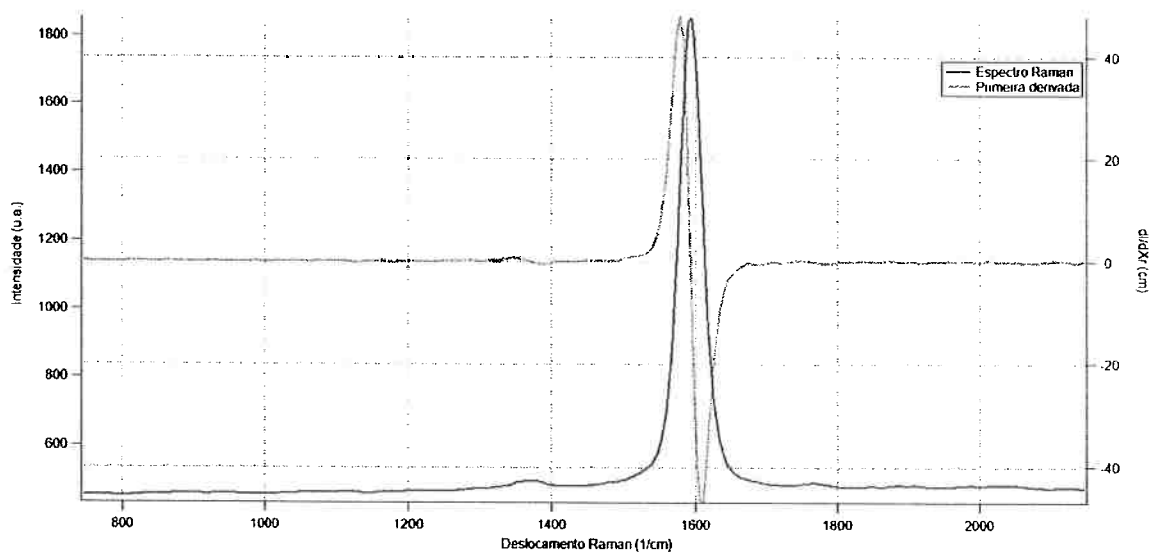


Figura 51 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

A figura 52 mostra a banda 2D após alisamento. Nota-se que esta banda também sugere a presença de ombro em cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Logo, deve-se tratar de uma estrutura com mais de uma camada.

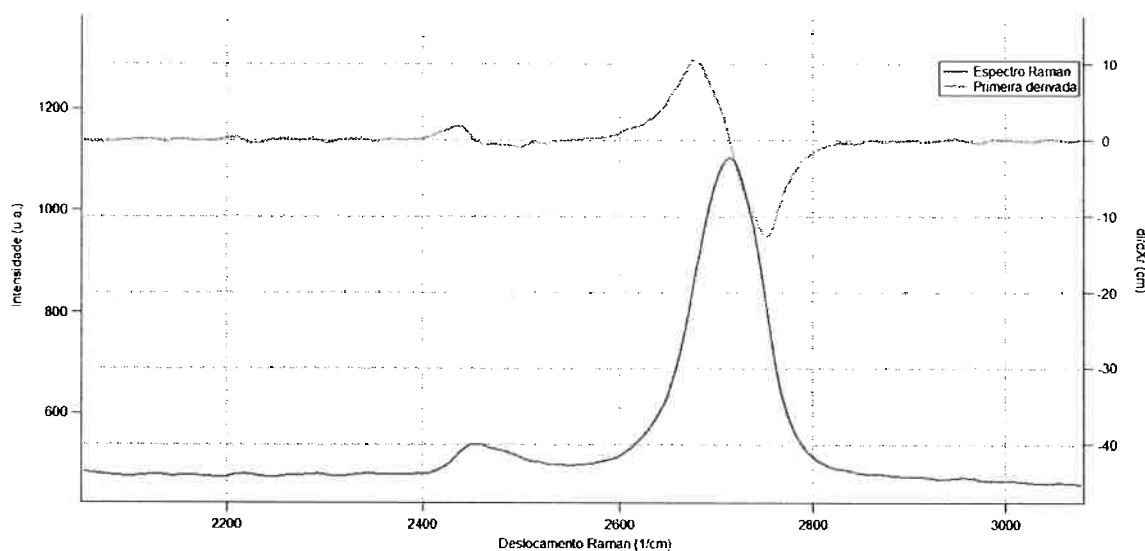


Figura 52 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

As imagens do MEV indicam a formação de um filme em volta da superfície do catalisador. Analisando os espectros Raman, nota-se que se trata de uma estrutura de carbono organizada, com ausência de defeitos e provavelmente com mais de uma camada. Possivelmente trata-se de uma estrutura grafitica.

A tabela 28 apresenta os valores de deslocamento Raman e a intensidade das bandas. A tabela 29 mostra que o valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base valem 0.234 e 0.021 respectivamente. A linha base usada tem intensidade de 472 u.a.

Tabela 28 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 702.75             | 476                | D     |
| 1370               | 507                |       |
| 1594.4             | 2166               |       |
| 2451.5             | 546                | 2D    |
| 2717.1             | 1132               |       |

Tabela 29 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1370               | 507                | 472        | 35     | 0.021              | 0.234        |
| G     | 1594.4             | 2166               | 472        | 1694   |                    |              |

A razão ID/IG mostra que a banda D apresenta baixa intensidade em relação a banda G. Deste modo, pode-se dizer que se formou pouco carbono amorfo durante a síntese.

#### 4.2.8. Condição experimental 3-1-1,5, 750°C:

##### 4.2.8.1. MEV:

A figura 53 corresponde a micrografias feitas da amostra de material sintetizada com proporção de gases 3:1:1,5 e temperatura de 750°C.

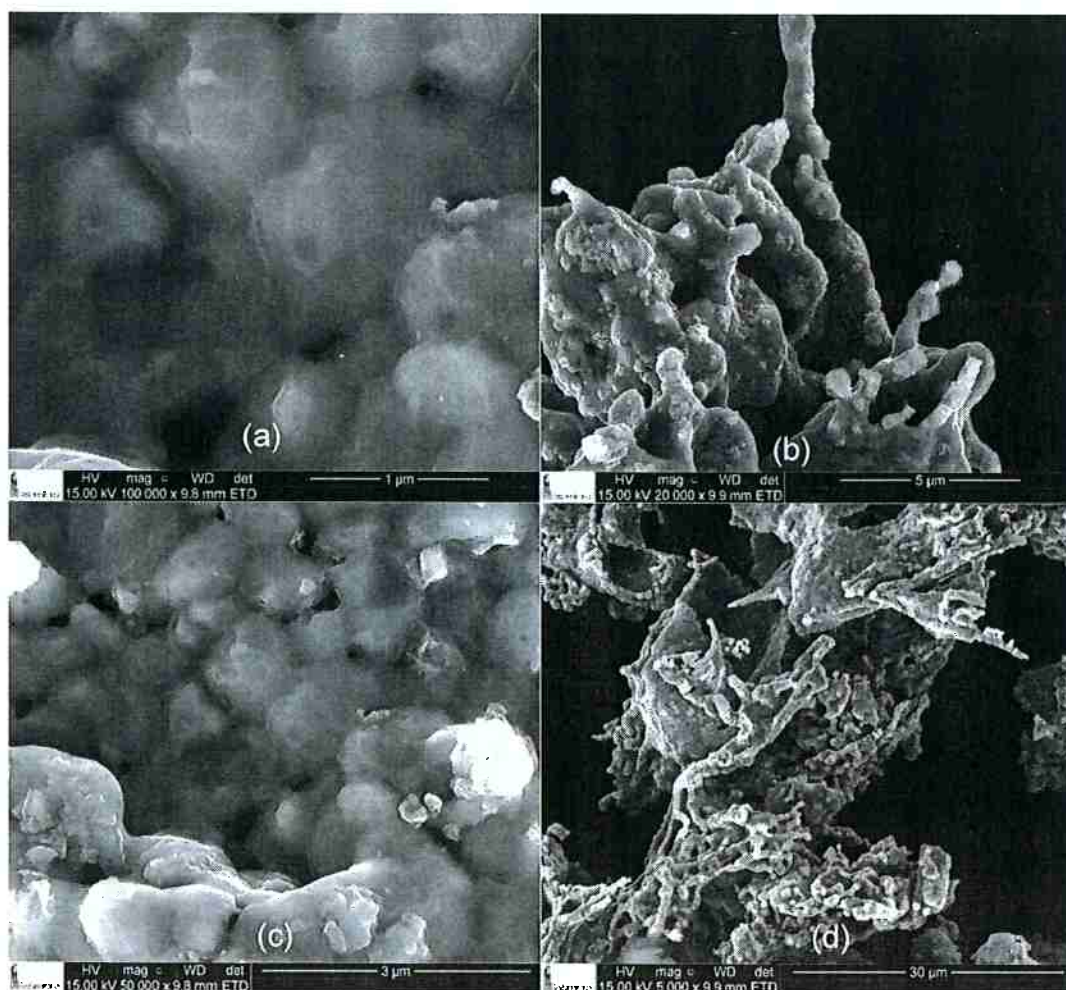


Figura 53 - Micrografia da película sintetizada no CVD com amnificações (a) 100.000x, (b) 20.000x, (c) 50.000x e (d) 5.000x.

As figuras mostram que para esta condição não houve formação de NTCs. Nota-se que houve, novamente, a formação de uma película que envolve a superfície do catalisador. Esta película apresenta transparência e é (aparentemente) contínua ao longo de toda extensão do catalisador.

Esta película apresenta características diferentes daquelas observadas no catalisador puro. Portanto, não corresponde ao catalisador por apresentar transparência e apresentar morfologia lisa e aparentemente.

Esta estrutura formada só pode ser vista com magnificações de 20.000 vezes de aumento ou mais. Em magnificações menores não se consegue observar esta película com clareza. Pode-se dizer que esta película resulta do processo CVD e que corresponde a uma estrutura de carbono organizada, sendo possivelmente uma estrutura gráfica com uma ou poucas camadas. Apenas o espectro Raman pode fornecer este tipo de informação.

Em algumas regiões é possível observar algumas irregularidades semelhantes a calombos que se aglomeram na superfície. Estes aglomerados provavelmente não são observados na morfologia do catalisador puro após calcinação a 700°C nem na morfologia do catalisador calcinado a 700°C e que depois permaneceu em 950°C por 25 minutos. Isto indica que estes aglomerados devem ter se formado durante a deposição química a vapor.

#### 4.2.8.2. Espectro Raman:

Esta amostra produziu dois espectros diferentes. A figura 54 ilustra um dos espectros Raman obtidos.

