



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16596-TDI/1582

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS,
NANODIAMANTE SOBRE FIBRA DE CARBONO E
NANOTUBO DE CARBONO SOBRE FIBRA DE
CARBONO**

Leonardo Iusuti de Medeiros

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 2 de setembro de 2009

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/09.02.20.13>>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16596-TDI/1582

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS,
NANODIAMANTE SOBRE FIBRA DE CARBONO E
NANOTUBO DE CARBONO SOBRE FIBRA DE
CARBONO**

Leonardo Iusuti de Medeiros

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 2 de setembro de 2009

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/09.02.20.13>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Medeiros, Leonardo Iusuti de.

M467Ob Obtenção de nanocompósitos, nanodiamante sobre fibra de carbono e nanotubo de carbono sobre fibra de carbono / Leonardo Iusuti de Medeiros. – São José dos Campos : INPE, 2009.
109 p. ; (INPE-16596-TDI/1582)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientadora : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira.

1. Nanodiamante. 2. Fibra de carbono. 3. Nanotubo de carbono. 4. Compósito. 5. Nanoestrutura. I. Título.

CDU 621.456.4

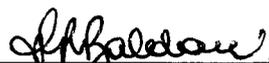
Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em**

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



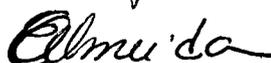
Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Erica Cristina Almeida



Convidado(a) / FAPESP / São José dos Campos - SP

Aluno (a): Leonardo Lusuti de Medeiros

São José dos Campos, 02 de setembro de 2009

*Dedico este trabalho a toda
minha família, minha mãe
Fátima, meu pai Antônio, meus
queridos irmãos: Viviam e
Fabrício, meus cunhados (a)
Heilho, Júnior, Naira, Camila e
Andressa, minha sogra Jussara
e meu sogro Nilo. E em especial
a minha esposa Nila.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais e irmãos que, mesmo com todas as dificuldades, sempre me incentivaram a continuar. Ao meu sogro e minha sogra que me apoiaram desde o início. Ao senhor Pedro Rodrigues por ter me garantido moradia em São José dos Campos. A minha esposa que sempre teve paciência em me dividir com os estudos e pelo carinho que recebo.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

À Maria do Carmo de Andrade Nono, Chen Ying An e Antonio Fernando Beloto da Pós-Graduação, pelo apoio prestado.

Ao Dr. Jerônimo Travelho dos Santos por ter me iniciado no ramo da pesquisa e ciência.

À Dra. Neidenêi Gomes Ferreira e ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela orientação e confiança a mim prestada.

A todos os amigos do grupo DIMARE, Divani, Raonei, William, Erica Cristina, Adriana, Neila, Claudia, Elilton, Glauber, Erica Freire, Fernanda, Anderson, Deiler, Laura Camila e Sandra, por todas as vezes que me prestaram ajuda e dividiram conhecimentos.

Aos Dr(a)s. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, Evaldo José Corat, Neidenêi Gomes Ferreira e Maurício Ribeiro Baldan, pela coordenação do grupo DIMARE.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A proposta desta dissertação é a obtenção de dois compósitos nanoestruturados que sejam constituídos um por nanodiamante sobre fibra de carbono e, o outro, por nanotubo de carbono sobre a fibra de carbono. Em ambos os compósitos as fibras de carbono usadas são obtidas com três diferentes índices de grafitação 1000, 1500 e 2000°C. As fibras de carbono apresentam uma grande área superficial devido a sua estrutura. Quando utilizadas como substrato para crescimento de materiais nanoestruturados, podem ter sua área superficial aumentada. Com o aumento da área superficial estes compósitos podem ser utilizados na eletroquímica, como baterias e capacitores ou como sensores eletroquímicos. Ainda, estudando este compósito podem-se avaliar as mudanças que ocorrem tanto no filme de nanodiamante quanto nas fibras de carbono, em função da variação da concentração de metano usada no ambiente de crescimento dos nanodiamantes. Também, foi possível estudar qual a influência dos índices de grafitação das fibras de carbono sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes de nanodiamante. Para os estudos sobre o compósito formado pelo nanotubo de carbono e a fibra de carbono, foi verificada as possibilidades de obtenção desse compósito e também analisada qual a influência da fibra de carbono sobre a morfologia dos nanotubos. As caracterizações utilizadas para completar o estudo são: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Difractometria de Raios-X, Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-x (XPS).

OBTAINING NANOSTRUCTURED COMPOSITES: NANODIAMONDS ON CARBON FIBER AND CARBON NANOTUBES ON CARBON FIBER

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to obtain two nanostructured composites, one consisting of a Nano-diamond on carbon fiber and the other of carbon nanotube on carbon fiber. In both composites, the carbon fibers used are obtained with three different indexes of graphitization of 1000, 1500 and 2000 ° C. The carbon fibers show a large surface area due to its structure. When used as a substrate for nanostructured materials growth, carbon fibers may present its surface area increased. With this increased surface area, this composite may be used in electrochemistry applications, such as batteries, capacitors, or as electrochemical sensors. Carbon fibers may also be studied to evaluate changes that occur not only in the nanodiamond film but also in the carbon fibers as a function of the concentration variation in the methane used in the nanodiamond growth environment. It was also possible to study the influences of the indexes of graphitization of the carbon fibers over the morphology and crystal structure of the nanodiamond film. For studies on the composite comprising of the carbon nanotube and the carbon fiber, it was verified the possibility of obtaining such composites, and it was examined what influences the carbon fiber may have over the morphology of the nanotubes. The characterization techniques used to complete the studies were: Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Scattering spectroscopy, diffraction X-ray and Photoelectron Spectroscopy X-ray (XPS).

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	O Elemento Carbono.....	31
2.2	Fibras de Carbono.....	35
2.2.1	Classificação e Tipos de Fibras de Carbono.....	36
2.2.2	Fibras de Carbono Obtidas a partir do precursor PAN.....	38
2.2.3	Mecanismo de Oxidação das Fibras de PAN.....	42
2.2.4	Carbonização das Fibras de Carbono.....	43
2.2.5	Estrutura das Fibras de Carbono.....	45
2.3	Nanodiamante.....	49
2.4	Nanotubo de Carbono.....	53
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	57
3.1	Preparação do Substrato.....	57

3.2	Obtenção dos Filmes de Nanodiamante.....	57
3.3	Obtenção dos Nanotubos de Carbono.....	59
3.4	Técnicas de Caracterização.....	61
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
3.4.2	Difratometria de Raios-x (DRX).....	63
3.4.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	63
3.4.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-x (XPS).....	64
3.4.5	Análise Quantitativa dos Resultados de XPS.....	65
4	RESULTADOS.....	69
4.1	Caracterização das Fibras de Carbono.....	69
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
4.1.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	72
4.1.3	Difração de Raios-X.....	74
4.1.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	78
4.2	Caracterização Morfológica e Estrutural dos Filmes de Nanodiamante Crescidos sobre a Fibra de Carbono (ND/FC).....	85
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
4.2.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	91
4.3	Crescimento de Nanotubos de Carbono sobre Fibra de Carbono.....	98
4.3.1	Espectroscopia Raman das amostras de NTC/FC.....	99
5	CONCLUSÃO.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp^1	31
2.2 Estruturas atômicas de monocristais de (a) diamante e (b) de grafite.....	33
2.3 Diagrama ternário de ligas de carbono amorfo hidrogenado	33
2.4 Estrutura do C ₆₀ (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado.....	35
2.5 Estrutura química do polímero poliacrilonitrila (PAN).....	38
2.6 Processos de produção de fibras de PAN. Processo a seco (A) e processo a úmido (B).....	40
2.7 Representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN.....	41
2.8 Decomposição esquemática das fibras PAN durante e etapa de carbonização.....	44
2.9 (A) Estrutura cristalina de um cristal de grafite. (B) Estrutura do carbono turbostrático.....	45
2.10 Estrutura básica das fibras de carbono.....	46
2.11 Esquema dos estágios para a conversão de fibras de carbono em fibras de grafite.....	47
2.12 Representação esquemática bidimensional proposta por Perret.....	49
2.13 Mapeamento composicional de uma mistura gasosa de Ar/CH ₄ /H ₂ , em um reator de filamento quente.....	53
2.14 Representação esquemática da construção de um SWCNT.....	54

2.15	Estruturas geométricas de SWCNTs. (a) zigue-zague (b) “ <i>armchair</i> ” e (c) “ <i>quiral</i> ”.....	55
2.16	Esquema de um MWCNTs com 4 tubos coaxiais.....	56
3.1	Foto-reator utilizado no processo de crescimento.....	58
3.2	Foto do forno tubular (Processo TOCVD).....	60
3.3	Representação do sistema para crescimento de nanotubo de carbono.....	61
3.4	Representação do equipamento de obtenção de imagens (MEV).....	62
4.1	Imagens de MEV das FC em diferentes TTT. Imagens A, B, C mostram a textura do núcleo e as imagens A1, B1 e C1 a morfologia superficial das FC. (A) e (A1) FC-1000, (B) e (B1) FC-1500 e (C) e (C1) FC-2000.....	71
4.2	Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das FC tratadas em diferentes TTT. (a) FC-1000, (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) Pó de grafite.....	73
4.3	Padrões de Difração de raios-X para as FC em diferentes TTT. (a) FC-1000 (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) grafite.....	75
4.4	Estrutura básica das fibras de carbono. A-A` é a direção da fibra; “a” é a representação de um defeito; La e Lc são dimensões da unidade estrutural básica da fibra; rt é o raio de curvatura na direção transversal à fibra.....	76
4.5	Espectro estendido de XPS das amostras de Fc com diferentes índices de grafitação, (A) Fc-1000, (B) Fc-1500 e (C) Fc-2000°C.....	79
4.6	Banda de grupos (A1) carbonosos e (A2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na Fc-1000.....	80

4.7	Banda de grupos (B1) carbonosos e (B2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na Fc-1500.....	81
4.8	Banda de grupos (C1) carbonosos e (C2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na FC-2000.....	81
4.9	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 0,25%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).....	86
4.10	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de Nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 0,5%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).....	88
4.11	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de Nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 1%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).....	90
4.12	Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 0,25%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).....	93
4.13	Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 0,5%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).....	95

4.14	Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH ₄ de 1%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).....	97
4.15	MEV das fibras de carbono após crescimento de nanotubos, FC-1000 (A e A1), FC-1500 (B e B1), FC-2000 (C e C1).....	99
4.16	Espectroscopia Raman das fibras sem nanotubo e com nanotubo respectivamente.....	100

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
4.1 Variação do d_{002} , L_c e L_a em função da TTT.....	77
4.2 Valores de energia de ligação em (eV) dos componentes dos picos de carbono do espectro XPS das FC-1000, FC-1500 e FC-2000. E a apresentação em porcentagem da quantidade relativa de cada grupo funcional.....	82
4.3 Valores de energia de ligação em (eV) dos componentes dos picos de oxigênio do espectro XPS das FC-1000, FC-1500 e FC-2000. Apresentação em porcentagem da quantidade relativa de cada grupo funcional.....	83
4.4 Composição atômica.....	84

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

CFRP	<i>Carbon Fiber Reinforced Plastic</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i>
DRX	Difratometria de Raios-X
FC	Fibra de Carbono
GPa	Giga Pascal
HF-CVD	<i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i>
HOPG	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MCD	<i>MicroCrystalline Diamond</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetros
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
MWP-CVD	<i>Micro-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NCD	<i>NanoCrystalline Diamond</i>
ND	Nanodiamante
Nm	Nanometro
NTCs	<i>Carbon Nanotubes</i>
PAN	Poliacrilonitrila
PANox	Poliacrilonitrila Oxidada
sccm	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
seg	Segundo

SWCNT	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
TOCVD	<i>Tubular Oven Chemical Vapor Deposition</i>
TTT	Temperatura de Tratamento Térmico
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
VGCF	<i>Vapour Grown Carbon Fiber</i>
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
sp ¹ , sp ² , sp ³	Hibridização do elemento Carbono
cm ⁻¹	Deslocamento Raman
μm/h	Microns por Hora
CH ₃	Radical Metila
CH ₄	Metano
H	Átomo de Hidrogênio
H ₂	Hidrogênio
C ₂ H ₂	Radical Etila
C ₂	Dímero C=C
Ar	Argônio
C	Carbono
N ₂	Nitrogênio
H ₂ O	Água
HCN	Gás Cianídrico
NH ₃	Amônia
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Å	<i>Angstrom</i>
L	Dimensão média em <i>Scherrer</i>
K'	Fator para transformar tamanho aparente em tamanho real
λ	Comprimento de onda do raio incidente
B	Largura a meia altura do plano indicado
θ	Ângulo de <i>Bragg</i>
π, σ	Ligações Orbitais do elemento Carbono

$(\text{CH}_2)_n$	Polietileno
$(\text{CH})_n$	Poliacetileno
a_1, a_2	Vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno
g	Grama
ml	Mililitro
kV	kilo-Volts
eV	elétron-Volts
n	número de átomos do elemento por cm^3
f	fluxo de raios-x
σ	Seção transversal fotoelétrica para o orbital atômico
θ	Fator de eficiência angular para o arranjo instrumental
λ	Livre caminho médio dos fotoelétrons da amostra
y	Eficiência do processo fotoelétrico
A	Área da amostra a partir dos fotoelétrons detectados
T	Eficiência da detecção para os elétrons emitidos
S	Fator de sensibilidade atômica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A proposta deste trabalho é a obtenção de dois compósitos nanoestruturados que sejam constituídos um por nanodiamante sobre fibra de carbono e o outro por nanotubo de carbono sobre a fibra de carbono. Em ambos os compósitos as fibras de carbono usadas são obtidas com três diferentes índices de grafitação 1000, 1500 e 2000 °C. As fibras de carbono apresentam uma grande área superficial devido a sua estrutura. Quando utilizadas como substrato para crescimento de materiais nanoestruturados, podem ter sua área superficial aumentada. Com o aumento da área superficial estes compósitos podem ser utilizados na eletroquímica, como baterias e capacitores ou como sensores eletroquímicos (FERREIRA et al., 2003; FERREIRA et al., 2002; CHEN et al., 2003; ALMEIDA et al., 2005; KURAMITZA et al., 2001). Ainda estudando este compósito, podem-se avaliar as mudanças que ocorrem tanto no filme de nanodiamante quanto nas fibras de carbono, em função da variação da concentração de metano usado no ambiente de crescimento dos nanodiamantes. Também, é possível estudar qual a influência dos índices de grafitação das fibras de carbono sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes de nanodiamante. Para os estudos sobre o compósito formado pelo nanotubo de carbono e a fibra de carbono, deve-se verificar as possibilidades de obter esse compósito e também analisar qual a influência da fibra de carbono sobre a morfologia dos nanotubos. A seguir será apresentada uma breve introdução sobre cada um dos temas: compósitos, nanotecnologia, fibras de carbono, nanotubos de carbono e nanodiamante.