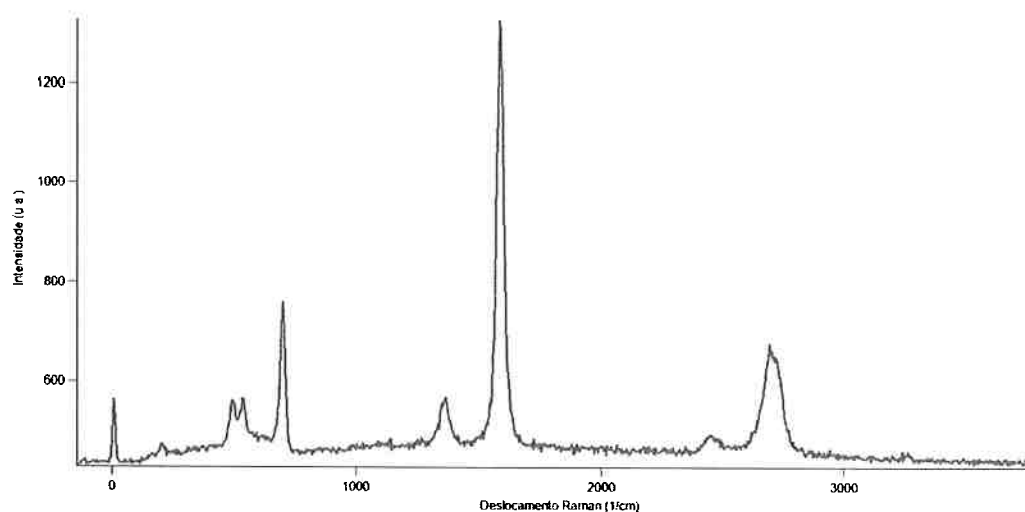


Figura 54 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.

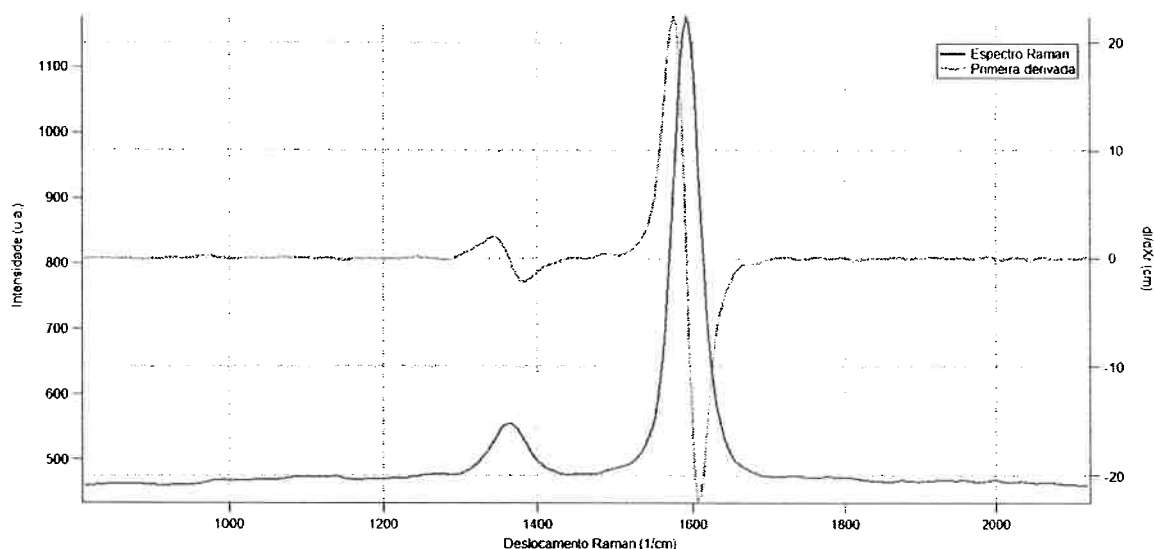


Figura 55 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

Neste espectro nota-se a presença das bandas D, G e 2D em  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2699.7\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, nota-se a presença de uma banda em cerca de  $698.27\text{ cm}^{-1}$  e de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a banda característica de silício. Estas bandas aparecem em alguns dos espectros obtidos para o catalisador CoMn e no ponto central para o CoNi. Esta amostra volta a apresentar estas bandas.

Observando-se a figura 55, que mostra a banda G alisada, indica que esta banda não sugere a presença de ombro. Isto implica que a estrutura formada não apresenta defeitos.

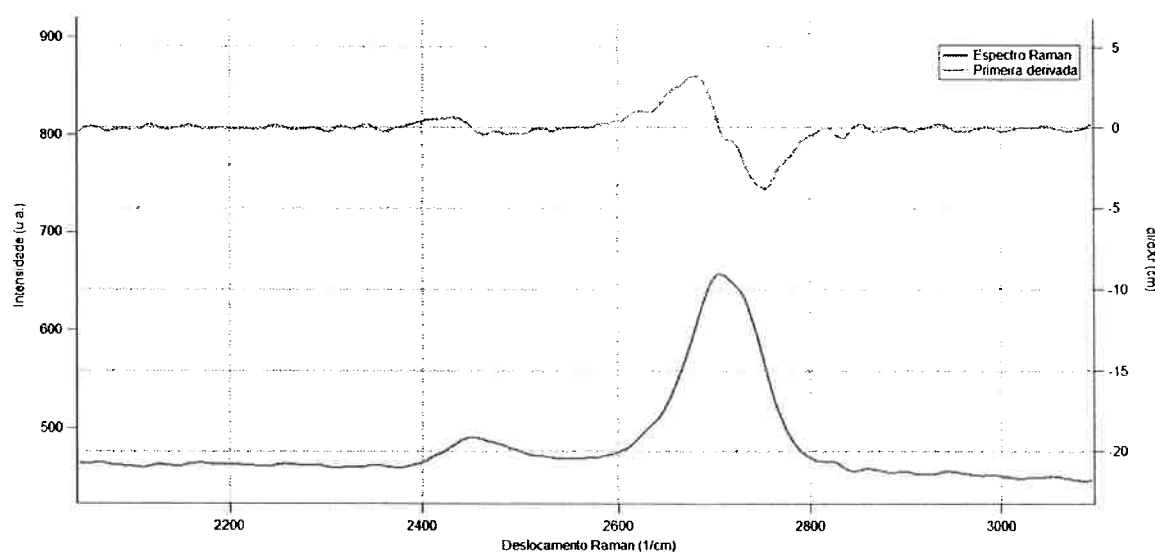


Figura 56 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

Observando-se a figura 56, que corresponde a banda 2D alisada, nota-se que esta banda sugere a presença de ombro em torno de  $2750\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, trata-se de uma estrutura de carbono multicamadas.

A tabela 30 mostra os valores de deslocamento e intensidade das bandas desta amostra. A tabela 31 mostra o valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base, 0.428 e 0.122, respectivamente. A linha base usada para o cálculo da razão ID/IG em relação a linha base tem intensidade 462 u.a. Nota-se que esta condição apresentou uma razão ID/IG maior que as anteriores.

Tabela 30 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 698.27             | 760                | D     |
| 1370               | 568                |       |
| 1590.4             | 1328               | G     |
| 2451.5             | 494                | 2D    |
| 2699.7             | 677                |       |

Tabela 31 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1370               | 568                | 462        | 106    | 0.122              | 0.428        |
| G     | 1590.4             | 1328               | 462        | 866    |                    |              |

As imagens do MEV mostram que houve a formação de uma película que recobriu a superfície do catalisador. Os espectros Raman indicam a formação de uma estrutura de carbono organizada e de multicamadas. Pode-se tratar de grafítica.

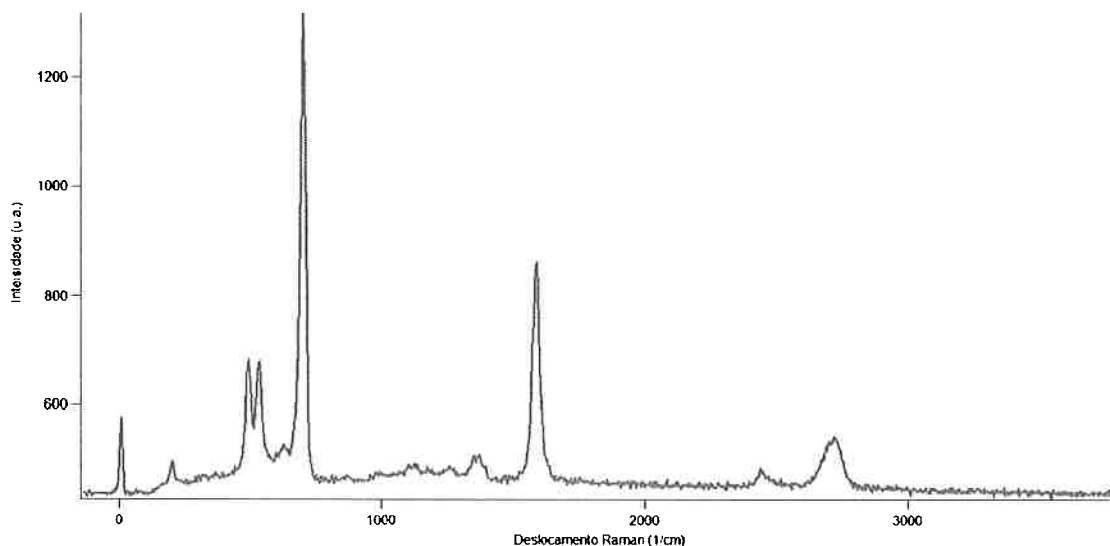


Figura 57 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra sintetizada.

O outro espectro obtido é mostrado na figura 57. Nota-se a presença das bandas D, G e 2D em  $1374.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2717.1\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Assim como o espectro da figura y, nota-se a presença de uma banda em  $698.27\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em cerca de  $500\text{ cm}^{-1}$ . A particularidade deste espectro em relação ao anterior é que a banda em  $698.27\text{ cm}^{-1}$  apresentou elevada intensidade. Neste caso a intensidade desta banda foi maior que a intensidade da banda G.

Observando-se a curva da banda G alisada, figura 58, nota-se que esta banda não sugere a presença de ombro. Isto confirma a informação apresentada na curva do outro ponto obtido para esta amostra.

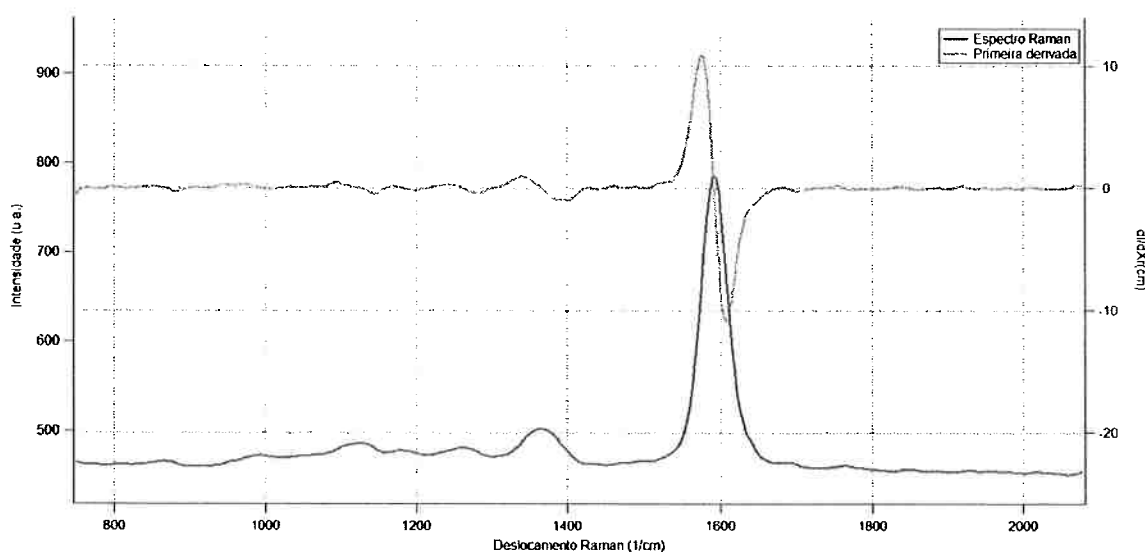


Figura 58 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas. Observando-se a

A curva da banda 2D alisada, figura 59, nota-se que esta banda sugere a presença de ombro em cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Isto também confirma a informação presente na curva do ponto anterior obtido para esta amostra.

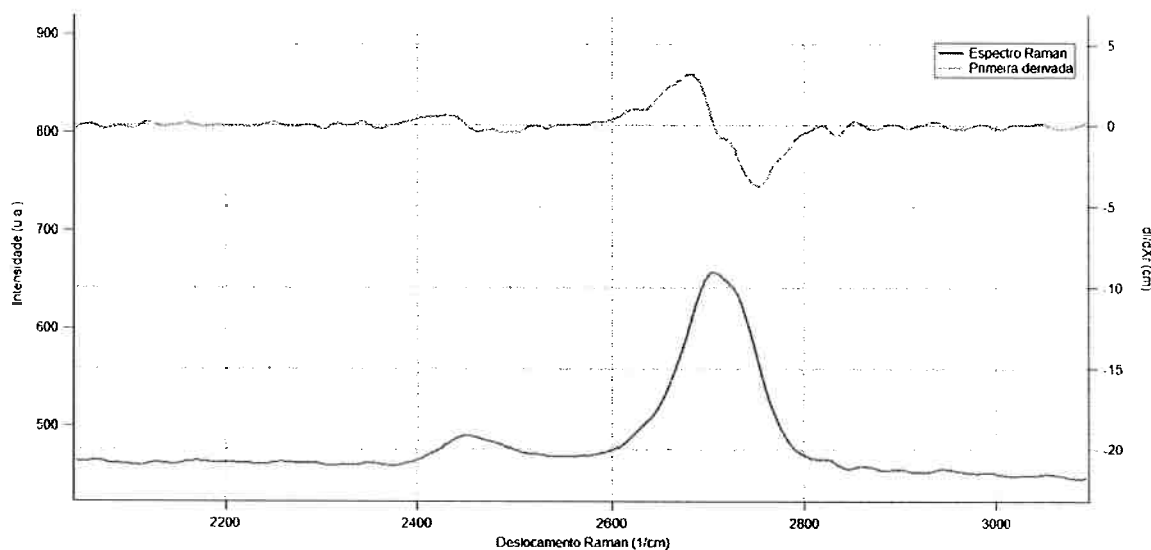


Figura 59 - Banda 2D e curva derivada, alisadas.

As imagens do MEV mostram que houve a formação de uma película que recobre a superfície do catalisador. Os espectros Raman mostram que houve a formação de estrutura de carbono organizada de multicamada. Pode-se tratar de uma estrutura gráfica.

A tabela 32 apresenta os dados de deslocamento Raman e de intensidade de cada banda. A tabela 33 apresenta o valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a uma linha base de intensidade 454 u.a., 0.592 e 0.137, respectivamente.

Tabela 32 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Banda |
|--------------------|--------------------|-------|
| 698.27             | 1319               | D     |
| 1374.1             | 510                |       |
| 1594.4             | 862                |       |
| 2440.7             | 485                | G     |
| 2717.1             | 541                |       |
|                    |                    | 2D    |

Tabela 33 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1374.1             | 510                | 454        | 56     | 0.137              | 0.592        |
| G     | 1594.4             | 862                | 454        | 408    |                    |              |

#### 4.2.9. Condição experimental 3:1:1,5, 950°C:

##### 4.2.9.1. MEV:

A figura 59 (a), (b), (c) e (d) corresponde a micrografias feitas da amostra de material sintetizada com proporção de gases 3:1:1,5 e temperatura de 950°C.

As figuras mostram que para estas condições experimentais não houve formação de NTCs. Observa-se a presença de uma película que recobre a superfície do catalisador. Neste caso, a visualização da película é mais difícil que no

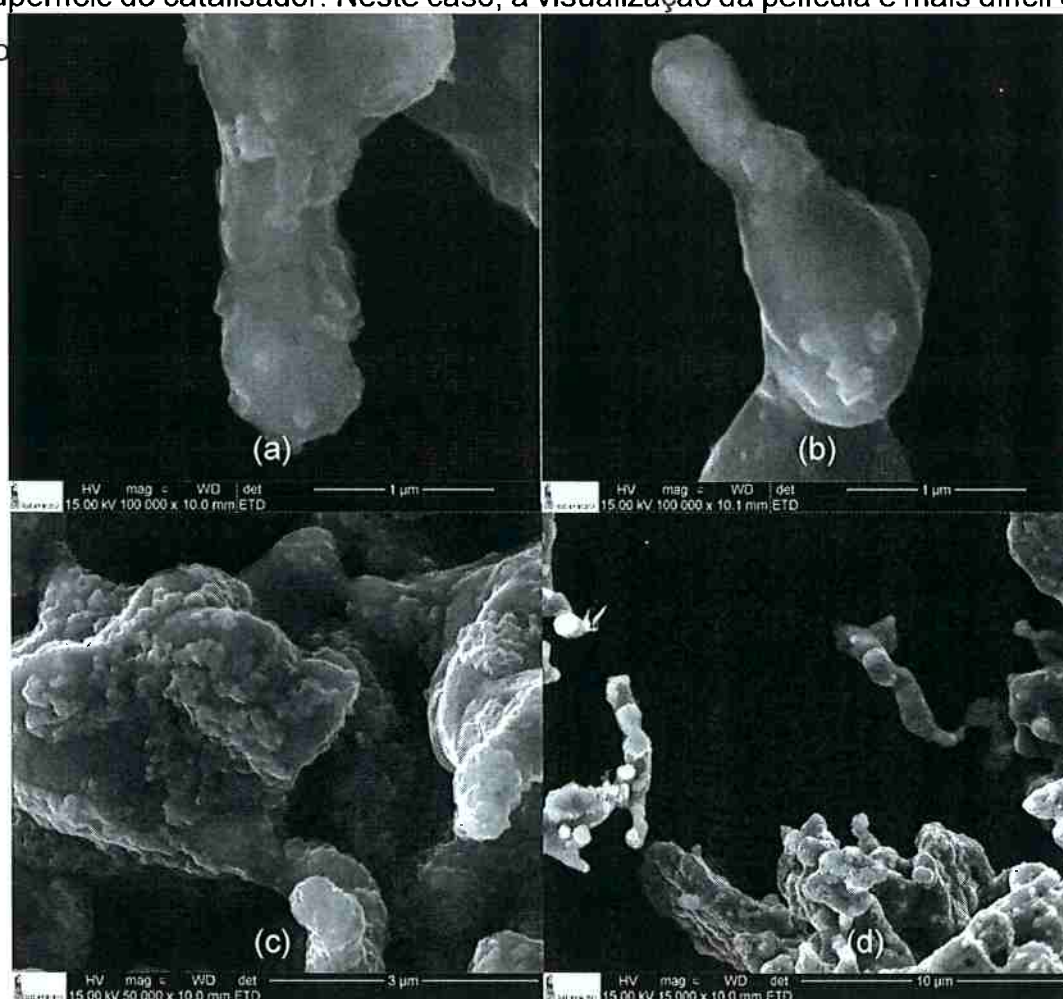


Figura 60 - Micrografia da película obtida na síntese com CVD com magnificações de (a) e (b) 100.000x, (c) 50.000x e (d) 15.000x.

Nota-se que esta película tem como característica a transparência, a continuidade e a ausência de poros. A estrutura observada nas micrografias não corresponde ao catalisador pois o catalisador não apresenta transparência nem poros. Portanto, trata-se de uma estrutura que se formou após o CVD. Esta estrutura é, possivelmente, uma estrutura de carbono cristalina. Pode-se tratar de uma estrutura grafítica.

Nota-se também algumas irregularidades na superfície semelhante a calombos. Restas irregularidades aparecem em algumas regiões apenas e formam aglomerados. Dado que estes aglomerados não são observados nas micrografias do catalisador puro, pode-se afirmar que estas irregularidades se formam durante o CVD. Estes aglomerados podem corresponder a algum tipo de estrutura de carbono que começou a se formar e ou não teve tempo suficiente para crescer ou foi recoberta pela película, o que impediria seu crescimento pois não teria mais contato com a atmosfera gasosa.

#### 4.2.9.2. Espectro Raman:

Esta amostra apresentou dois espectros Raman distintos. O primeiro deles é mostrado na figura 60.