Compósito é basicamente um material em cuja composição entram dois ou mais tipos de materiais diferentes (CALLISTER, 2002). Alguns exemplos são metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímeros e cerâmicas. Os materiais que podem compor um material compósito podem ser classificados em dois tipos: matriz e reforço. O material matriz é o que confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais

reforços são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo. Pode ainda surgir uma sinergia entre material matriz e materiais reforços que resulte, no material compósito final, em propriedades não existentes nos materiais originais.

A comunidade científica e a população em geral têm sido expostas a uma série de realizações atribuídas a uma nova área: a Nanotecnologia. Nos últimos anos, tanto no exterior quanto no Brasil, as agências de financiamento têm lançado programas visando incentivar tais pesquisas, principalmente porque os estudos mostram que através da nanomanufatura será possível obter materiais e dispositivos com excelente resistência, custo e precisão.

A nanotecnologia consiste na habilidade de manipular a matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala que corresponde a um bilionésimo do metro, com o objetivo de criar estruturas com uma organização molecular diferenciada (LEVY, F., 2000). Além disso, os fenômenos associados às dimensões em que a nanotecnologia atua são totalmente imprevisíveis e sua compreensão pode levar à concepção de materiais com características físicas, químicas, mecânicas e biológicas inéditas. A nanotecnologia já foi considerada algo fictício ou proveniente da imaginação humana, mas todos os organismos possuem partículas nanométricas de origem biológica extremamente complexa, com funções bem definidas, tais como enzimas que catalisam reações químicas, anticorpos que combatem doenças, etc.

Algumas aplicações relacionadas com a nanotecnologia (LEVY, F., 2000) podem ser divididas nos seguintes tópicos:

- Fabricação: modificação molecular (auto-organização, automontagem, auto-replicação e nucleação) permitirá a obtenção de materiais compactos e com menos matéria-prima, envolvendo materiais semicondutores, plásticos, polímeros, cerâmicas, borrachas, metais, materiais isolantes e materiais biológicos.
- Medicina: a construção de nanorobôs (macromoléculas que apresentam configurações espaciais que possibilitam movimentos parecidos com os

de um robô) capazes de se deslocar no interior do corpo humano à procura de agentes infecciosos; criação de nanodispositivos que funcionem como kits de reparo de neurônios para pessoas com mal de Parkinson ou doença de Alzheimer, etc.

- Informática: será possível fabricar computadores minúsculos, com as dimensões de um cubo de dez microns de lado, mais potentes que os supercomputadores atuais. Além disso, o custo de fabricação será extraordinariamente reduzido.
- Ecologia: desenvolvimento de nanopartículas ou nanocatalisadores capazes de remover contaminantes onde não há eficácia de outros processos químicos; uso de resinas magnéticas que têm capacidade de remover metais de um meio aquoso, o que pode ser utilizado no tratamento de efluentes; criação de biossensores para detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos que consigam detectar baixos níveis de toxinas ou proporcionar diagnósticos laboratoriais mais rápidos, etc.
- Aeroespacial: a NASA está bastante ativa no domínio da nanotecnologia, principalmente quanto à exploração e colonização do espaço. A nanotecnologia permitirá a fabricação de foguetes, de estações orbitais, etc., mais sólidas, mais confiáveis e a um custo reduzido. O desenvolvimento de armamentos inteligentes, veículos de reconhecimento aéreo e de combate em miniaturas com capacidade de coleta e processamento da informação, etc.

Deve-se também ressaltar que as fibras carbônicas ou fibras de carbono, são matérias primas que provém da pirólise de materiais carbonáceos que produzem filamentos de alta resistência mecânica usados para os mais diversos fins. Durante o século XX foram desenvolvidos diversos materiais fibrosos de carbono e grafita. Estes têm desempenhado um papel importante no crescimento do desenvolvimento tecnológico humano.

O carbono possui propriedades refratárias excepcionais, sua temperatura de vaporização chega aos 3.700 °C, e sua resistência às modificações químicas e físicas é bastante grande mesmo em altas temperaturas. As fibras carbônicas sozinhas não são apropriadas para uso, porém, ao serem combinadas com materiais matrizes, estas resultam num material com propriedades mecânicas excelentes.

Estes materiais compósitos, também designados por materiais plásticos reforçados por fibra de carbono CFRP (“*Carbon Fiber Reinforced Plastic*”) estão neste momento a assistir a uma demanda e um desenvolvimento extremamente elevados por parte da indústria aeronáutica, na fabricação de peças das asas, na indústria das bicicletas na construção de todo o tipo de peças desde quadros, guiadores, selins, rodas e até mesmo travões de disco em fibra de carbono e transmissões. Na fórmula 1 e nas “*superbikes*” a estrutura principal das máquinas é de fibra de carbono; e basicamente em todos os desportos de competição que a fibra de carbono tem dado resposta à necessidade e procura constante de materiais cada vez mais leves e mais resistentes. Normalmente para se produzir componentes à base de fibras de carbono são utilizados processos de modelagem ou moldagem. As peças que utilizam estes componentes têm servido em equipamentos de diversas tecnologias, desde a produção aeroespacial até a fabricação de calçados. A resistência das fibras de carbono à presença ou contato direto com produtos químicos corrosivos, etc, e suas estruturas moleculares têm permitido seu uso em peças móveis para a indústria automotiva. Dependendo de sua composição, os componentes podem ser utilizados em condições adversas de temperatura e pressão (DAVIM et al., 2003; FALCO, C. M., 2003; SOUTIS, C., 2005).

Juntamente com as fibras de carbono podemos relatar, os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês “*carbon nanotubes*”) são, atualmente, um dos assuntos mais intensamente estudados nas áreas de física e novos materiais. A principal razão disto é seu conjunto excepcional de propriedades intrínsecas, como as dimensões nanométricas, a grande razão de aspecto, boa condutividade elétrica e térmica e grande módulo de Young, que devem

permitir muitas aplicações de interesse (PETER et al., 2004) são estruturas cristalinas (cilíndricas) formadas por átomos de carbono (estruturas alotrópicas de carbono) com hibridização sp^2 de seus orbitais. Possui alta resistência a tensão mecânica, podendo ser usados como aditivos em compostos para melhorar suas características. Dependendo da orientação de sua rede cristalina, os nanotubos de carbono são condutores ou semi-condutores, podendo ter aplicações em circuitos micro e nano-eletrônicos. Também são muito bons condutores de calor (RAY et al., 2002; HONGGI, X., 2005).

Visando a aplicabilidade do diamante nanocristalino, vários trabalhos experimentais e teóricos têm sido feitos, objetivando compreender e analisar o mecanismo de crescimento destes filmes (HOFFMAN et al., 2006; KNOW et al., 2007; MAY et al., 2007; MAY et al., 2006). A técnica mais difundida para o crescimento de filmes de diamante é aquela em que se utiliza o substrato de silício para deposição, pelo processo de deposição química na fase gasosa - CVD. O filme de diamante, há muito estudado, iniciou-se com o processo de deposição desde a um sistema a baixa pressão a um sistema a alta pressão e temperatura, como a síntese de pó de diamante a partir da grafite, já estudada desde 1955, por Bundy et al., citado por (SPEAR; DISMUKES, 1994). O processo térmico de crescimento CVD foi caracterizado, nesta época, por uma baixa taxa de crescimento (menor que $0.01\mu\text{m/h}$), isto devido a energia necessária para ativação e decomposição do metano na superfície do diamante, associado com outros fatores experimentais, característicos do processo de crescimento de filmes por CVD.

Nesta dissertação os nanocompósitos estudados têm como principais aplicações o uso no seguimento da eletroquímica. Sendo aplicado como sensores para detecção de contaminantes, baterias de íons de lítio e supercapacitores (CONTESTABILE et al., 2001; WINTER et al. et al., 1998;)

No capítulo 2 será apresentada uma revisão geral sobre as fibras de carbono, todo o processo desde a obtenção até a grafitização. Também será abordado uma revisão dos nanodiamantes CVD (*“Chemical Vapor Deposition”*), e por último, os nanotubos de carbono. No capítulo 3 é apresentado toda a parte

experimental juntamente com as técnicas de caracterizações aplicadas nesta dissertação. O capítulo 4 mostra os resultados obtidos com o crescimento do nanodiamante sobre a fibra de carbono e as caracterizações usadas ao longo do trabalho. Também será apresentado os resultados dos crescimentos do nanotubo de carbono sobre as fibras de carbono e suas caracterizações. No capítulo 5 finalmente serão apresentada as conclusões dessa dissertação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado à revisão da literatura sobre três assuntos relevantes para esta dissertação. Em virtude disto, a fundamentação teórica foi dividida em quatro secções. Na secção 2.1 é apresentada uma revisão sobre o elemento carbono. Na secção 2.2 é relatada a produção de fibras de carbono a partir do precursor PAN, indo da estabilização oxidativa à grafitação. Finalizando esta secção é apresentada e discutida a variação estrutural das fibras de carbono em função da temperatura de tratamento térmico (TTT). O nanodiamante suas características e sua diferença em relação ao diamante microcristalino, na seção 2.3. Já na seção 2.4 será abordado o nanotubo de carbono, como ocorre sua formação.

2.1 – O elemento carbono

O carbono é um elemento que pode assumir uma variedade de formas alotrópicas. Essa grande diversidade de estruturas de carbono pode se formar, devido às três hibridizações em que ele pode se configurar: sp^3 , sp^2 e sp^1 , como ilustrado na Figura 2.1.

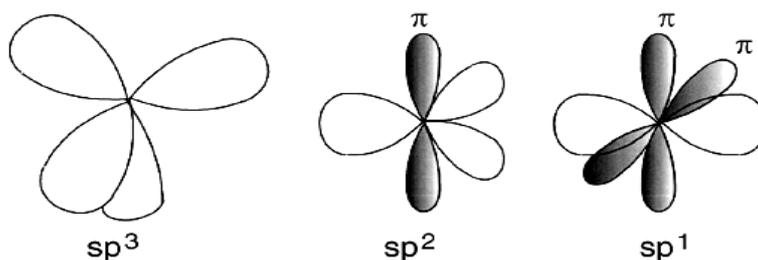


Figura 2.1 – Orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp^1 .

Fonte: Adaptada de Robertson (2002).

Na configuração sp^3 , como em um diamante, os quatro elétrons de valência do átomo formam um orbital sp^3 tetraedricamente direcionados, o que gera uma forte ligação σ com o átomo adjacente.

Na configuração sp^2 , como na grafite, três dos quatro elétrons de valência entram em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ em um plano. O quarto elétron do átomo sp^2 forma um orbital p_z , normal ao plano da ligação σ . Este orbital p_z forma uma fraca ligação π , com um ou mais átomos vizinhos.

Na configuração sp^1 , dois dos quatro elétrons de valência ficam em orbitais σ , cada um formando uma ligação σ direcionada ao longo do eixo x , e os outros dois elétrons entram em orbitais π nas direções y e z .

As propriedades físicas notáveis do diamante derivam de suas fortes ligações direcionais. O diamante possui um largo “*gap*” (5.5 eV), a mais alta condutividade térmica à temperatura ambiente, o menor coeficiente de expansão térmica, a mais alta velocidade de elétrons e buracos de todos os semicondutores. A grafite possui uma forte ligação no interior de cada camada (ligação σ) e ligações fracas entre as camadas (ligações de Van Der Waals). Um plano de grafite é um semicondutor de “*gap*” zero, mas tridimensionalmente é um metal anisotrópico.

A Figura 2.2 ilustra a estrutura cristalina de monocristais de diamante e de grafite.

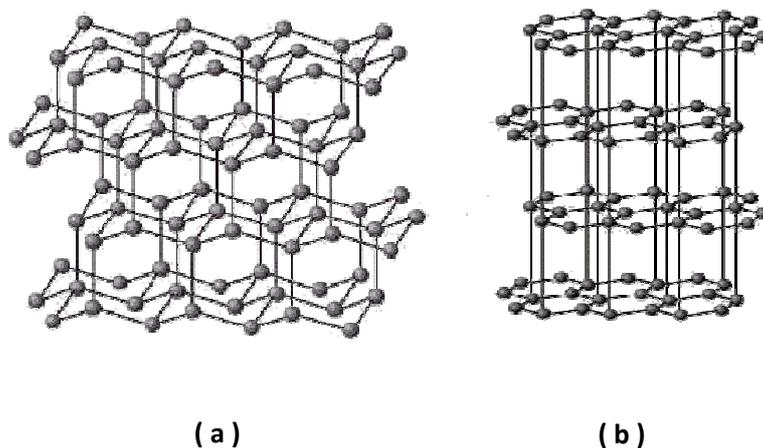


Figura 2.2 – Estruturas atômicas de monocristais de (a) diamante e (b) de grafite.