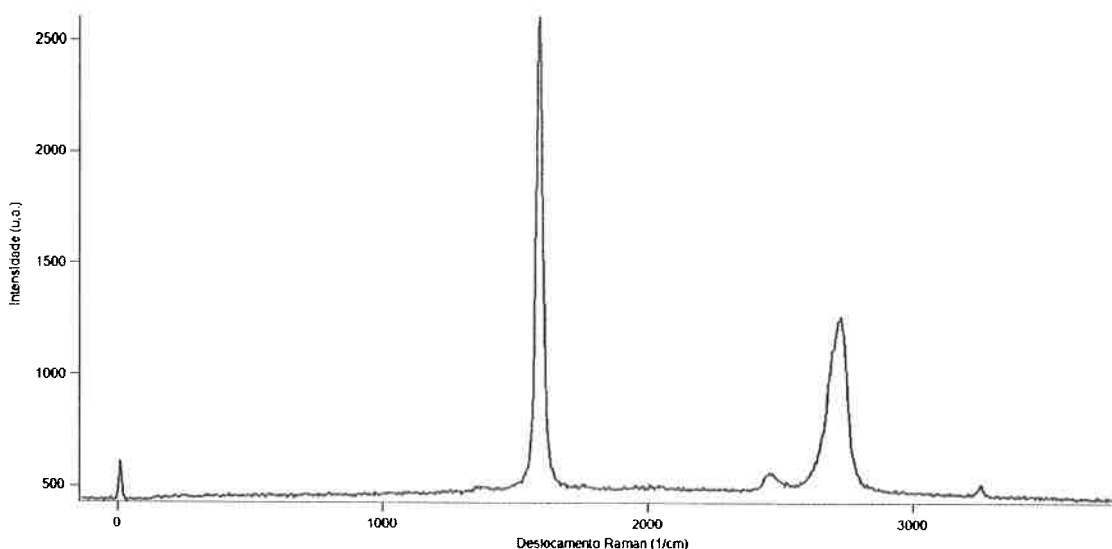


Figura 61 - Espectro Raman representativo da amostra sintetizada.

Na curva sem alisamento da figura y, observa-se as bandas D, G e 2D em  $1361.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4 \text{ cm}^{-1}$  e  $2731 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Nota-se a elevada intensidade da banda G, acima de 2500 u.a.

Observando-se a curva da banda G alisada, figura 61, nota-se que esta banda não sugere a presença de ombros. Isto indica a ausência de defeitos na estrutura de carbono formada. Analisando a curva alisada da banda 2D, figura 62, observa-se que não há indício de ombro. Isto indica a formação de uma estrutura monocamada.

A tabela 34 apresenta os dados de deslocamento Raman e intensidade das bandas. A tabela 35 apresenta o valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base em 481 u.a. que valem 0.192 e 0.009, respectivamente. Este valor relativamente baixo de razão ID/IG mostra uma banda D de intensidade muito baixa em relação a banda G. Isto pode ser visto na figura 61, na qual a banda D praticamente não aparece. Isto indica a presença de pouco carbono amorfo formado durante a síntese.

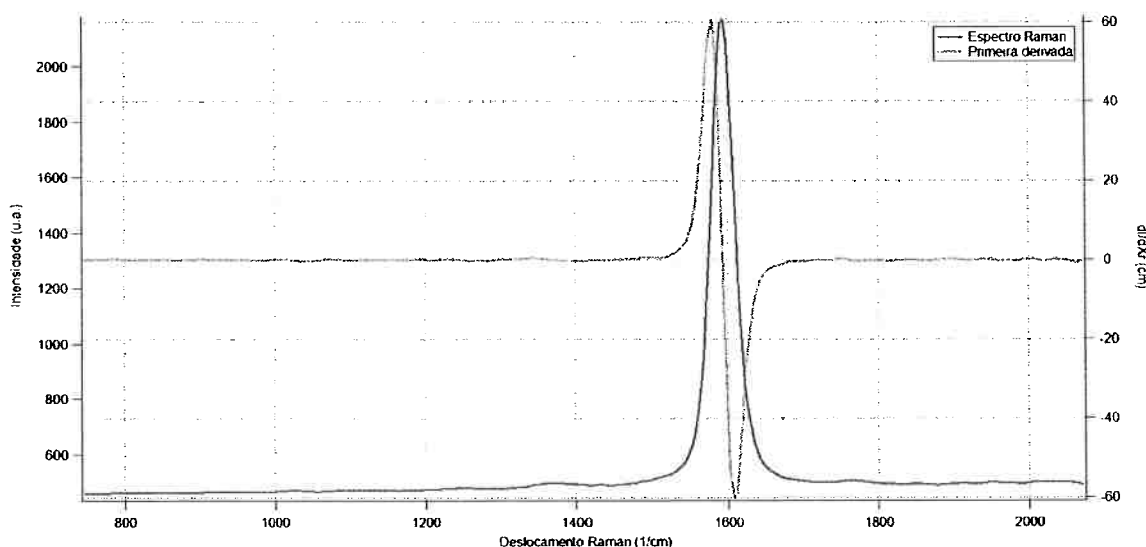


Figura 62 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

As imagens do MEV mostram que houve a formação de uma película que recobriu a superfície do catalisador. Analisando os espectros Raman da amostra, pode-se concluir que houve a formação de uma nanoestrutura de carbono organizada e com baixa quantidade de carbono amorfo formado. Já a banda 2D sugere a presença de ombro em cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se dizer que se trata de uma estrutura com mais de uma camada. Pode-se tratar de uma estrutura grafitica.

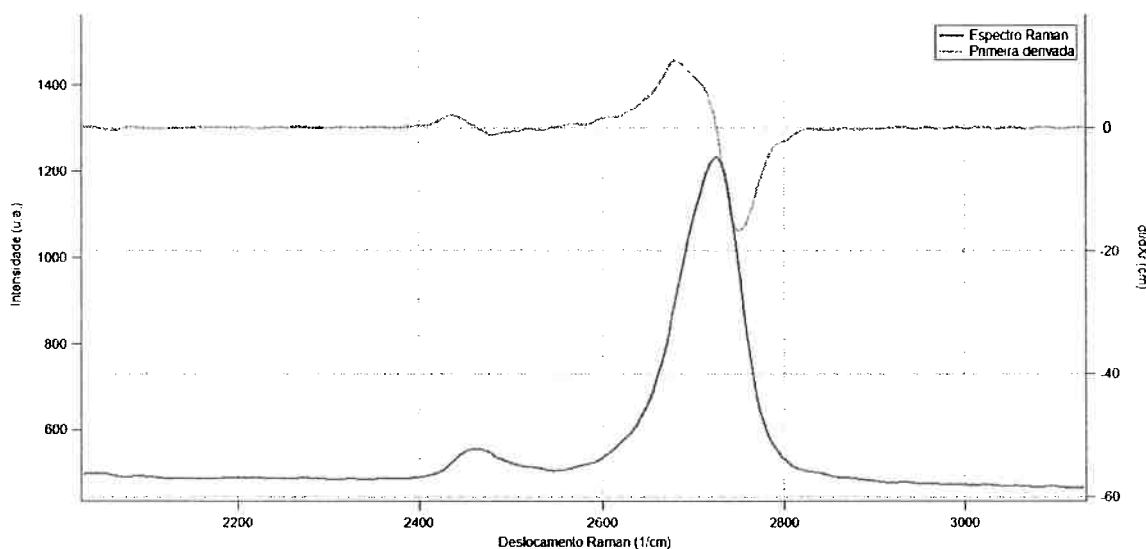


Figura 63 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

Tabela 34 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Pico |
|--------------------|--------------------|------|
| 1361.7             | 501                | D    |
| 1594.4             | 2606               | G    |
| 2458.7             | 566                |      |
| 2731               | 1260               | 2D   |

Tabela 35 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1361.7             | 501                | 481        | 20     | 0.009              | 0.192        |
| G     | 1594.4             | 2606               | 481        | 2125   |                    |              |

O outro espectro obtido, figura 63, apresenta uma banda característica do silício em cerca de  $500\text{ cm}^{-1}$  e uma outra banda em  $702.25\text{ cm}^{-1}$ , além das bandas D, G e 2D em  $1353.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $1594.4\text{ cm}^{-1}$  e  $2727.5\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Um terceiro espectro semelhante ao mostrado na figura 63. A diferença é que a banda em  $702.15\text{ cm}^{-1}$  apresentava intensidade maior que a intensidade da banda G.

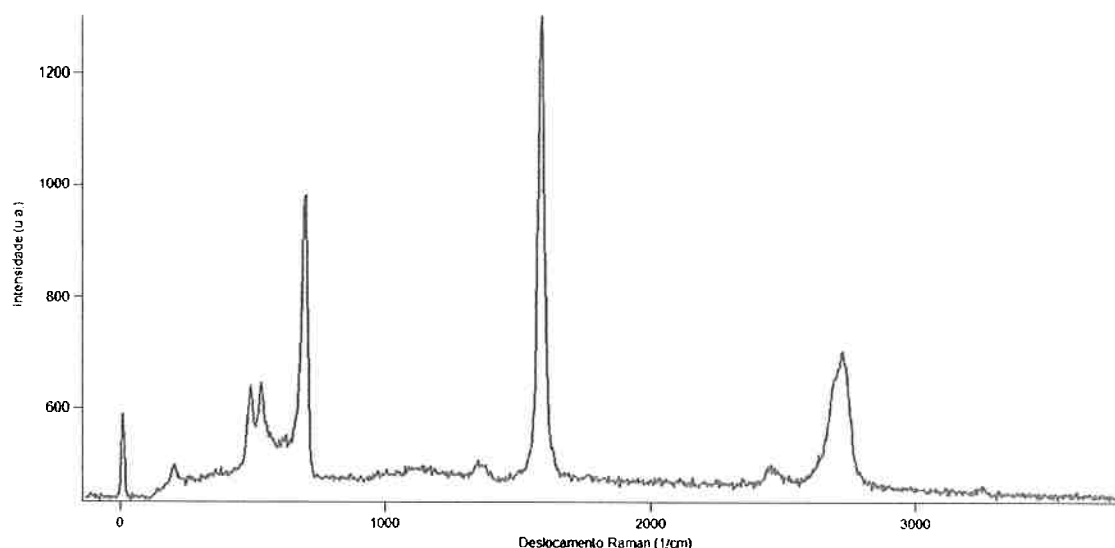


Figura 64 - Segundo espectro Raman obtido para a amostra sintetizada.

Com base na curva da banda G alisada, figura 64, nota-se que a banda G não indica a presença de ombro. Logo, a nanoestrutura não deve apresentar defeitos. Isto confirma a informação do outro espectro obtido para esta condição experimental.