Outro material, à base de carbono amorfo, com propriedades semelhantes às do diamante, também é bem conhecido: o “*Diamond-Like Carbon*” (DLC). Os DLCs não consistem apenas de carbono amorfo (a-C), mas também de ligas hidrogenadas, a-C:H. Um diagrama de fase ternário da ligas de carbono amorfo hidrogenadas é mostrado na Figura 2.3.

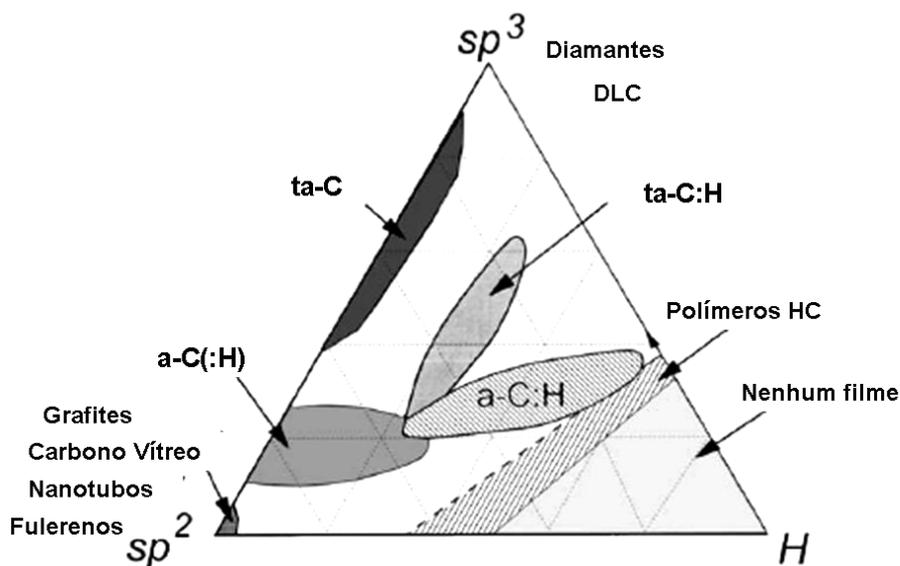


Figura 2.3 – Diagrama ternário de ligas de carbono amorfo hidrogenado.
 Fonte: Adptada de Robertson (2002).

Há muitas variedades de carbonos amorfos com estrutura gráfica desordenada, tais como fuligem, carvão, carbono amorfo evaporado, formado por ligações sp^2 e por ligações com hidrogênio. Em particular, carbonos vítreos e fibras de carbono com diâmetros micrométricos são materiais basicamente formados por ligações sp^2 , mas geralmente possui defeitos no empilhamento das camadas gráficas, o que é conhecido por estrutura turbostrática.

Como podem ser observados na Figura 2.3, os carbonos amorfos com estrutura gráfica estão localizados no extremo à esquerda do triângulo e possuem grande quantidade de ligações sp^2 , enquanto os DLCs estão localizados acima, no extremo superior do triângulo. As ligas amorfas deste diagrama são resultantes de carbonos que fazem ligações sp^2 e sp^3 , com ou sem hidrogênio. Quanto maior a proporção de ligações sp^3 o material possuir, mais propriedades semelhantes às do diamante terá (carbono amorfo tetraédrico, ta-C), assim como será mais gráfico quanto maior a proporção de ligações sp^2 (a-C). Quanto mais hidrogênio for adicionado à estrutura, o DLC terá propriedades mais parecidas com as de um polímero. Dois polímeros, o polietileno $(CH_2)_n$ e o poliacetileno $(CH)_n$, definem os limites à direita do triângulo.

Recentemente duas estruturas gráficas têm despertado a atenção de cientistas por todo o mundo: os fulerenos e os CNTs. A estrutura mais estável dos fulerenos é o C_{60} , a qual é formada a partir de um icosaedro truncando os 20 vértices, resultando assim, 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, os átomos de carbono ocupam os 60 vértices (Figura 2.4). Os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples e os átomos ligados entre dois hexágonos têm ligação dupla.

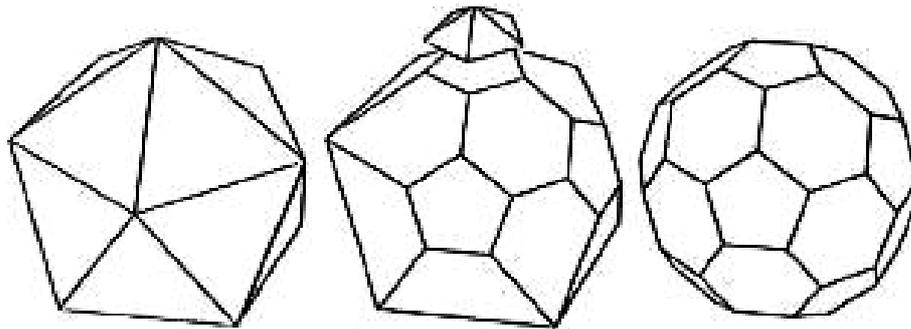


Figura 2.4 – Estrutura do C₆₀ (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado.

Fonte: Adaptada de Kroto et al. (1985).

Os CNTs são estruturas filamentosas com diâmetro nanométrico, e podem ser pensados como folhas de grafite enroladas em forma cilíndrica. A seguir há uma descrição mais detalhada sobre esta forma alotrópica de carbono, desde que este é o alvo deste trabalho.

2.2 – Fibras de carbono

As fibras de carbono são materiais com elevada resistência mecânica e peso muito baixa. Essas podem ser descritas como fibras que contêm pelo menos 90% de carbono, obtido pela carbonização controlada de precursores apropriados. O primeiro registro do uso de fibras de carbono produzidas a partir do algodão deve-se a uma patente de Thomas Edison em 1878, que tinha como finalidade a obtenção de filamentos para lâmpadas elétricas incandescentes. Após 1910, essas fibras foram substituídas por filamentos de tungstênio, e somente na década de 50 esse material voltou a ter importância tecnológica, com o início de sua utilização em motores de propulsão a jato. Na década de 50 foram produzidos materiais à base de fibras de carbono que apresentavam um ganho de 30 vezes no valor da resistência à tração específica e de 17 vezes no valor do módulo à tração específica, em relação aos materiais produzidos a partir de metais, como o aço, alumínio ou titânio,

possibilitando assim melhor desempenho nas propriedades mecânicas e diminuição do peso, essenciais na indústria aeronáutica (RADOVANOVIC, 2000). Os termos carbono e grafite, usados muitas vezes indistintamente quando referidos a fibras, são na realidade materiais com características físicas, químicas e mecânicas sensivelmente diferenciadas. As fibras de carbono apresentam de 90 a 95% de carbono elementar em sua composição, e são obtidas pela carbonização de precursores numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000°C. O termo fibras de grafite é usado para fibras com mais de 99% de C, sendo produzidas pela carbonização a temperaturas finais entre 1800 e 3000°C (PEEBLES, 1995). Além da temperatura final de carbonização da fibra de carbono, outros fatores também influenciam nas suas propriedades, como: etapas de oxidação antes da carbonização a diferentes temperaturas e atmosferas, natureza da fibra orgânica precursora utilizada (poliacrilonitrila, rayon, piches, etc), e tensionamento da fibra na etapa de oxidação ou carbonização (EDIE, 1998). Este último item é um dos meios utilizados para orientar os planos basais da estrutura da grafite na direção axial da fibra, o que lhe assegura uma maior resistência mecânica ao longo deste (CHAND, 2000). Nos últimos anos, os Estados Unidos da América consomem 60% de toda a produção mundial de fibras de carbono, e o Japão possui 50% da produção mundial. A capacidade de produção mundial de fibras de carbono a partir do precursor piche é quase totalmente feita pelo Japão (PIERSON, 1993).

2.2.1 Classificação e Tipos de Fibras de Carbono

As fibras de carbono são classificadas em três categorias, listadas a seguir (HEDGE,2004):

1) Baseadas a partir das propriedades mecânicas (módulo à tração e resistência à tração)

- Fibras de ultra alto módulo (módulo > 450 GPa)
- Fibras de alto módulo (módulo entre 350-450 GPa)

- Fibras de módulo intermediário (módulo entre 200-350 GPa)
- Fibras de baixo módulo e alta resistência à tração (módulo < 100 GPa, e resistência a tração > 3,0 GPa)
- Fibras de super alta resistência à tração (resistência a tração > 4,5 GPa)

2) Baseado no tipo de precursor

- Fibras de carbono a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN)
- Fibras de carbono a partir do precursor piche
- Fibras de carbono a partir do precursor piche mesofásico
- Fibras de carbono a partir do precursor piche isotrópico
- Fibras de carbono a partir do precursor rayon
- Fibras de carbono crescidas a partir da fase gasosa – VGCF (*“vapour grown carbon fiber”*)

Os precursores *“rayon”* e o piche isotrópico são usados para a produção de fibras de carbono de baixo módulo. Por outro lado, as fibras de carbono obtidas a partir destes precursores podem apresentar melhores propriedades mecânicas, se tensionadas (estiradas) a altas temperaturas. No entanto, este processo é economicamente inviável.

Fibras de alto módulo são obtidas a partir do precursor PAN ou do piche mesofásico (piche líquido cristalino).

3) Baseado na TTT (Temperatura de Tratamento Térmico)

- Tipo I, fibras de carbono com alta TTT, geralmente acima de 2000 °C e pode ser associadas às fibras de alto módulo.
- Tipo II, fibras de carbono com TTT intermediário, temperaturas ao redor de 1500 °C e, normalmente, apresenta alta resistência a tração.

- Tipo III, fibras de carbono com baixa TTT, a temperatura não é maior do que 1000 °C. Essas normalmente apresentam baixo módulo e baixa resistência à tração.

Aliado às características mecânicas das fibras de carbono está o seu baixo coeficiente de expansão térmica, o que faz com que materiais produzidos a partir destas fibras sejam muito utilizados em situações onde ocorrem variações bruscas de temperatura. Além disto, as fibras de carbono constituem-se no único material que mantém altos valores de resistência à tensão a temperaturas acima de 1700 °C.

2.2.2 Fibras de Carbono Obtidas a Partir do Precursor PAN

Nesta dissertação, as fibras de carbono utilizadas foram obtidas a partir do precursor PAN. Portanto, somente a produção desse tipo de fibra de carbono será discutida.

O precursor PAN é o mais utilizado para a obtenção de fibras de carbono (DONNET e BANSAL, 1990). A PAN é um polímero atático (polímeros regulares cujas moléculas possuem distribuição aleatória de possíveis unidades configuracionais básicas, em proporção igual), linear que contém grupos nitrila altamente polares pendurados na estrutura principal de carbonos, conforme mostra a Figura 2.5.

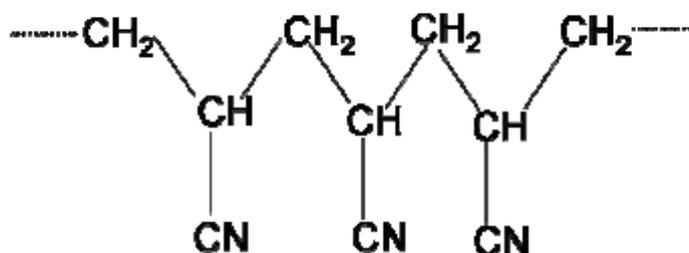


Figura 2.5 – Estrutura química do polímero poliacrilonitrila (PAN).

Fonte: Adaptada de Donnet (1990).

A característica altamente polar dos grupos nitrila causa uma forte interação dipolo dipolo que age no entrelaçamento das fibras, permitindo que o polímero seja solúvel somente em solventes altamente ionizáveis, aumentando o seu ponto de fusão (SIVY, 1981 a e b).

A Figura 2.6 mostra dois processos para a obtenção das fibras PAN (MANSSON, 1995). No processo a seco (Figura 2.6 A), o precursor é fundido e pressionado através de uma fieira (chapa de metal com orifícios, pelos quais passa qualquer tipo de material maleável, que vai se estirando em fios), que contém um determinado número de pequenos capilares. Ao deixar a fieira, o polímero resfria e se solidifica na forma de fibras.

No processo de fiação a úmido, (Figura 2.6 B), uma solução concentrada do polímero, é diluída em um solvente apropriado, que forma uma solução com viscosidade adequada ao processo de fiação. Essa solução é pressionada através de uma fieira em um banho de coagulação. O coeficiente de miscibilidade do solvente no banho de coagulação é alto, mas não altera as propriedades da solução de coagulação. Assim, quando a solução do polímero emerge dos capilares o polímero precipita na forma de fibras. Cada um destes processos a seco e a úmido vai gerar fibras PAN com morfologias diferentes.

O processo de fiação a úmido origina fibras com seção transversal circular ou com formato bilobial, o número de furos na fieira define o “*tex*” (massa, em gramas, de um fio por 1.000 metros de comprimento) do cabo a ser obtido. O processo de fiação a seco, por sua vez, origina fibras com seção transversal com formato de feijão.

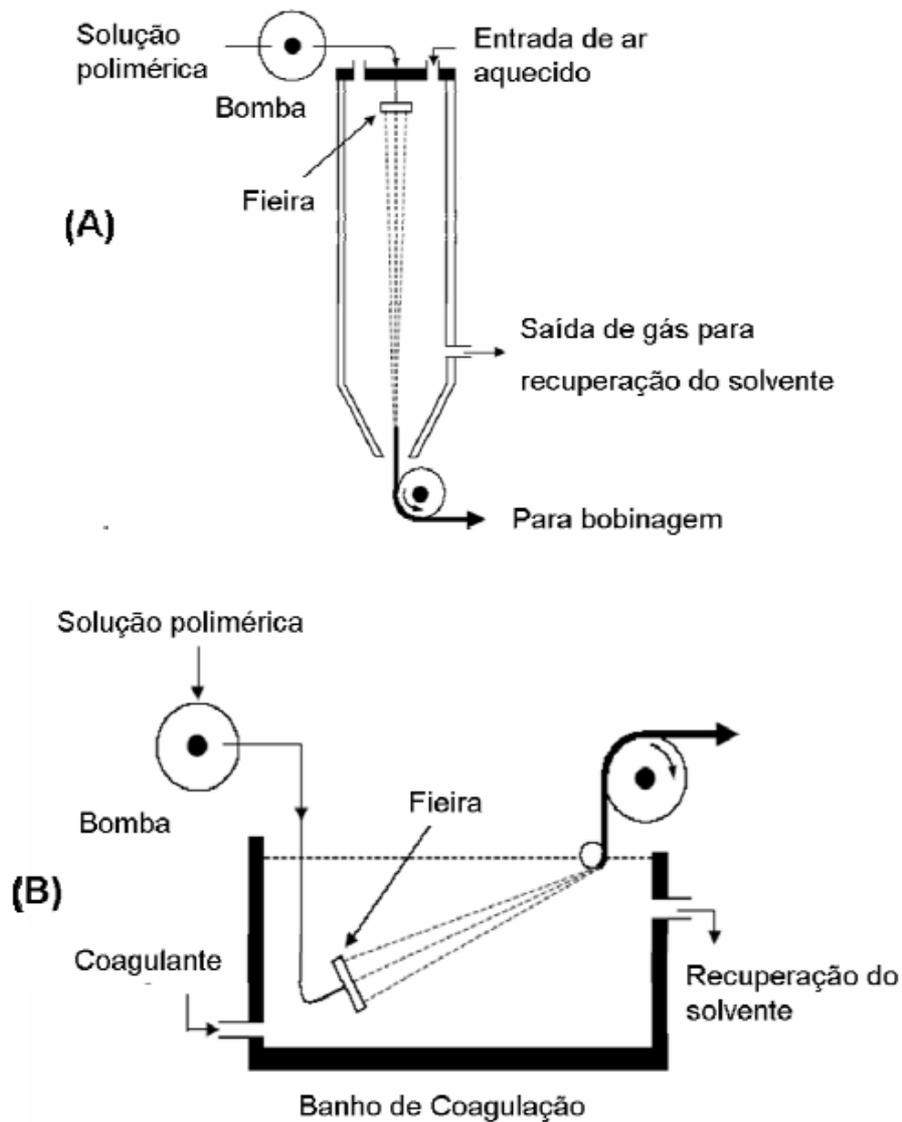


Figura 2.6 – Processos de produção de fibras de PAN. Processo a seco (A) e processo a úmido (B).

Fonte: Mansson, (1995).

Uma representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN é mostrada na Figura 2.7. Há três estágios sucessivos que ocorrem na conversão do precursor PAN em fibras de carbono. O processo tem início com a estabilização oxidativa do precursor PAN, que é estirado em temperaturas que variam de 90 à 190 °C e simultaneamente oxidado na faixa de temperaturas entre 180 e 300°C. Este tratamento converte a fibra PAN

termoplástica em uma cadeia termorrígida cíclica com a incorporação de oxigênio à estrutura da fibra. Esse tipo de fibra é conhecida como PANox e pode resistir a tratamentos térmicos em temperaturas na faixa entre 800-1700 °C, em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio).

Esse processo é conhecido como carbonização. Nessa etapa, outros elementos como, por exemplo, cianeto de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, etc., são removidos como voláteis, resultando em um rendimento de 50% da massa original do polímero PAN. O controle do processo de carbonização é fundamental nas propriedades das fibras de carbono. O último estágio é a grafitação onde as fibras são tratadas em temperaturas entre 1500-3000 °C e resultam em fibras com alto módulo (Tipo I).

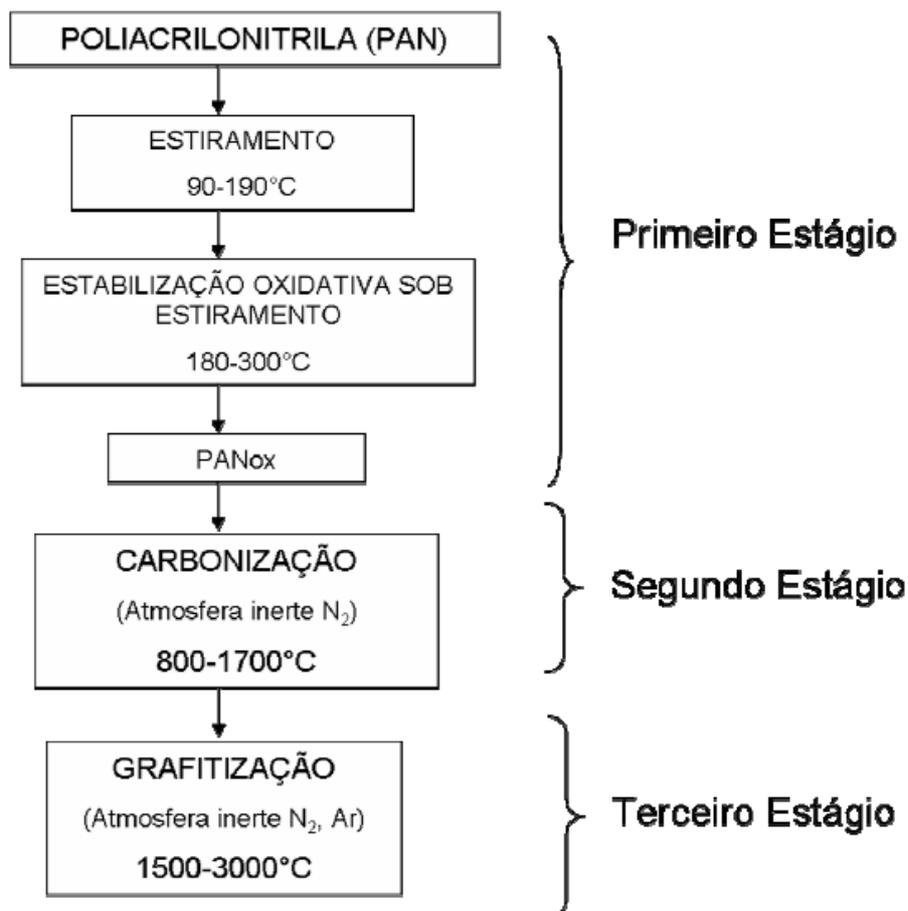


Figura 2.7 – Representação esquemática da preparação das fibras de carbono a partir do precursor PAN.

2.2.3 Mecanismo de Oxidação das Fibras de PAN

A estabilização oxidativa é a etapa mais importante na obtenção das fibras de carbono. Uma estabilização inadequada torna a parte central da fibra oca durante a etapa de carbonização, devido à oxidação incompleta (PEEBLES, 1995). Por isso, é importante a investigação das condições ideais para a estabilização oxidativa das fibras de carbono como, taxa de aquecimento, tempo e temperatura final de tratamento térmico.

A estabilização oxidativa usualmente é realizada na presença de agentes oxidantes e oxigênio para diminuir o tempo de estabilização. A estabilização realizada em atmosfera ambiente leva muitas horas. Alguns parâmetros determinam as melhores condições para a estabilização oxidativa. A quantidade de oxigênio necessária para a estabilização da fibra é um dos parâmetros principais. As fibras de PAN começam a estabilizar quando a quantidade de oxigênio existente no ambiente de tratamento térmico está entre 8 e 12% (DONNET e BANSAL, 1990). Uma quantidade maior do que 12% resulta em deteriorização da qualidade da fibra, ao mesmo tempo uma quantidade de oxigênio menor do que 8% ocorre uma perda do rendimento das fibras de carbono, devido ao excesso de perda de massa durante a carbonização.

Um outro fator é a taxa de aquecimento. Em temperaturas baixas, as reações de estabilização são muito lentas e precisam de um longo período de tempo para que ocorra a estabilização. Agora, em altas temperaturas a evolução de calor é muito maior e a fibra poderá fundir-se. É preciso um compromisso entre a taxa de aquecimento e a temperatura final de tratamento. Uma temperatura final de 270 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min são as condições mais adequadas para a estabilização oxidativa das fibras de PAN (DONNET e BANSAL, 1990).

2.2.4 Carbonização das Fibras de Carbono

Nesta etapa, a fibra oxidada passa por um processo de carbonização em atmosfera inerte e elementos não carbônicos são removidos como voláteis (por exemplo, H₂O, HCN, NH₃, CO, CO₂, N₂, etc) obtendo-se um rendimento de 50% da massa original do precursor PAN (BAILEY et al., 1973). A taxa de aquecimento no estágio inicial do processo de carbonização é geralmente baixa (uns poucos °C/min) para remover os elementos não carbônicos sem prejudicar a fibra. Durante os estágios iniciais de carbonização, na temperatura entre 400-500 °C, as estruturas ciclizadas sofrem dehidrogenação e comunicam-se na direção lateral, produzindo uma estrutura tipo grafite. Essa estrutura consiste de três hexágonos heterocíclicos com átomos de nitrogênio, como ilustra a Figura 2.8 (DONNET; BANSAL, 1990).

As fibras de carbono obtidas após o processo de carbonização possuem estrutura similar à grafite com pouquíssimas impurezas não carbônicas. Temperatura de carbonização acima de 2500 °C não causa uma diminuição apreciável do peso das fibras, mas melhora o ordenamento e orientação dos cristalitos na direção axial das fibras. Isto resulta em melhores propriedades mecânicas das fibras de carbono (PEEBLES, 1995).

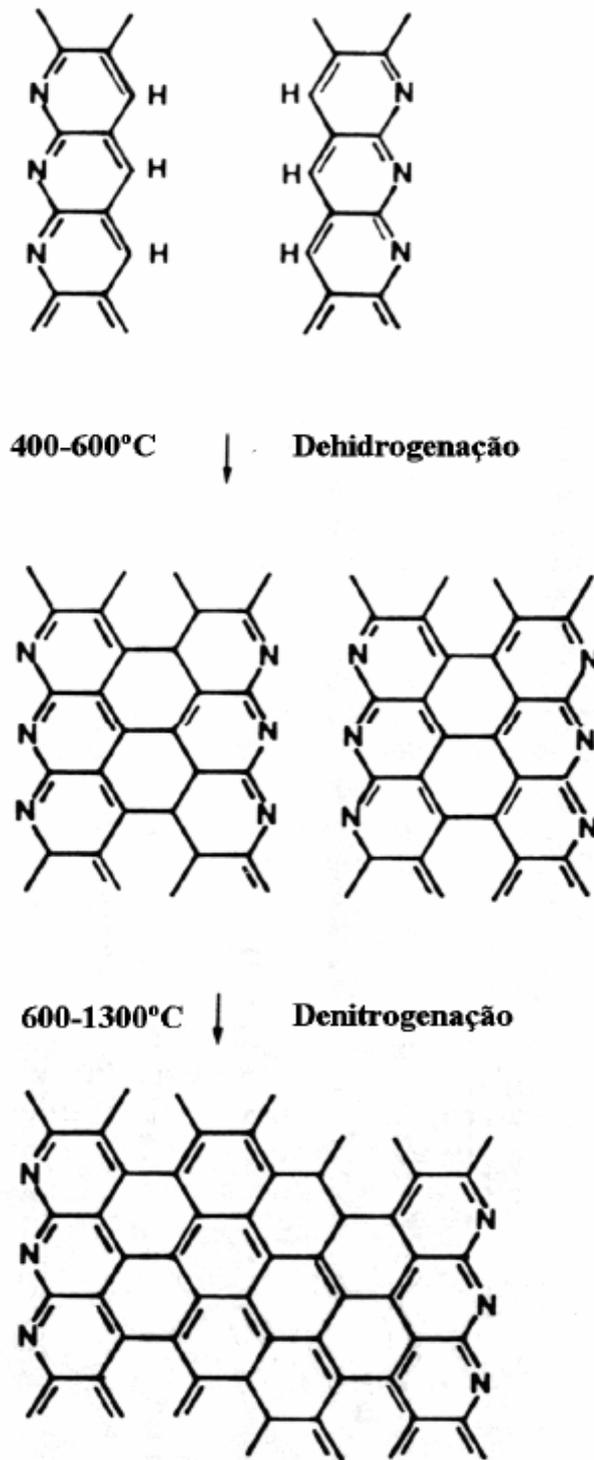


Figura 2.8 – Decomposição esquemática das fibras PAN durante a etapa de carbonização.

Fonte: Donnet, (1990).

2.2.5 Estrutura das Fibras de Carbono

Como mencionado, a estrutura das fibras de carbono tratadas em alta (TTT) é semelhante à grafite, mas o volume interno é na forma turbostrática, como ilustra a Figura 2.9. Na orientação turbostrática ou desordem turbostrática, as camadas gráficas são empilhadas com um desajuste e má-orientação angular de um empilhamento para o outro. A desordem pode ser identificada pelo aumento médio do espaçamento planar comparado com a grafite (HOFFMAN et al., 1996).