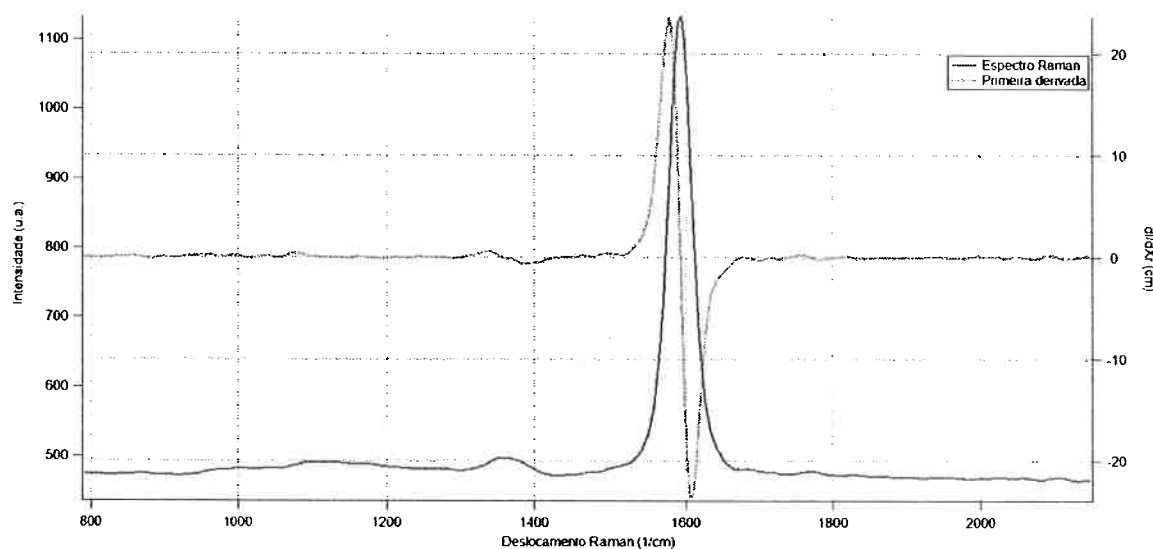


Figura 65 - Curva das bandas D e G e curva da primeira derivada, alisadas.

Observando-se a curva da banda 2D alisada, figura 65, nota-se que há indício de ombro em cerca de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Isto significa que a nanoestrutura formada apresenta multicamadas.

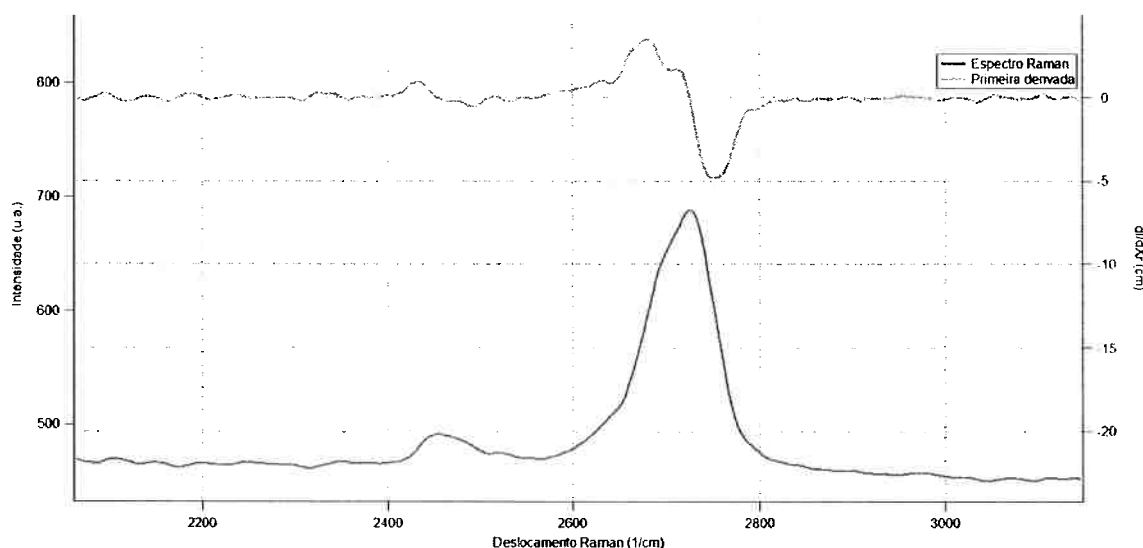


Figura 66 - Curva da banda 2D e curva da primeira derivada, alisadas.

A tabela 36 mostra os valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas D, G e 2D. A tabela 37 mostra o valor da razão ID/IG em relação ao eixo e em relação a linha base de intensidade 473 u.a., que valem 0.389 e 0.041, respectivamente.

As micrografias mostram a formação de uma película que recobre a superfície do catalisador. Os espectros Raman mostram que houve a formação de nanoestrutura de carbono organizada. Pode-se inferir que houve a formação de estruturas com mais de uma camada. A estrutura formada pode corresponder a uma estrutura gráfica.

Tabela 36 - Valores de deslocamento Raman e intensidade das bandas.

| Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Pico |
|--------------------|--------------------|------|
| 702.75             | 983                | D    |
| 1353.4             | 507                |      |
| 1594.4             | 1304               |      |
| 2455.1             | 500                | 2D   |
| 2727.5             | 704                |      |

Tabela 37 - Valores de linha base, altura das bandas em relação a linha base e razão ID/IG em relação ao eixo e a linha base.

| Banda | Deslocamento Raman | Intensidade (u.a.) | Linha base | Altura | ID/IG (linha base) | ID/IG (eixo) |
|-------|--------------------|--------------------|------------|--------|--------------------|--------------|
| D     | 1353.4             | 507                | 473        | 34     | 0.041              | 0.389        |
| G     | 1594.4             | 1304               | 473        | 831    |                    |              |

## 5. Discussão dos resultados

### 5.1. Medições de massa

Com os resultados de massa medidos durante a realização da síntese de nanopartículas de carbono (NPC), seria possível fazer um balanço de massa e verificar quais condições apresentaram rendimento maior, ou seja, quais condições produziram mais NPC.

No entanto, os valores calculados de rendimento estavam inconsistentes e não foi possível determinar quais condições apresentaram melhor rendimento. O fato de não ter sido possível realizar os cálculos fez com que se considerasse a possibilidade de que poderia haver algum evento térmico não previsto na primeira análise termogravimétrica feita para o catalisador CoNi (TGA). Com o intuito de verificar a possibilidade de ocorrência de eventos térmicos durante a síntese no CVD, fez-se uma nova análise termogravimétrica para ambos os catalisadores.

O objetivo inicial era aquecer os catalisadores, a uma taxa de 20°C/min, até a temperatura de calcinação (700°C) e mantê-los nesta temperatura por uma hora. Em seguida, aumentar-se-ia a temperatura, a uma taxa de 10°C/min, até a temperatura de síntese (750°C, 850°C e 950°C) por 25 minutos, semelhante ao procedimento realizado no CVD. A diferença é que seria usado Argônio como gás inerte ao invés do nitrogênio. Seriam feitas três análises (uma para cada temperatura) para cada um dos catalisadores, totalizando 6 análises.

Entretanto, devido a problemas técnicos, não foi possível realizar as sínteses nos tempos inicialmente planejados. Ao invés disso, fez-se apenas uma amostra para cada catalisador na qual o catalisador foi aquecido até a temperatura de calcinação de 700°C e permaneceu nesta temperatura por 10 minutos. Em seguida, aumentou-se a temperatura do catalizador para 750°C, que permaneceu nesta temperatura por 10 minutos. Elevou-se novamente a temperatura até 850°C e o catalisador nela permaneceu por 10 minutos. Por fim, aumentou-se a temperatura até 950°C e o catalisador permaneceu nesta temperatura por 10 minutos. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C/min.

Para esta análise térmica, usou-se o Sistema de análise térmica: DSC/TG/DTA Netzsch STA 409 C/CD<sup>5</sup>. Assim, obteve-se a curva TGA para ambos os catalisadores. Foi necessário realizar uma correção dos dados obtidos na termogravimetria com os dados obtidos de uma curva de correção do equipamento usado.

## **5.2. Análise termogravimétrica (TGA)**

### **5.2.1. CoMn**

A figura 66 mostra a curva obtida na termogravimetria do catalisador CoMn. A curva cheia corresponde a variação de massa em relação à temperatura. A curva pontilhada corresponde a primeira derivada da massa em relação à temperatura e fornece informações mais precisas sobre a ocorrência de perda de massa. Usou-se uma massa inicial de 43,3 mg de catalisador para este experimento.

Observando-se a primeira derivada, nota-se que há uma perda de massa por volta de 100°C. Outro evento térmico ocorre entre cerca de 250°C e 350°C. Esta corresponde a maior perda de massa, na qual se verifica que a massa do catalisador, que era pouco maior que 90%, passa para menos de 60% ao final deste evento térmico. Próximo da temperatura de 400°C, cerca de 375°C, nota-se que o pico gerado na primeira derivada pelo evento térmico apresenta um ombro. Isto indica que há um outro evento térmico que também está gerando perda de massa.

---

<sup>5</sup> Agradeço ao doutorando Vitor Polezi Pesce de Campos e ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas análises feitas.

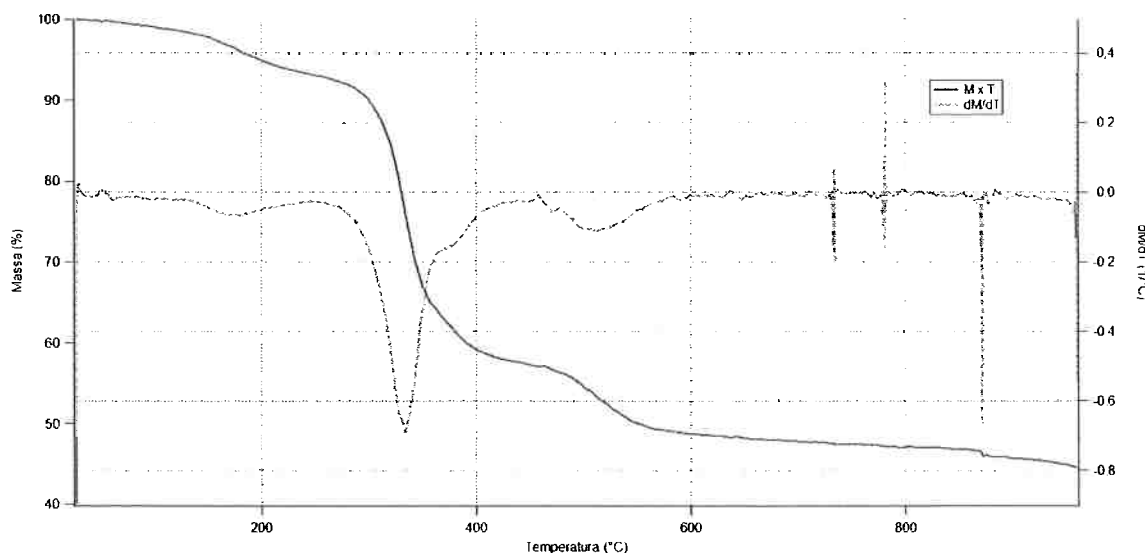


Figura 67 - Curva de perda de massa em função da temperatura e curva da primeira derivada, alisadas.