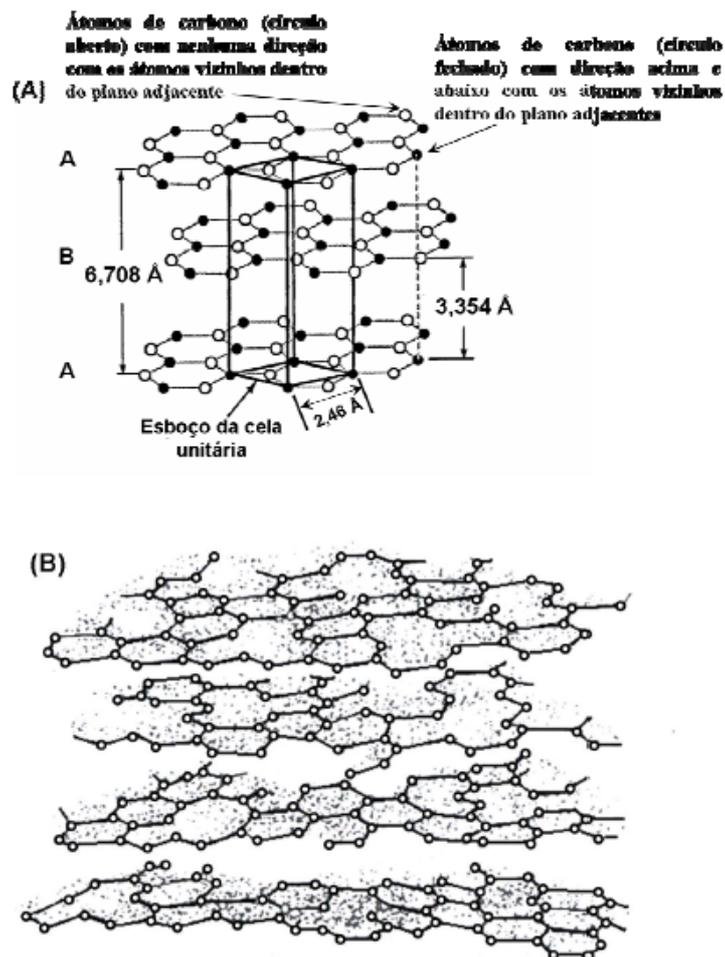


Figura 2.9 – (A) Estrutura cristalina de um cristal de grafite. (B) Estrutura do carbono turbostrático. Essas duas estruturas não estão desenhadas na mesma escala. A distância entre os planos lamelares no carbono turbostrático é maior do que na grafite.

Fonte: Adaptada de Hoffman, (1996).

(GUIGON et al., 1984) propõem que a estrutura básica das fibras de carbono consiste de um empilhamento das camadas turbostráticas com as dimensões mostradas na Figura 2.9.

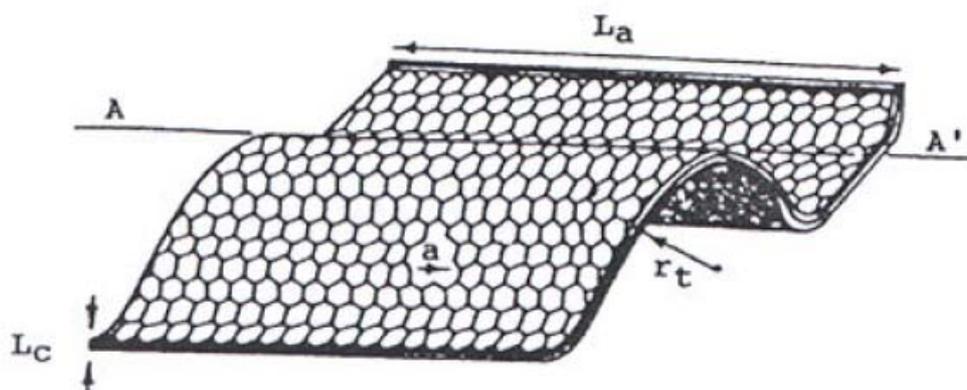


Figura 2.10 – Estrutura básica das fibras de carbono. A-A': direção da fibra; a: defeito; La, Lc¹: dimensões da unidade estrutural básica; rt: raio de curvatura na direção transversal das fibras.

Fonte: Adaptada de Guigon, (1984).

A estrutura básica passa por alguns estágios durante a conversão das fibras estabilizadas em fibras de grafite, como ilustra a Figura 2.11 (OBERLIN et al., 1984). Em baixas temperaturas, por exemplo, após a estabilização (estágio 1), as estruturas básicas são isoladas. Em temperaturas onde os heteroátomos começam a ser eliminados, as colunas orientadas do material são formadas; com a criação de poros, devido à eliminação de heteroátomos e ao aumento da densificação (estágio 2). Algumas microestruturas são formadas como colunas em uma estrutura mais coerente.

¹ As dimensões La e Lc são baseadas na fórmula de Scherrer: $L = K \lambda / B \cos \theta$; onde K = fator em que o tamanho aparente pode ser multiplicado para obter o tamanho real, λ = comprimento de onda do raio incidente, θ = ângulo de Bragg; B = largura a meia altura do plano indicado, Lc = dimensão baseada no plano 002 e La = dimensão baseada no plano 001.

Neste caso, o empilhamento está relacionado ao comprimento axial da fibra de carbono, enquanto que as várias colunas colocadas lado a lado determinam a espessura da fibra ou a sua seção transversal. Em temperaturas em torno de 1500 e 2000 °C, camadas desordenadas de carbono turbostrático se tornam evidentes (estágio 3). Finalmente, em temperaturas extremas (acima de 2000 °C) são formadas as camadas planares de grafite (estágio 4).

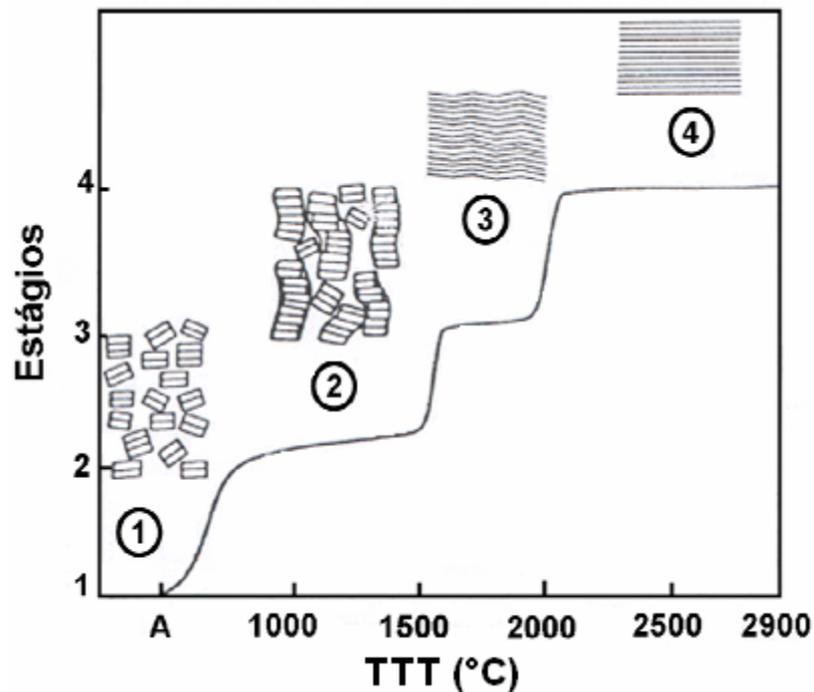


Figura 2.11 – Esquema dos estágios para a conversão de fibras de carbono em fibras de grafite. É mostrado o esboço das estruturas em cada um destes estágios. No ponto A, material sem tratamento térmico.

Estágio 1. Formação das estruturas básicas .

Estágio 2. Formação das colunas orientadas.

Estágio 3. Formação das camadas desordenadas de carbono turbostrático

Estágio 4. Formação das camadas planares de grafite

Fonte: Adaptada de Oberlin, (1984).

Outros modelos propostos para a estrutura das fibras de carbono são dadas por (PERRET et al., 1970) (esquema bidimensional) e por (DIEFENDORF et al., 1975) (esquema tridimensional). Nesse modelo, mostrados esquematicamente na Figura 2.12, as fibras são formadas por diversos conjuntos de fitas, sendo que essas possuem aproximadamente 6 nm de espessura e alguns milhares de nanômetros de comprimento. Várias dessas fitas são ordenadas paralelamente formando vários conjuntos de fitas denominados de microfibras, as quais se estendem em direção ao eixo axial da fibra de carbono. As superfícies axiais destas microfibras são formadas por diversos planos basais de grafite (CARVALHO et al., 1999). No esquema mostrado na Figura 2.12 podem ser observadas também lacunas entre as microfibras com dimensões de 20 a 30 nm de comprimento e 1 a 2 nm de largura. Estas falhas aparecem durante a formação da fibra de carbono, devido às dobras das microfibras e imperfeições de empacotamento. Outros trabalhos têm demonstrado que diferentes tipos de lacunas nas fibras de carbono podem aparecer devido à volatilização dos elementos não carbônicos durante a etapa de carbonização (EDMONDS et al., 1985). Neste caso, estas falhas estruturais possuem dimensões muito maiores que aquelas descritas anteriormente, podendo alcançar comprimentos da ordem de 5 a 10 μm . O resultado deste modelo estrutural revela que as fibras de carbono possuem uma baixa porosidade ao longo do eixo axial; entretanto, ao longo da seção transversal a porosidade é bastante elevada.

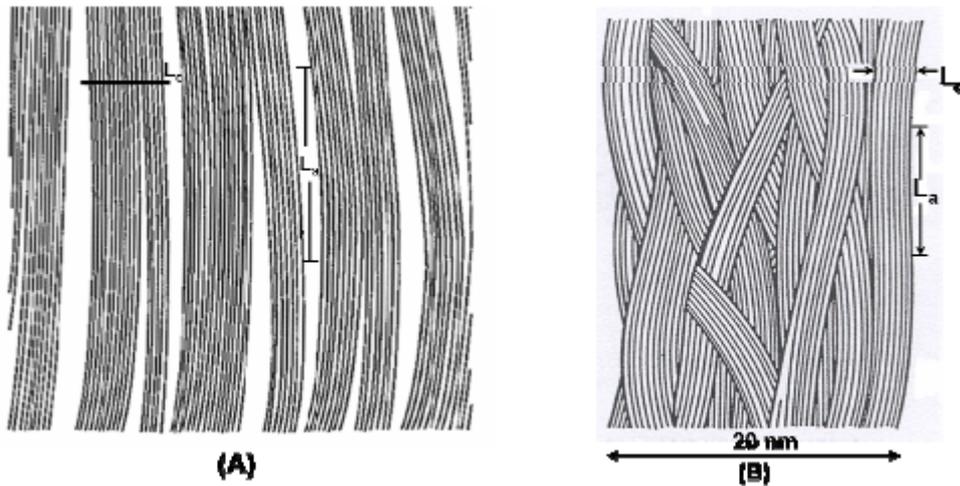


Figura 2.12 – Representação esquemática bidimensional proposta por Perret (A) e diagrama esquemático tridimensional de Diefendorf (B) da estrutura das fibras de carbono. La: porção relativamente reta dos planos ao longo do comprimento do retículo, Lc: altura do comprimento dos planos gráfiticos.

Fonte: Adaptada de Perret, (1970) e Diefendorf, (1975).

2.3 – Nanodiamante

Visando a aplicabilidade do diamante nanocristalino, vários trabalhos experimentais e teóricos têm sido feitos, objetivando compreender e analisar o mecanismo de crescimento destes filmes. A técnica mais difundida para o crescimento de filmes de diamante é aquela em que se utiliza o substrato de silício para deposição, pelo processo de deposição química na fase gasosa – CVD.

Em um sistema HF-CVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) o filamento de tungstênio desempenha um papel muito importante na dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, e neste processo de dissociação envolve a adsorção do hidrogênio molecular na superfície do tungstênio seguida pela evaporação do hidrogênio atômico de volta à fase

gasosa. Para o processo de crescimento em um reator do tipo HFCVD, é necessário o uso de filamentos que são usados como meio de ativação para as reações químicas desejadas. Nesse trabalho serão utilizados filamentos de tungstênio com diâmetro de aproximadamente 125 μm , e deve ser observado que o tungstênio em contato com o metano sofre uma carbonização, tornando-se um carbeto de tungstênio. Este processo afeta a estrutura e a microestrutura do filamento e influencia no processo de nucleação dos filmes de diamante.

A forma como cada um dos parâmetros de crescimento (temperatura, pressão, precursores de carbono utilizado, e tipo de reator) afeta no processo de deposição, tem sido estudada nos últimos anos, considerando que o processo de crescimento sempre consiste na formação, em condições de não equilíbrio termodinâmico, de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos, como o radical metila (CH_3) ou etila (C_2H_2), dentro de um reator (GRUEN, 1999; MAY et al., 2006).

O autor Gruen (1999) que realiza suas pesquisas em reatores de microondas estudou o mecanismo de formação de nanodiamante, realizou um estudo que permitiu avaliar além das propriedades mecânica e eletrônica, estudar o mecanismo de crescimento de nanodiamante por meio da discussão do papel da espécie C_2 . Estudos típicos de materiais de nanodiamante são feitos a partir da adição do argônio a mistura gasosa, verificando-se o surgimento da predominância do C_2 , uma espécie química altamente reativa resultante da sublimação do grafite e que passa a ser considerada como o possível precursor para a formação dos filmes de nanodiamantes.