Há um terceiro evento térmico por volta de 500°C. Após este evento, a massa do catalisador se torna constante e não varia mais com o aumento de temperatura, como sugere a curva derivada. Acima de 950°C, cerca de 961°C, observa-se que a curva da primeira derivada apresenta uma oscilação, sugerindo a possibilidade de que o catalisador possa ter nova perda de massa acima de 950°C. Nos experimentos realizados, no entanto, não se utilizou temperaturas acima de 950°C. Portanto, mesmo que o catalisador apresente nova perda de massa a partir de 960°C, isto não interferiria nos resultados do balanço de massa. A massa percentual final de CoMn obtida na termogravimetria foi de cerca de 48,33%. Isto significa uma perda de massa de aproximadamente 51,67%.

Para verificar a perda de massa do catalisador e para observar a morfologia do catalisador após a calcinação a 700°C por uma hora utilizando somente nitrogênio de purga, fez-se a calcinação do catalisador apenas. Com isto, pode-se fazer as micrografias e se pode obter um valor de perda de massa.

Na ocasião, obteve-se uma massa residual de catalisador de cerca de 47,33% de uma massa inicial de 26,2 mg de CoMn. A perda de massa, para este caso, foi de 52,67%. Pode-se dizer que os valores de massa residual e de perda de massa obtidos para o CoMn estão próximos.

### 5.2.2. CoNi

A figura 67 mostra a perda de massa do CoNi em função da temperatura (curva cheia) e a primeira derivada da curva de massa (percentual) em função do tempo. Observa-se que o primeiro evento térmico ocorre próximo de 200°C, em torno de 180°C. Em cerca de 300°C este evento termina e outro se inicial. Observa-se que na temperatura de cerca de 320°C há um pico duplo. Isto indica a superposição de picos e sugere a ocorrência de perda de massa devido a dois eventos diferentes.

Em cerca de 350°C o evento termina e segundo a curva derivada, não há mais indicação de nenhum evento térmico. Neste evento é onde ocorre maior perda de massa, de cerca de 85% a cerca de 37,53%. A perda de massa foi de 62,47%.

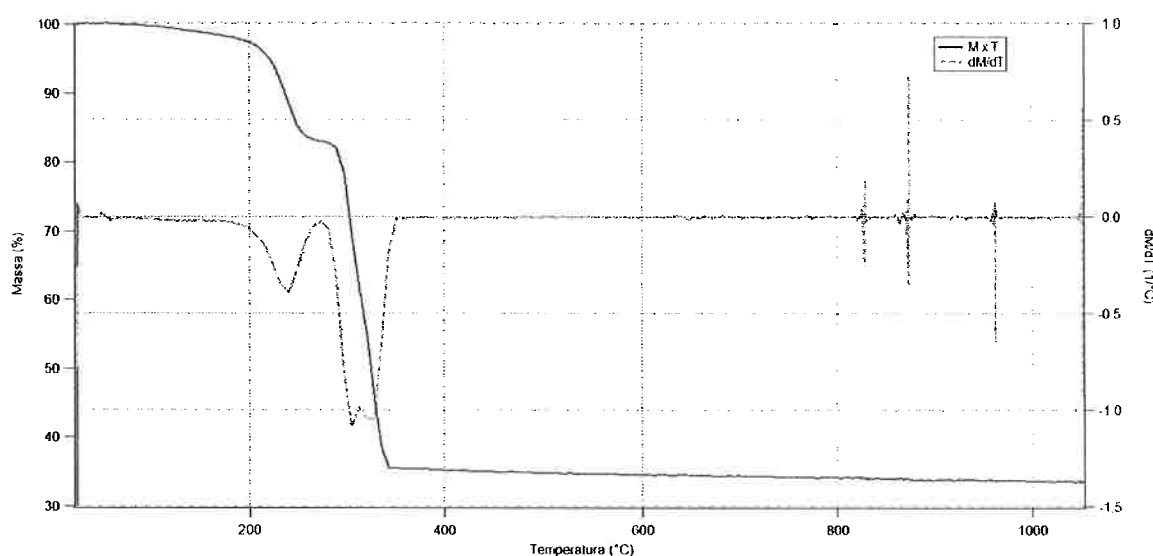


Figura 68 - Perda de massa em função da temperatura e curva da primeira derivada, alisadas.

Assim como para a amostra anterior, realizou-se uma calcinação para o catalisador CoNi a 700°C por uma hora, utilizando somente nitrogênio de purga, para medir a perda de massa e observar a morfologia. O valor obtido de massa percentual final foi de 36,91% e, por conseguinte, uma perda de massa de 63,09%. A massa inicial de catalisador usada foi 5,5 mg. Estes valores também estão próximos dos valores obtidos na análise termogravimétrica.

No entanto, preparou-se uma amostra de CoNi, que foi calcinada a 700°C por uma hora e em seguida, aumentou-se a temperatura para 950°C por 25 minutos. Isto foi feito para observar mudanças na morfologia do catalisador, como descrito anteriormente.

Durante as sínteses haviam três gases presentes no forno do CVD: metano, nitrogênio e hidrogênio. O metano e nitrogênio eram constantes e sua proporção era de 3 e 1, respectivamente. Já o hidrogênio variava de 0,5 a 1,5. Somando-se as frações dos gases, observa-se que esta variava entre 4,5 e 5,5 (total de gases).

Na realização da amostra de CoNi citada acima, usou-se uma fração de hidrogênio de 1,5 e, para manter a diluição do hidrogênio – como na síntese – usou-se a máxima quantidade de gases (5,5). Uma vez que o objetivo não realizar a síntese de NTCs, usou-se apenas nitrogênio na fração 4,0 – para se obter a quantidade de gases de 5,5.

Esta amostra, apresentou uma perda de massa superior à perda da amostra de CoNi que passou apenas pela calcinação e que os resultados da termogravimetria. A massa percentual residual foi de 21,68% e a perda de massa foi de 78,32%. A massa inicial de catalisador usada foi de 22,6 mg. Este resultado apresenta uma perda de massa consideravelmente maior.

Para explicar a perda de massa maior do catalisador em alta temperatura e na presença de hidrogênio, levantou-se duas hipóteses. A primeira delas é que, devido ao uso de pó fino, 325 mesh – 0,044 mm (MSPC – informações técnicas) [8] (Sigma-Aldrich) [11], poderia ter ocorrido o arraste destas partículas finas pelo fluxo de gases. Isto resultaria na perda de catalisador durante o processo.

A outra hipótese levantada foi a de que o catalisador não reduzia completamente e que haveriam impurezas na estrutura do catalisador, óxidos, que na presença de hidrogênio e em altas temperaturas estariam sendo reduzidas. Portanto, estaria ocorrendo redução do catalisador durante o período que deveria ocorrer apenas a síntese de NTCs.

Para verificar a presença de óxidos na estrutura do catalisador, fez-se uma Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para analisar a composição química de duas amostras sintetizadas com o mesmo catalisador CoNi, na mesma temperatura de 950°C e com frações diferentes de hidrogênio de 0,5 e 1,5. O EDS revelou a presença de oxigênio na estrutura do catalisador como mostrado nas figuras 68 e 69.

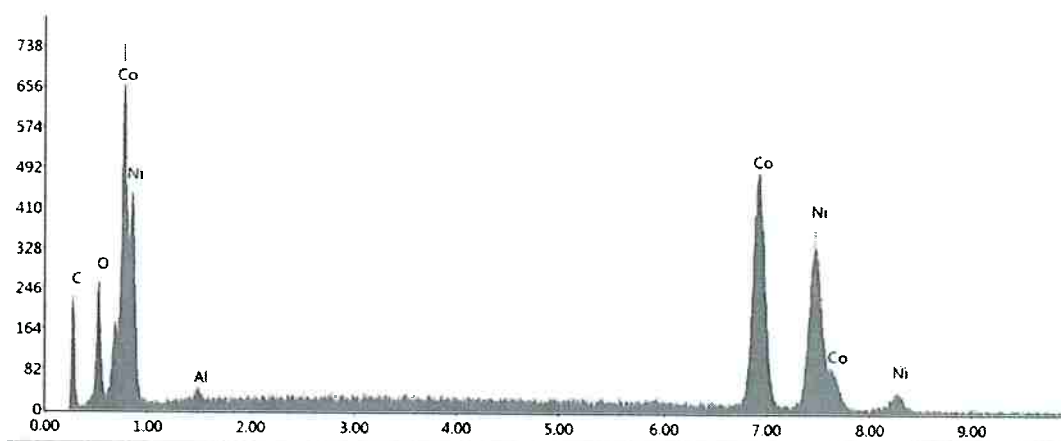


Figura 69 - EDS obtido para uma amostra sintetizada com 0,5 de hidrogênio e temperatura de 950°C.

A figura 69 mostra o EDS feito para a amostra sintetizada com 0,5 de hidrogênio. Nota-se que há presença de oxigênio na estrutura do catalisador. Para a realização deste EDS usou-se uma magnificação de 2003 e resolução de 123,6 eV.

Tabela 38 - Valores percentuais dos elementos químicos identificados no EDS.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| C K     | 8.46     | 29.32    |
| O K     | 3.12     | 8.11     |
| Al K    | 0.03     | 0.04     |
| Co K    | 47.36    | 33.45    |
| Ni K    | 41.03    | 29.09    |

A tabela 38 feita pelo EDS Mostra as proporções entre os elementos. Nota-se que o Co e o Ni estão proporções próximas. Além disso, nota-se que há cerca de 3,12% em massa de oxigênio. Isto sugere a presença de oxigênio no catalisador mesmo após a calcinação.

A figura 69 mostra o EDS da amostra sintetizada com 1,5 de hidrogênio. O EDS foi feito com magnificação de 5007 e resolução de 123,6 eV. Observa-se que também há presença de oxigênio na estrutura do catalisador.

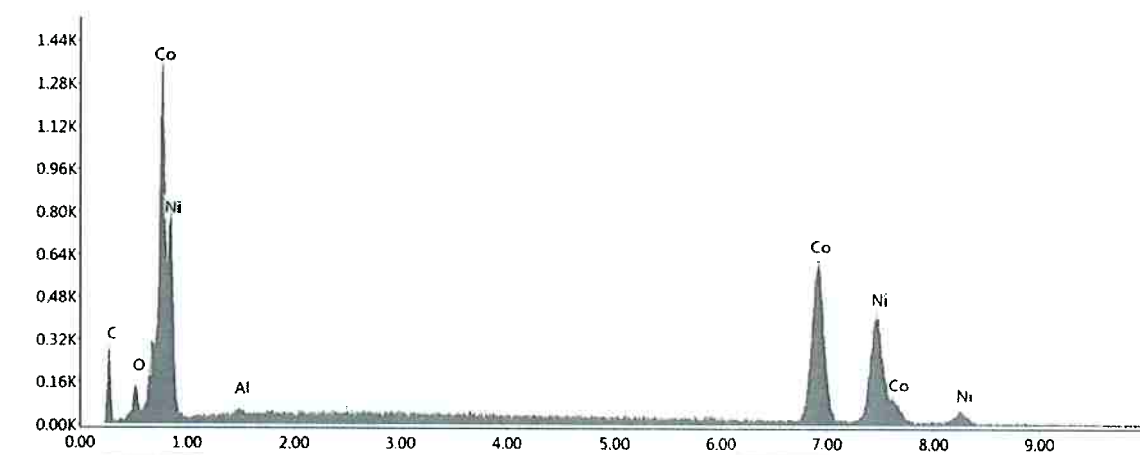


Figura 70 - EDS obtido para amostra sintetizada com 1,5 de hidrogênio e temperatura de 950°C.