As discussões feitas por May et al. (2006) se baseia no fato de que o nanodiamante pode ser crescido em uma atmosfera sem argônio ou mesmo em uma atmosfera pobre em argônio, conforme já proposto por (RABEAU et al. 2004), que traz dados experimentais mostrando que o nanodiamante pode ser crescido em uma atmosfera com baixo teor de C_2 . O efeito da alta concentração de átomos de hidrogênio próximo da superfície de crescimento deve ser considerado, pois ocorre balanço entre a concentração de CH_3 e C_2 perto da superfície, o que determina a morfologia de crescimento e assim as

propriedades resultantes do filme, uma vez que o hidrogênio atômico (H) é responsável por várias etapas durante o processo de crescimento dos filmes:

- Os átomos de H atacam a superfície grafitica, ligações do tipo sp^2 muito mais rápido que as ligações do tipo sp^3 ;
- Os átomos de H ajudam nas terminações de ligações na superfície de diamante, estabilizando assim a superfície enquanto o crescimento ocorre;
- Os átomos de H reagem com grandes fragmentos de hidrocarboneto na fase gasosa, dividindo-os em pequenas frações prevenindo assim a formação de polímeros;
- E, os átomos de H criam radicais livres na superfície pela reação de abstração de H, removendo alguns dos hidrogênios terminais, tendo como espécie principal no crescimento o radical CH_3 , o qual cria um passo sucessivo na abstração de hidrogênio por átomos de Hidrogênio, levando a deposição sucessiva de diamante MCD "*MicroCrystalline Diamond*" e NCD "*NanoCrystalline Diamond*" NCD, que nesse trabalho iremos chamar de ND (Nanodiamante).

Ainda, May et al. (2006) fizeram um estudo detalhado para condições específicas de crescimento para um sistema utilizando HF-CVD, onde discute os principais efeitos de cada um dos reatores HF-CVD e MWP-CVD ("*Micro-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition*") para ativação dos gases durante os processos de crescimento. Eles mostraram que o mapeamento da composição gasosa no reator de filamento quente é similar as condições observadas para MWP-CVD, concluindo que a química da fase gasosa que acompanha a transição de microcristalino para nanocristalino pode ser similar em ambos os reatores. A Figura 2.13 mostra um mapeamento da composição dos gases, $Ar/CH_4/H_2$, em que há uma dependência das concentrações dos precursores na mistura gasosa e a conseqüente mudança na estrutura e morfologia dos filmes. São delimitadas as principais regiões e o tipo de filme formado. A região de formação de carbono grafitico apresentou-se dominada pelo carbono tipo sp^2 devido às condições de crescimento como pressão, temperatura e

concentração dos precursores ou ainda pela ineficiência de ativação energética do gás, que está diretamente relacionada com as várias espécies formadas, bem como no processo de formação de núcleos e na taxa de crescimento durante a deposição. Como a energia de ativação dos gases influencia na qualidade do filme formado, pode-se discutir a qualidade desses filmes, utilizando o sistema de crescimento HF-CVD em relação a aqueles obtidos por MWP-CVD, pois constatou-se que o filamento quente produz uma quantidade menor de átomos de Hidrogênio na fase gasosa próximo a superfície comparados com o MWP-CVD.

(MAY et al. 2007) apresentaram o modelo mais amplo e mais recente de crescimento de filmes ND que vêm sendo discutido na literatura. Esse mecanismo é proposto para as várias formas de diamante, produzidas em um reator HF-CVD, usando as misturas de Ar/H₂/CH₄ e a tradicional CH₄/H₂. Esse mecanismo envolve o crescimento competitivo por todas as espécies radicais C₁ que estão presentes na mistura gasosa e estão próximas da superfície de crescimento de diamante. O modelo discute que em reatores HF-CVD a concentração dos radicais C₁, em particular os átomos de C, podem tornar-se uma fração significativa de CH₃ (5%), contribuindo, assim, para o processo de crescimento. Além disso, o processo de renucleação depende mais criticamente das concentrações relativas dos átomos de H e espécies C₁ do que se acreditava em trabalhos anteriores.

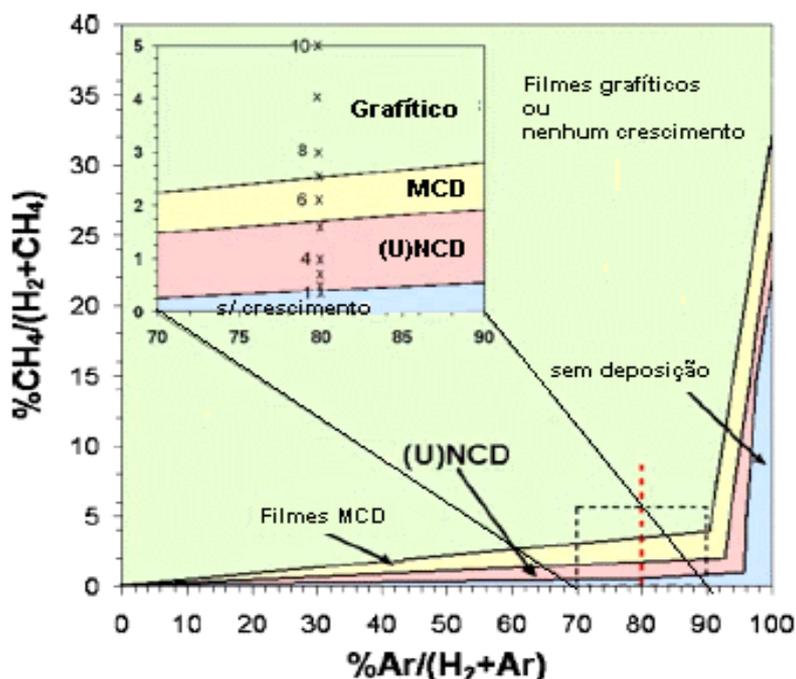


Figura 2.13 - Mapeamento composicional de uma mistura gasosa de Ar/CH₄/H₂, em um reator de filamento quente.

Fonte: Adaptada de May et al., (2006).

2.4 – Nanotubo de carbono

Os nanotubos podem ser classificados com **nanotubos monocamada** (SWCNT, do inglês “*single-walled carbon nanotubes*”) e **nanotubos multicamada** (MWCNT, do inglês “*multi-walled carbon nanotubes*”). Uma maneira simples de representar os SWCNTs é considerar uma folha de grafeno e enrolá-la até formar um cilindro. Uma folha de grafeno é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas de folhas de grafeno são do tipo Van Der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma monocamada são fechados nos seus extremos com hemisférios, supostamente de fulerenos. Os SWCNTs apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser

considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos SWCNTs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrometros (ROMERO, 2002).

Uma característica importante da estrutura dos SWCNTs é a “helicidade” (ou quiralidade) da rede bidimensional da folha de grafeno em relação ao eixo do tubo. Como é mostrado na Figura 2.14, os SWCNTs podem ser construídos enrolando uma folha de grafeno de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente.

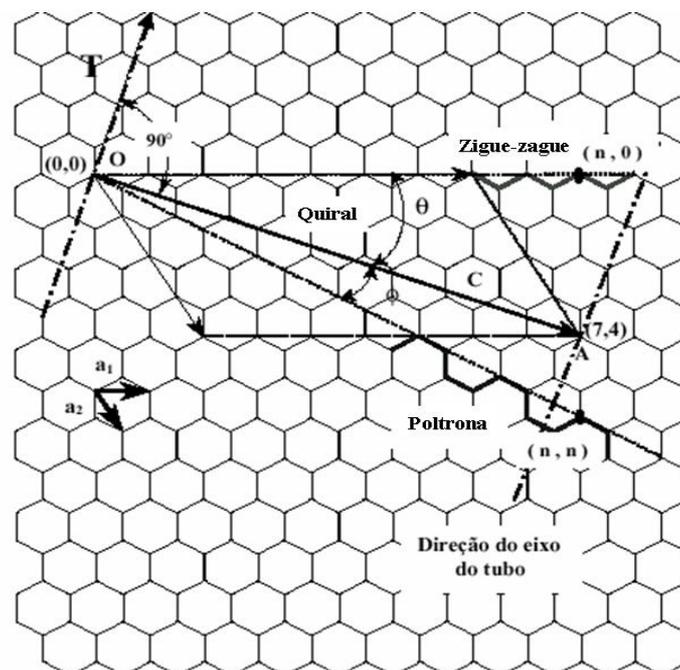


Figura 2.14 – Representação esquemática da construção de um SWCNT.

Fonte: Adaptada de Hamada et al. (2002).

O vetor \mathbf{C} , que define a direção de enrolamento, denominado vetor *quiral*, é especificado por um par de números inteiros (n, m) , segundo a notação de (Hamada et al., 2002):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno.

Quando (a) $n=m$ ($\theta = 30^\circ$), são formados os nanotubos “*armchair*”; (b) quando $m=0$ ($\theta = 0^\circ$), são formados os nanotubos *zigue-zague*, e (c) quando $n \neq m \neq 0$ ($0 < \theta < 30^\circ$), são formados os nanotubos “*quiral*” (Figura 2.14). No exemplo desta Figura, enrola-se a folha de grafeno na direção do vetor “*quiral*” \mathbf{C} , formando um cilindro, onde os pontos com coordenadas (0,0) e (7,4) coincidem. Neste caso, seria formado um nanotubo “*quiral*” com $n = 7$ e $m = 4$.

Na Figura 2.15 são mostrados esquematicamente, exemplos destes três tipos de nanotubos.

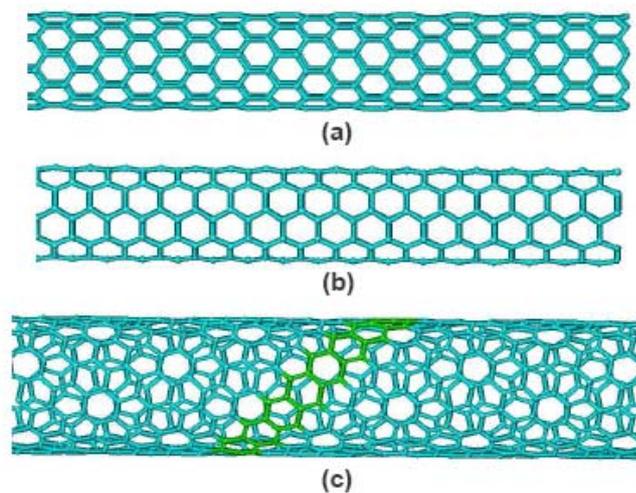


Figura 2.15 – Estruturas geométricas de SWCNTs.(a) zigue-zague (b) “*armchair*” e (c) “*quiral*”.

Fonte: Adaptado de Carvalho et al. (2004).

Os MWCNTs, que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas ou mais camadas de cilíndricos coaxiais (IJIMA et al. 1991), e estão ilustrados na Figura 2.16 . Os MWCNTs geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm.

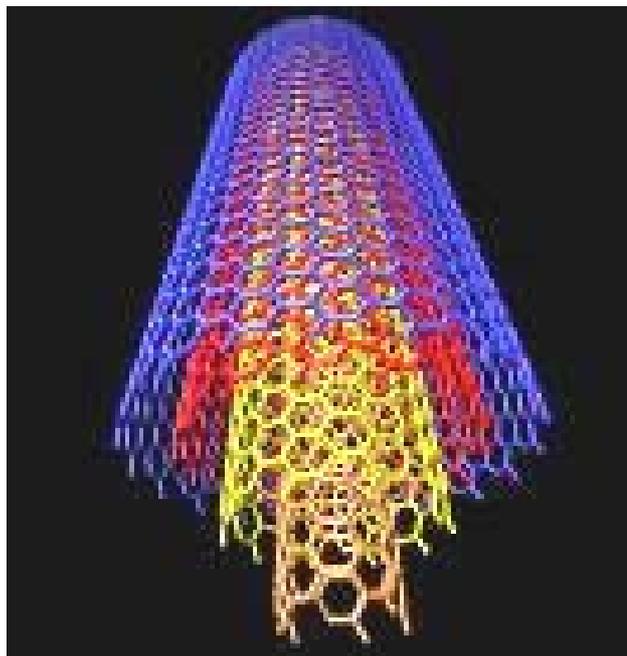


Figura 2.16 – Esquema de um MWCNTs com 4 tubos coaxiais.

Fonte: Adaptada de Rochefort et al. (2006).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação do Substrato

Para realizar o crescimento dos nanodiamantes e nanotubos de carbono, é necessário o preparo do substrato a ser usado. Neste trabalho o substrato utilizado foi a fibra de carbono obtida por meio do precursor PAN (poliacrilonitrila), com três diferentes índices de grafitação 1000, 1500 e 2000 °C. As fibras de carbono são recebidas em grandes pedaços, e devem ser cortadas para serem usadas como substrato neste trabalho. Após cortar as amostras no tamanho desejado, discos com diâmetro de 10 mm e espessura de 3 mm, as amostras são lavadas em banho de ultrassom com acetona por um período de 30 min. Ao término desse tempo de limpeza as fibras são removidas do recipiente e deixada sobre uma superfície encapada com papel absorvente para que sequem completamente.

Para o crescimento de nanotubos de carbono apenas essa primeira etapa é utilizada, mas para o crescimento do nanodiamante é necessário uma segunda etapa denominada semeadura ou “*seeding*” (BARROS et al., 2006). Este processo consiste em colocar as amostras limpas em um banho ultrasônico por um período de 1 h com uma solução em suspensão de N-Hexano e pó de diamante, em uma proporção de 1 g de pó de diamante para 100 mL de N-Hexano, a granulometria do diamante utilizado é de $\frac{1}{2}$ μm .