A tabela 39 mostra os valores percentuais dos elementos presentes. Nela se observa que há presença de oxigênio. Entretanto, comparando-se os valores de oxigênio da amostra sintetizada com 0,5 de hidrogênio – 3,12% de oxigênio – com os valores da amostra sintetizada com 1,5 – 1,67% de oxigênio - (ambas sintetizadas na mesma temperatura), nota-se que a amostra sintetizada com 1,5 de hidrogênio apresentou menor teor de oxigênio.

Tabela 39 - Valores percentuais dos elementos químicos encontrados no EDS.

| Element | Weight % | Atomic % |
|---------|----------|----------|
| C K     | 8.83     | 31.13    |
| O K     | 1.67     | 4.41     |
| Al K    | 0.03     | 0.05     |
| Co K    | 48.68    | 34.98    |
| Ni K    | 40.79    | 29.42    |

Estes resultados sugerem que há presença de oxigênio no catalisador mesmo após a calcinação e que o teor de oxigênio é menor na amostra sintetizada com maior teor de redutor (hidrogênio).

### 5.3. MEV e Espectroscopia Raman:

#### 5.3.1. CoMn:

Nas micrografias observadas para as amostras sintetizadas com catalisador bi-metalico CoMn, observou-se a formação de NTCs nas micrografias do MEV. Os espectros Raman confirmaram as informações do MEV, pois indicaram a presença de estrutura de carbono organizada.

Somente na condição experimental 3:1:0,5 a 750°C não foi possível observar claramente a formação de NTCs. Entretanto, a espectroscopia Raman revelou a presença de estrutura de carbono organizada.

Em relação ao espectro Raman, observou-se que para 0,5 de hidrogênio, tanto na temperatura de 750°C como na temperatura de 950°C, houve a presença de nas bandas G e D, o que sugere a presença de defeitos na estrutura e uma estrutura com mais de uma camada, respectivamente.

No Ponto central (1 de hidrogênio) e nas amostras com 1,5 de hidrogênio, tanto para temperatura de 750°C quanto para a temperatura de 950°C, não se observou a presença de ombro na banda G. A banda 2D, no entanto, apresentou ombro, assim como nas outras amostras.

Isto sugere que se obteve estruturas sem defeitos para maiores teores de hidrogênio e maiores temperaturas.

### **5.3.2. CoNi:**

Nas micrografias feitas no MEV para as amostras sintetizadas com catalisador bi-metalico CoNi, não se observou a formação de NTCs. Verificou-se a presença de um filme (ou película) que recobria a superfície do catalisador.

Dado que este catalisador não formou NTCs, levantou-se a hipótese de que a formação de NTCs não teria ocorrido devido a uma possível alteração da morfologia do catalisador quando na presença de hidrogênio. As micrografias confirmaram que a morfologia do catalisador calcinado a 700°C por uma hora é diferente da morfologia do catalisador calcinado (a 700°C por uma hora) e que depois passou 25 minutos na temperatura de 950°C.

Quando se fez apenas tratamento térmico, a estrutura formada apresentava em sua superfície irregularidades que se assemelhavam a grãos poligonais, além de poros. Já a estrutura calcinada e que permaneceu a 950°C por 25 minutos formou um contínuo com superfície lisa e sem a presença das irregularidades, vistos anteriormente, e se assemelhava a estrutura de um material fundido.

A hipótese é que esta mudança na morfologia do catalisador para uma morfologia mais continua e lisa teria favorecido a formação das películas observadas.

Dado que estes metais, cobalto e níquel, apresentam pontos de fusão de 1495°C [9] e 1453°C [10], respectivamente, e que a temperatura máxima usada nos experimentos foi de 950°C, a única maneira de ter ocorrido fusão, pelo menos parcial, do catalisador seria pela redução da temperatura de fusão dos mesmos. Para explicar isto, levantou-se duas hipóteses.

A primeira, é que a presença de oxigênio no catalisador (dados do EDS feito), mesmo após a calcinação, teria formado óxidos e estes teriam funcionado como impurezas, que por sua vez, seriam responsáveis por baixar o ponto de fusão do catalisador.

A segunda, tem como base o artigo de revisão de Kumar (2010) [4] que diz que na escala nanométrica, o ponto de fusão dos metais reduz consideravelmente. Considerando-se que os catalisadores foram peneirados antes da síntese no CVD com uma peneira 325 mesh, é possível que houvesse a presença de partículas na escala nanométrica. A presença de tais partículas seria responsável pela redução do ponto de fusão dos metais e, conseqüentemente, a formação de uma estrutura continua semelhante a uma estrutura fundida. A figura 6 mostra a redução do ponto de fusão de alguns metais em função do diâmetro da partícula. Nota-se que partículas de Ni com 3 nm de diâmetro fundem em cerca de 700°C, temperatura usada na calcinação do catalisador. Já partículas com cerca de 4 nm de diâmetro fundem aproximadamente 950°C. Portanto, é possível que partículas desta ordem de grandezas tenham se fundido, originando a estrutura observada no MEV.

Em relação ao espectro Raman, observa-se que as amostras não apresentaram ombros na banda G. No entanto, todas apresentaram ombros na banda 2D.

Isto sugere que o catalisador CoNi favorece a formação de estruturas organizadas de carbono sem defeitos, uma vez que nenhuma amostra sintetizada com CoNi apresentou ombro na banda G, enquanto algumas das amostras sintetizadas com CoMn apresentaram ombros na banda G.

#### 5.4. Planejamento Fatorial:

Para a realização do planejamento fatorial, usou-se a ferramenta curve-fitting do software Igor Pro 7.0 para obter uma reta de regressão linear com os valores de temperatura, fração de hidrogênio e os efeitos. No caso, o efeito usado foi a razão ID/IG em relação ao eixo.

Outra análise feita foram os gráficos da variação do efeito em relação aos fatores individualmente e em relação aos fatores juntos. Os fatores, neste caso, são a temperatura de síntese e a fração de hidrogênio usada.

Neste caso,  $X_1$  corresponde ao hidrogênio e  $X_2$  corresponde a temperatura.

##### 5.4.1. CoMn

Para o CoMn, obteve-se a equação 8, feita por regressão linear no Igor Pro 7.0.

$$Y_{CoMn} = 3,0847 - 0,0028X_1 - 1,0845X_2 + 0,0012X_1X_2 \quad (8)$$

Outra equação foi obtida utilizando-se o método de cálculo dos coeficientes de Montgomery [7]. Deste modo, obteve-se a equação 9.

$$Y_{CoMn}^{Montgomery} = 0,687 - 0,056X_1 - 0,309X_2 + 0,121X_1X_2 \quad (9)$$

Observa-se que apesar dos valores serem diferentes os coeficientes de ambos os fatores são negativos nas equações 8 e 9. A figura 70, ilustra a variação dos fatores em relação à média geral dos resultados. Nota-se que aumentado os fatores, diminui-se o efeito (razão ID/IG).

Observa-se que a temperatura é o fator que apresenta maior variação com relação a média.

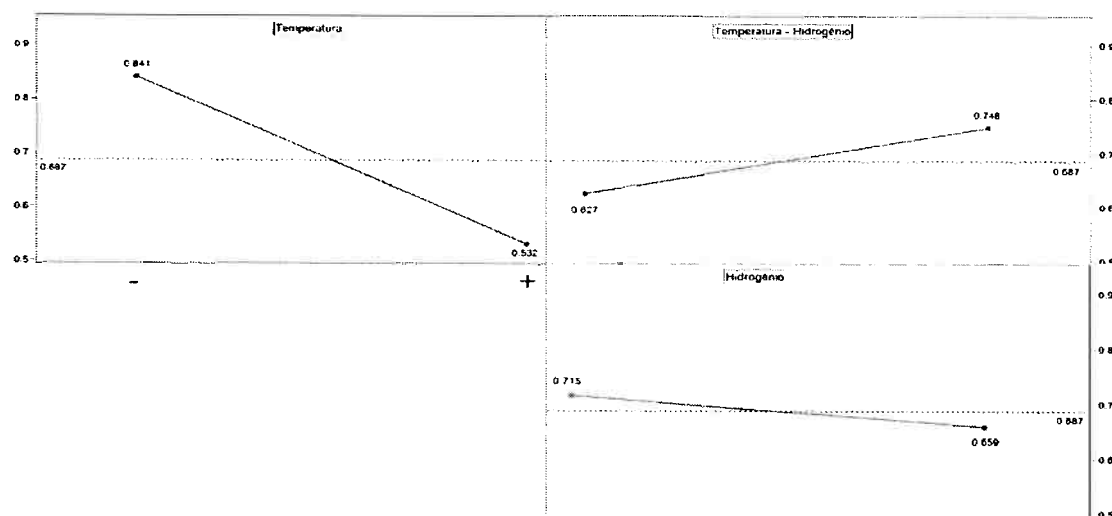


Figura 71 - Representação da variação de cada fator em relação à média geral.

Tabela 40 - Valores de ID/IG para cada condição experimental.

| CoMn   |     |    |     |              |
|--------|-----|----|-----|--------------|
| T (°C) | CH4 | N2 | H2  | ID/IG (eixo) |
| 750    | 3   | 1  | 0.5 | 0.930        |
| 950    | 3   | 1  | 0.5 | 0.500        |
| 750    | 3   | 1  | 1.5 | 0.753        |
| 950    | 3   | 1  | 1.5 | 0.565        |

Tabela 41 - Valores dos níveis de temperatura, hidrogênio e da combinação temperatura-hidrogênio para o catalisador CoMn.

|           | T      |        | H2    |       | T-H2   |        | Média geral |
|-----------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------------|
|           | -      | +      | -     | +     | -      | +      |             |
|           | 0.930  | 0.500  | 0.930 | 0.753 | 0.500  | 0.930  |             |
|           | 0.753  | 0.565  | 0.500 | 0.565 | 0.753  | 0.565  |             |
| Média     | 0.8415 | 0.5325 | 0.715 | 0.659 | 0.6265 | 0.7475 | 0.687       |
| Diferença | 0.309  |        | 0.056 |       | -0.121 |        |             |

A tabela 40 foi usada para fazer a tabela 41 que, por sua vez, foi usada para fazer o gráfico da figura 70. Nela constam os valores dos níveis de cada fator (temperatura e hidrogênio) e a combinação dos fatores. Para o nível baixo

de temperatura (750°C), por exemplo, relaciona-se os valores de ID/IG obtidos para este nível (0.930 e 0.753).

A interação temperatura-hidrogênio foi feita usando a regra de sinais da matemática. Um experimento com dois níveis negativos resulta em uma interação positiva. Um experimento com um nível negativo e outro positivo, resulta em uma interação negativa e assim sucessivamente. Deste modo obtém-se o valor das interações.

A figura 70, mostra que quanto maior o nível de hidrogênio e quanto maior o nível da temperatura a temperatura, menor o efeito, ou seja, menor o valor da razão ID/IG. Isto significa que quanto maior a fração de hidrogênio, menos defeitos a estrutura organizada de carbono apresentará. O mesmo ocorre para a temperatura; quanto maior a temperatura, menor a quantidade de defeitos na estrutura.

Por outro lado, a interação temperatura-hidrogênio apresenta efeito positivo. Isto quer dizer que a menor fração de hidrogênio combinada à menor temperatura produz a menor razão ID/IG, ou seja, produz estrutura de carbono com menor quantidade de defeitos.

A equação 8 apresentou chi quadrado  $\chi^2 = 7,396.10^{-32}$  e foram feitas 16 iterações.

#### 5.4.2. CoNi

Para o catalisador CoNi, fez-se um procedimento análogo ao feito com o CoMn. A equação 10 representa a equação obtida por regressão linear para os fatores do CoNi.

$$Y_{CoNi} = 0,9223 - 0,0009X_1 - 0,0305X_2 + 0,0002X_1X_2 \quad (10)$$

Novamente, os coeficientes dos fatores são negativos. A equação 11, cujos coeficientes foram obtidos pelo método de Montgomery, apresenta como diferença o fato de um dos coeficientes dos fatores ser positivo (coeficiente correspondente ao hidrogênio).

$$Y_{CoNi}^{Montgomery} = 0,360 + 0,165X_1 - 0,125X_2 + 0,024X_1X_2 \quad (11)$$

Na figura 71, observa-se que aumentando a temperatura se tem um menor valor da razão ID/IG. Quanto ao hidrogênio, diminuindo-se a fração de hidrogênio se tem menor valor da razão ID/IG. A interação temperatura-hidrogênio parece variar menos que os fatores individuais.

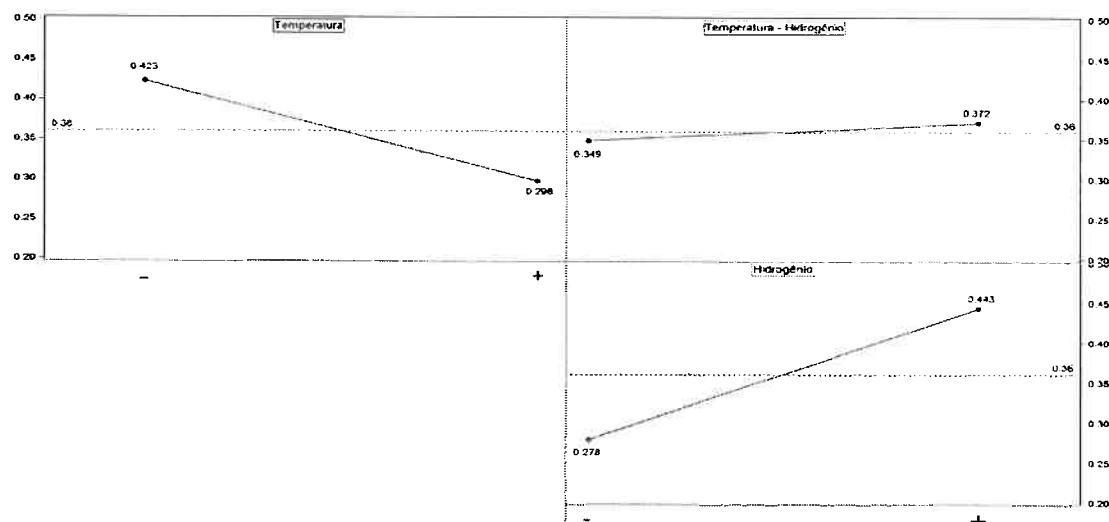


Figura 72 - Representação da variação de cada fator em relação à média geral.

Tabela 42 - Valores de ID/IG para cada condição experimental.

| CoNi   |     |    |     |              |
|--------|-----|----|-----|--------------|
| T (°C) | CH4 | N2 | H2  | ID/IG (eixo) |
| 750    | 3   | 1  | 0.5 | 0.352        |
| 950    | 3   | 1  | 0.5 | 0.204        |
| 750    | 3   | 1  | 1.5 | 0.494        |
| 950    | 3   | 1  | 1.5 | 0.392        |

Tabela 43 - Valores dos níveis de temperatura, hidrogênio e da combinação temperatura-hidrogênio para o catalisador CoNi.

|           | T     |       | H2     |       | T-H2   |       | Média geral |
|-----------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------------|
|           | -     | +     | -      | +     | -      | +     |             |
|           | 0.352 | 0.204 | 0.352  | 0.494 | 0.204  | 0.352 |             |
|           | 0.494 | 0.392 | 0.204  | 0.392 | 0.494  | 0.392 |             |
| Média     | 0.423 | 0.298 | 0.278  | 0.443 | 0.349  | 0.372 | 0.360       |
| Diferença | 0.125 |       | -0.165 |       | -0.024 |       |             |

A tabela 42 foi usada para fazer a tabela 43, de modo similar ao que foi feito como CoMn. Com os dados da tabela 43, fez-se a figura 71. Verifica-se que o maior nível de temperatura produz menor razão ID/IG. Por outro lado, quanto menor a fração de hidrogênio, menor a razão ID/IG. Em outras palavras, temperaturas mais altas favorecem a formação de estruturas organizadas de carbono com menor quantidade de defeitos. Já para o hidrogênio, quanto menor a fração deste gás, menor a quantidade de defeitos. O hidrogênio é o fator que apresenta maior variação em relação à média.

Com relação a interação temperatura-hidrogênio, nota-se que a combinação de menor fração de hidrogênio com a menor temperatura gera menor razão ID/IG, ou seja, menor a quantidade de defeitos.

Os resultados da figura 71 estão de acordo com os coeficientes da equação 11. A equação 10, apresentou 17 iterações e  $\chi^2 = 3,852.10^{-33}$ .

## 6. Conclusões

Considerando o objetivo deste trabalho, que era sintetizar NTCs com catalisador bi-metálico com método CVD, conseguiu-se obter NTCs com apenas um dos catalisadores usados, o CoMn. Para este catalisador, as micrografias revelaram a formação de estruturas de NTC.

Os espectros Raman foram importantes para avaliar as bandas D, G e 2D. Para este catalisador, notou-se que somente em temperaturas mais elevadas (acima de 750°C) que a banda G não sugeria ombros. Para temperaturas mais baixas, havia a presença de ombros.

Quanto ao planejamento fatorial, este revelou que temperaturas mais elevadas e teores maiores de hidrogênio na síntese de NTCs com CoMn favorecem uma menor razão ID/IG. Quanto a interação entre temperatura-hidrogênio, temperaturas menores e com menores teores de hidrogênio fornecem os melhores resultados de ID/IG.

Já para o catalisador CoNi, não se verificou a formação de NTCs. O que se observou nas micrografias foi uma película que se formava ao redor da superfície do catalisador. A hipótese é que esta película pode ser uma estrutura gráfica com mais de uma camada (ombros nas curvas da primeira derivada da banda 2D). Entretanto, os espectros Raman obtidos para amostras sintetizadas com

este catalisador sugeriram que a banda G não apresentava ombros em nenhuma das condições experimentais. Isto sugere que este catalisador favoreça a formação de estruturas de carbono sem defeitos.

A suposição feita para explicar a não formação de NTCS foi alteração da morfologia do catalisador em altas temperaturas e na presença de hidrogênio. A superfície do catalisador seria alterada e se tornaria mais lisa e contínua favorecendo a formação de estruturas grafíticas.

Os espectros Raman das amostras sintetizadas com CoNi, indicavam a formação de uma estrutura de carbono organizada. Esta estrutura, no entanto, não se tratava de NTC.

Em termos de planejamento fatorial, notou-se que temperaturas mais elevadas favorecem a formação de estruturas com menos defeitos (menor razão ID/IG). Quanto ao hidrogênio, por outro lado, quanto menor fração de hidrogênio gera menor quantidade de defeitos (razão ID/IG).

O balanço de massa das amostras não foi possível devido à perda de massa adicional que os catalisadores podem ter sofrido, devido ao fato de que não se tratava de catalisador puro apenas e havia presença de óxidos. O H<sub>2</sub> ajuda a reduzir o oxigênio. Isto poderia servir para justificar que em altas temperaturas e na presença de hidrogênio, há possibilidade de que haja redução de eventuais óxidos presentes na estrutura.

Outro fator que pode ter gerado perda de massa seria o arraste das partículas finas. Isto faria com que o catalisador arrastasse as partículas para fora do quartzo.

## 7. Referências

- [1]. BETHUNE, D. S.; KLANG, C. H.; VRIES, M. S. DE; et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.
- [2]. THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.
- [3]. ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.
- [4]. KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes : A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *American Scientific Publishers*, v. 10, n. 6, p. 3739–3758, 2010.
- [5]. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy.
- [6]. ABE, I. Y. Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor, 2014. 89 p. Universidade de São Paulo.
- [7]. MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 5th Editio ed. John Wiley & Sons Inc, p.170-204, 2001.
- [8]. MSPC - Informações técnicas - Tamanho de partículas (conversão de unidades) - Disponível em <<http://www.mspc.eng.br/unid/par.shtml>>, acessado em 03/12, às 2:11.
- [9]. Periodic Table: Cobalt - Disponível em <<http://www.chemicalelements.com/elements/co.html>>, em 03/12, às 2:11.
- [10]. Periodic Table: Nickel - Disponível em <<http://www.chemicalelements.com/elements/ni.html>>, acessado em 03/12, às 2:11.
- [11]. Sigma-Aldrich - Particle Size Conversion Table - Dispnível em <<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>>, acessado em 03/12, às 2:11
- [12]. NIST SEMATECH – *Engineering Statistics Hadbook – Chapter 5: Process Improvement* – Disponível em

<<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri32.htm>> Acesso em 29 mai. 2016, 00:01

[13]. LEONARDI, T. M. Síntese e caracterização de nanotubos de carbono pelo método CVD utilizando catalisador bimetálico Co/Mn, 2015. 43 p. Universidade Estadual de Campinas.