3.2 – Obtenção dos filmes de nanodiamante

Os filmes de nanodiamante foram obtidos pelo método de crescimento HF-CVD através da deposição química a partir da fase vapor, no laboratório de diamante e materiais relacionados (DIMARE). O processo consistiu em variar um dos parâmetros de crescimento, que foi a porcentagem de CH₄ na mistura

gasosa Ar/H₂/CH₄. O reator utilizado nos experimentos para deposição está mostrado na imagem da Figura 3.1

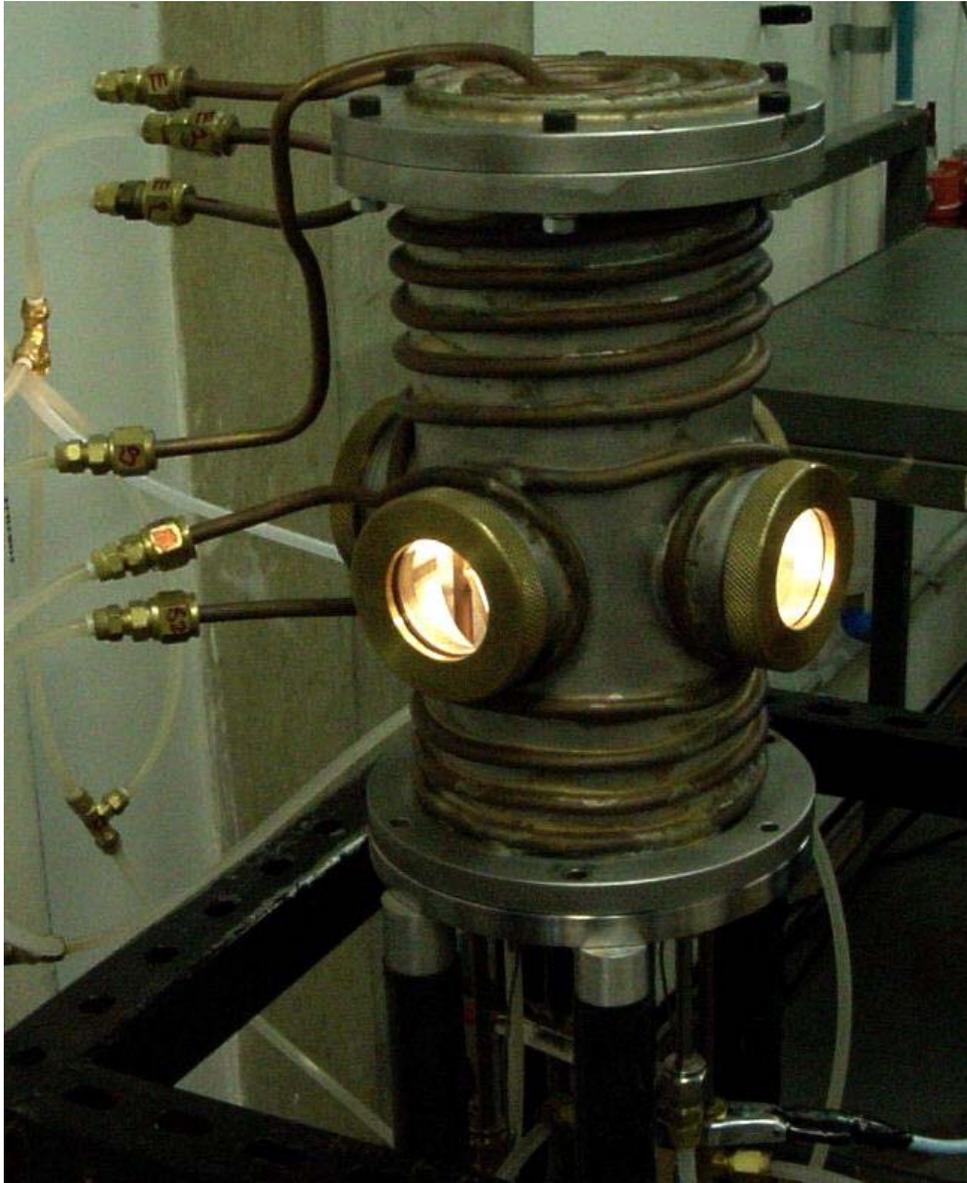


Figura 3.1 – Foto-reator utilizado no processo de crescimento.

Para a deposição destes filmes de nanocristais de diamante, foram utilizados 5 filamentos de tungstênio com 125 μm de diâmetro, estirados em paralelos com distância entre eles de 5 mm. A distância dos filamentos ao substrato foram mantidas a 7 mm. A temperatura do filamento foi medida por um pirômetro óptico durante o processo de crescimento, mantendo-se em torno de 2100 °C.

A temperatura do substrato usada para a deposição foi de 630 °C que foi monitorada por um termopar acoplado ao porta substrato através de um pequeno orifício lateral ao substrato, e mantida constante pelo tempo de 6 h de deposição.

Para avaliar o tamanho do grão dos nanocristais em função da concentração de metano, manteve-se constante a concentração de Ar e H₂ na mistura precursora. Os filmes de nanocristais de diamante foram depositados em substratos de fibras de carbono, limpos e previamente tratados. Para a deposição, foi utilizada um fluxo de 180 sccm (*“standard centimeter cubic minute”*) de Ar, 19 sccm de H₂ e um fluxo variável de 0.5 a 2.0 sccm de CH₄ na mistura gasosa.

3.3 – Obtenção dos nanotubos de carbono

Neste trabalho, os nanotubos são obtidos pela técnica TOCVD (*“Tubular Oven Chemical Vapor Deposition”*). O crescimento consiste em adicionar a um fluxo de gás inerte algum material que seja a fonte de carbono e outro que seja o catalisador, esses dois materiais são arrastados pelo gás inerte para dentro do forno onde são ativados e iniciam as reações de crescimento. A fonte de carbono utilizada é a cânfora (C₁₀H₁₆O), e o catalisador é o ferroceno [Fe(C₅H₅)₂]. Esses dois materiais são evaporados em uma câmara de evaporação em temperatura de aproximadamente 200 °C, para que sejam arrastados pelo gás N₂ até o centro do forno, onde a temperatura é de 850 °C. Na Figura 3.2 segue a foto do forno utilizado. Por esta técnica filmes de nanotubos com dezenas de microns de espessura podem ser facilmente obtidos, devido ao fornecimento contínuo de catalisador.



Figura 3.2 - Foto do forno tubular (Processo TOCVD).

Para que haja o fornecimento contínuo de catalisador, foi necessário o desenvolvimento de uma câmara de evaporação dos catalisadores, com o intuito de aumentar a quantidade de nanotubos crescidos dentro do forno e também aumentar o tempo de crescimento dos experimentos realizados.

A câmara foi confeccionada em aço inox, e possui tampa com vedação por “*o’ring*” de silicone e fechamento por parafusos. A câmara é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, temperatura de sublimação dos dois catalisadores. Esse aquecimento ocorre por meio de uma manta térmica, além da manta também é usada uma chapa aquecedora para auxiliar na estabilização da temperatura. Na Figura 3.3 é apresentado um diagrama do sistema utilizado para os crescimentos dos nanotubos de carbono.

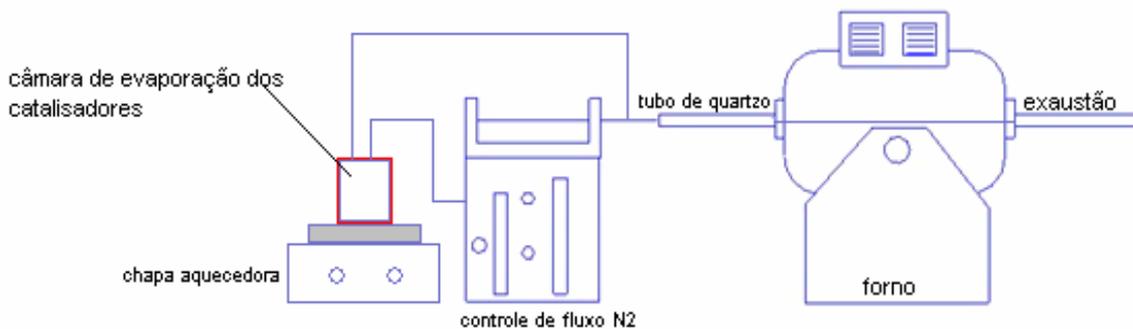


Figura 3.3 – Representação do sistema para crescimento de nanotubo de carbono.

3.4 – Técnicas de caracterização

A seguir é apresentada uma breve descrição das técnicas de caracterização que foram utilizadas nesta dissertação, tais como, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios x e XPS.

3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando

numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

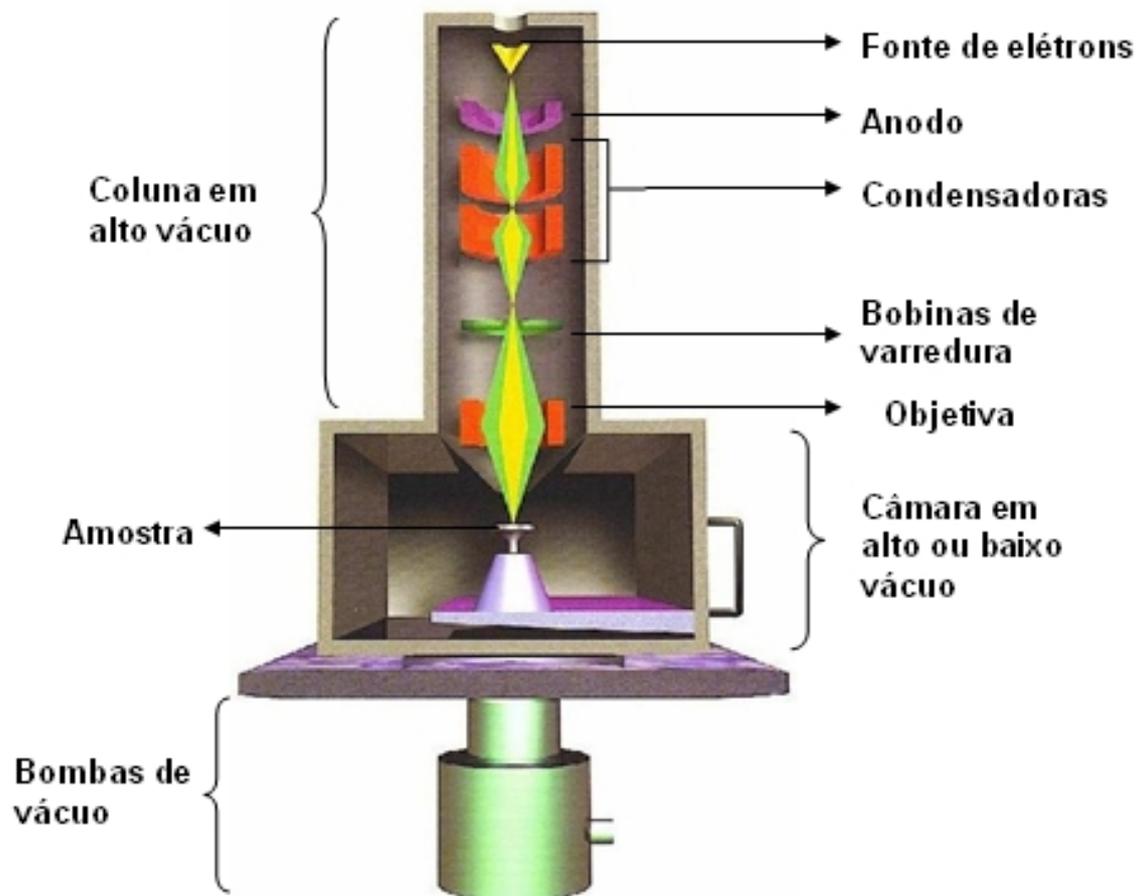


Figura 3.4 – Coluna de análise MEV.

Fonte: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>

As análises de microscopia eletrônica de varredura nesta dissertação foram feitas com microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) INPE. As imagens por MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.

3.4.2. Difratometria de raios-x (DRX)

Os difratogramas de raios x são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma d.d.p e atinge um alvo metálico que pode ser de cromo, ferro, cobalto, cobre, molibdênio, etc, e que está dentro de uma cápsula em alto vácuo. Os comprimentos de onda, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração (CULLITY et al., 1956; KLUG et al., 1990). A técnica de difração de raios x analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva.

Os difratogramas deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$, localizado no LAS do INPE. Os espectros foram coletados com um passo de $0,02^\circ$ e 2,0 de integração. Os valores de 2θ utilizados na varredura variaram de 10° a 100° . Esta técnica foi importante na análise estrutural dos substratos FC em diferentes TTT.

3.4.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, principalmente de sólidos, como para o diamante-CVD e outras formas alotrópicas de carbono. A possibilidade de se utilizar recursos de microfocalização torna a técnica de espalhamento Raman bastante precisa em termos de resolução espacial e sensibilidade, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra.

Os espectros de espalhamento Raman, nesta dissertação, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS do INPE. A energia de excitação do laser de Ar^+ foi de 2,41 eV com comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é de até 5 μm .

O efeito Raman é um processo de espalhamento inelástico da luz, onde:

- a) os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução absorvendo um fóton;
- b) os elétrons (**ou buracos**) excitados são espalhados pela emissão ou absorção de fônons;
- c) os elétrons relaxam para a banda de valência emitindo um fóton;

O espectro Raman é, portanto, a medida da intensidade da luz espalhada em função da frequência de deslocamento da luz espalhada. Assim sendo, a espectroscopia Raman é uma maneira acurada para obter as frequências de fônons dos materiais. Combinando estas informações com a estrutura geométrica de um cristal, pode-se então deduzir as relações de dispersão de fônons ou frequências do modo normal. O espalhamento Raman pode ocorrer por emissão de fônons ou por absorção de fônons, processos conhecidos por Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

3.4.4 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS)

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) foi desenvolvida na década de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo de pesquisa da Universidade de Uppsala, Suécia. Kai S. foi ganhador do prêmio Nobel por tal descoberta em 1981. Com o advento da fabricação comercial dos equipamentos de análises de superfícies em meados da década de 1970 a técnica de XPS se espalhou em laboratórios por todo o mundo (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992).

A análise de XPS somente é possível utilizando-se uma câmara de ultra alto vácuo (“*Ultra High vacuum-UHV*”) para que a superfície a ser analisada esteja livre de gases adsorvidos e de contaminantes, pois os elétrons podem colidir com moléculas de gases residuais, necessitando assim de um livre caminho médio maior ou igual a 10 cm para atingir tanto a amostra como o detector (BRIGGS, D.,1990.; MOUDER, J. F., 1992). A técnica XPS tem por base o efeito fotoelétrico observado por Hertz em 1887 e durante muitas décadas este fenômeno foi apenas alvo de um interesse limitado, mas no início dos anos 50, foi traçada pela primeira vez uma linha discreta de raios-X, e a partir de então

se delinearam as bases da técnica de espectroscopia fotoeletrônica. O princípio básico da espectroscopia XPS consiste na aceleração de um feixe de elétrons sob uma dada energia que incide no material e os átomos aí presentes são ionizados através da liberação de um dos elétrons (chamado geralmente de fotoelétron) de um dos níveis de energia mais elevado. Dado que nesta situação o átomo se encontra instável, dá-se a transferência de um elétron de um nível de energia inferior para a lacuna inicialmente deixada pelo fotoelétron liberado. Para completar o balanço energético do processo ocorre a liberação de um fóton de energia $h\nu$ ou de um elétron *Auger* (BRIGGS, D., 1990.; MOUDER, J. F., 1992, ROSSI, A., 2004).

Os espectros apresentados neste trabalho se referem à análise da superfície de fibras de carbono, que apresentam alguns elementos comuns em materiais carbonosos, como o carbono e o oxigênio. Estes espectros apresentam picos bem definidos e isto ocorre devido ao fenômeno dos elétrons não sofrerem uma perda de energia cinética a partir da amostra, pois elétrons que tem perda de energia aumentam o nível de background. Este efeito verificado em alguns aparelhos de XPS é contínuo devido à perda de energia no processo aleatório de coleta de fótons. Em contrapartida o ruído que surge em alguns espectros não está relacionado com a eficiência do equipamento, mas representa na verdade uma coleção de elétrons em função da contagem aleatória pelo tempo. O desvio padrão para a contagem de elétrons coletados é dado pela raiz quadrada do desvio padrão é $100/(\text{counts})^{1/2}$ (%). A razão sinal-ruído é então proporcional a raiz quadrada do tempo de contagem e o nível de “background” sobre a qual o pico é sobreposto é assim característico da espécie, da fonte excitante e das características de transmissão do instrumento (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992).

3.4.5. Análise quantitativa dos resultados de XPS

Para diversas aplicações de XPS é importante determinar a concentração relativa de vários constituintes. O método que utiliza o fator de sensibilidade e a área do pico normalmente é o mais utilizado e discutido a seguir. Esta aproximação é satisfatória para trabalhos quantitativos. Para um espectro de

metal de transição com predominância de linha “*shake-up*”, este método é o melhor em toda a região de 2p quando medida a área do pico (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992).

Para uma amostra de volume homogêneo, o número de fotoelétrons por segundo em um pico específico é dado por (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992):

$$I = nf\sigma\theta\gamma\lambda AT \quad (3.1)$$

Onde n é o número de átomos do elemento por cm^3 da amostra, f é o fluxo de raios-X em fótons/ cm^2 -seg, σ é a seção transversal fotoelétrica para o orbital atômico de interesse em cm^2 , θ é um fator de eficiência angular para o arranjo instrumental baseado no ângulo entre o caminho do fóton e o elétron detectado, γ é a eficiência do processo fotoelétrico para a formação dos fotoelétrons da energia normal fotoelétrica, λ é o livre caminho médio dos fotoelétrons da amostra, A é a área da amostra a partir dos fotoelétrons detectados, e T é a eficiência da detecção para os elétrons emitidos a partir da amostra. A partir da equação (1.4) (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992):

$$n = I / f\sigma\theta\gamma\lambda AT \quad (3.2)$$

O denominador na equação 3.2 pode ser definido como fator de sensibilidade atômica, S , e considerando um pico intenso para cada um dos picos temos: (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / S_1}{I_2 / S_2} \quad (3.3)$$

Esta expressão pode ser usada para todas as amostras homogêneas se a razão S_1/S_2 é matriz independente para todos os materiais. É bem verdade que certas quantidades como σ e λ variam conforme o material (especialmente λ), mas a razão de cada uma das duas quantidades σ_1 / σ_2 e λ_1 / λ_2 restantes são constantes. Desta maneira, para qualquer espectrômetro, é possível um

conjunto de valores relativos de S para todos os seus elementos. Vários conjuntos de valores podem ser necessários para instrumentos com múltiplas fontes de raios-X em diferentes ângulos do analisador (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992)

A expressão geral para a determinação da fração atômica de qualquer constituinte da amostra em uma amostra X, C_x , pode ser escrita como a extensão da equação 3.3 (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992):

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i} \quad (3.4)$$

Os valores para S são facilmente retirados de “*Handbooks*” de XPS (BRIGGS, D.1990.; MOUDER, J. F., 1992).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises feitas pelas diferentes técnicas de caracterização utilizados neste trabalho citadas no capítulo anterior.

4.1 – Caracterização das fibras de carbono

As propriedades físicas de carbonos poliméricos são diretamente relacionadas à sua estrutura. A influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades morfológica e estrutural das fibras de carbono (FC), além de sua composição química, será discutida por meio dos resultados obtidos com as análises realizadas pelas técnicas de MEV, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS).

4.1.1 – Microscopia eletrônica de Varredura

A Figura 4.1 mostra imagens de MEV das amostras FC-1000 (A) e (A1), FC-1500 (B) e (B1) e FC-2000 (C) e (C1). Nas imagens 4.1 A, B e C a morfologia da seção transversal é exposta através de um corte da fibra. Pode-se notar através destas imagens que todas as amostras apresentam uma morfologia muito similar, não existindo nenhuma cavidade central, indicando assim que o tratamento térmico realizado nas amostras de PANox foi muito bem executado. A seção transversal apresenta um formato circular, característica do processo de obtenção das fibras PAN por fiação a úmido, onde as fieiras utilizadas para extrusão das fibras possuem perfil circular. As fibras apresentam um diâmetro de aproximadamente 10 μm e este diâmetro não varia com o aumento da TTT.

As imagens horizontais da porção externa das FC com maior resolução são mostradas na Figura 4.1 A1, B1 e C1. Nestas imagens observa-se uma rugosidade característica de FC originadas através do processo de fiação a úmido na produção das fibras de PAN (JENKINS et al., 1976). As FC mantêm a morfologia imposta pelo precursor de origem durante o estágio de fiação. A textura observada caracteriza-se por uma região levemente estriada, com sulcos pouco profundos, devido ao acabamento dos furos da fieira.

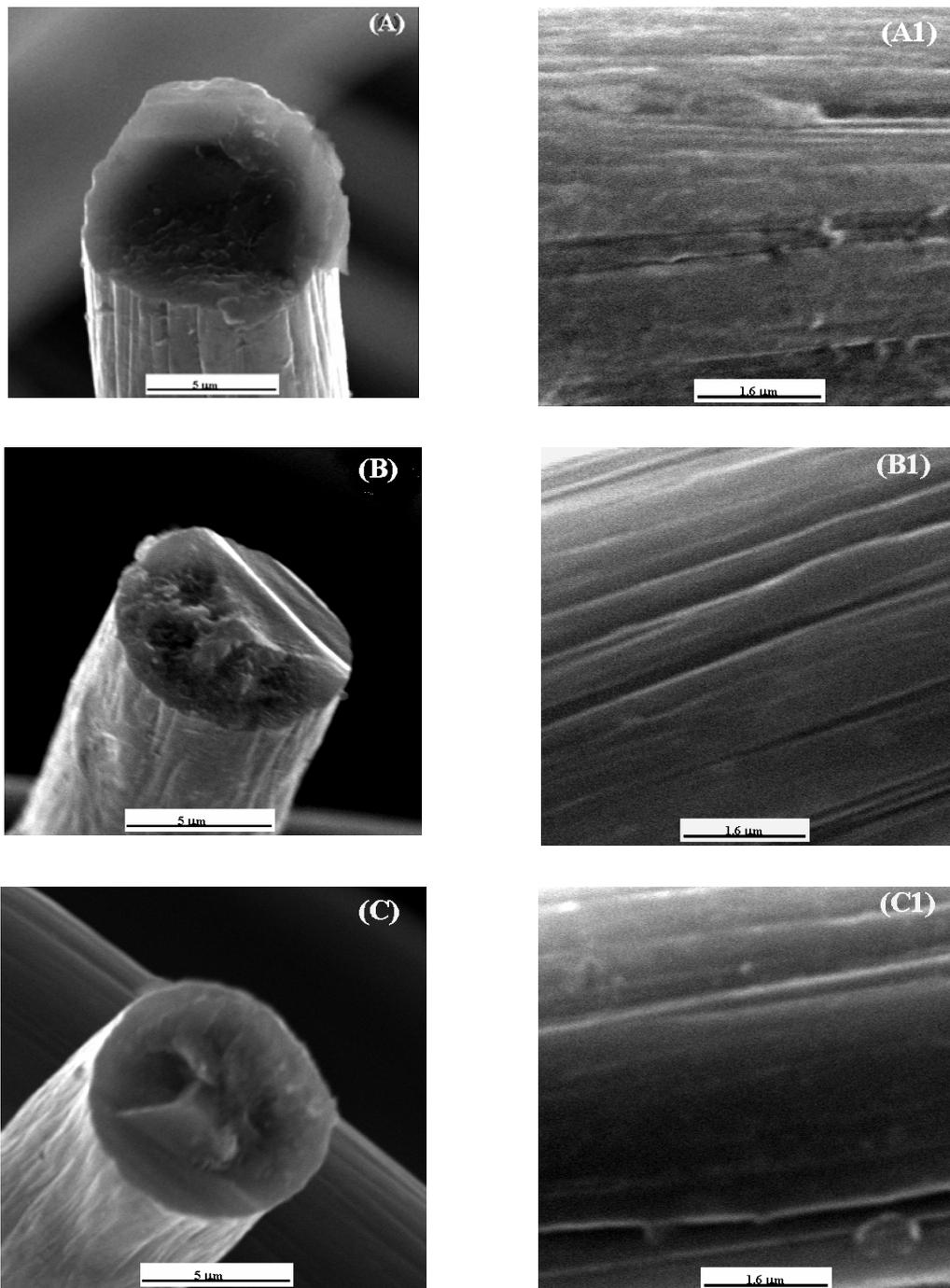


Figura 4.1 - Imagens de MEV das FC em diferentes TTT. Imagens A, B, C mostram a textura do núcleo e as imagens A1,B1 e C1 a morfologia superficial das FC. (A) e (A1) FC-1000, (B) e (B1) FC-1500 e (C) e (C1) FC-2000.

A 4.1 (A e A1) apresentam a fibra de carbono grafitizada a 1000 °C, a morfologia dessa fibra é bastante rudimentar quando comparada as fibras de carbono 1500 e principalmente 2000 °C. Pois o tratamento térmico ao qual a FC-1000 foi submetido inicia de forma muito sutil um processo de limpeza superficial, onde é possível observar que pequenas lascas de fibra começam a se desprender na superfície. Quando observamos a FC-1500 (B e B1) na mesma Figura podemos notar que houve a remoção das pequenas lascas, que eram observadas nas FC-1000 esta não são mais percebidas na fibra tratada a 1500 °C penas sobraram os sulcos mais profundos. Mas nas fibras de carbono tratadas à 2000 °C a limpeza é muito mais profundo, sendo capaz de remover as camadas mais superficiais das fibras o que é observado nas imagens (A e A1).

4.1.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman de primeira e segunda ordem das FC nas três TTT estudadas são mostrados na Figura 4.2. Esses espectros são comparados com o espectro do pó de grafite comercial (Figura 4.2 d). A primeira ordem mostra duas bandas dominantes, chamadas de banda D e G e um pequeno ombro em aproximadamente 1610 cm^{-1} referente à banda D'. A banda D é encontrada com um máximo entre $1355\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ e é maior indicação da desordem na estrutura cristalina. A máxima intensidade da banda G ocorre entre $1575\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ e é uma característica da estrutura gráfica ordenada (BARANOV et al., 1987; FERRARI et al., 2000; NEMANICH et al., 1979; PÓCSIK et al., 1998; REICH et al., 2004; THOMSEN et al., 2000). Na segunda ordem da espectroscopia Raman são apresentadas 4 bandas principais centradas em aproximadamente $2450, 2700, 2950\text{ e }3250\text{ cm}^{-1}$. A banda centrada em 2450 cm^{-1} é um par da banda centrada em 2720 cm^{-1} . A banda centrada em 2950 cm^{-1} é denominada de banda D'', que é uma combinação das bandas D e G. E a última banda centrada em torno de 3250 cm^{-1} é chamada de banda 2D (LEE et al., 2004).

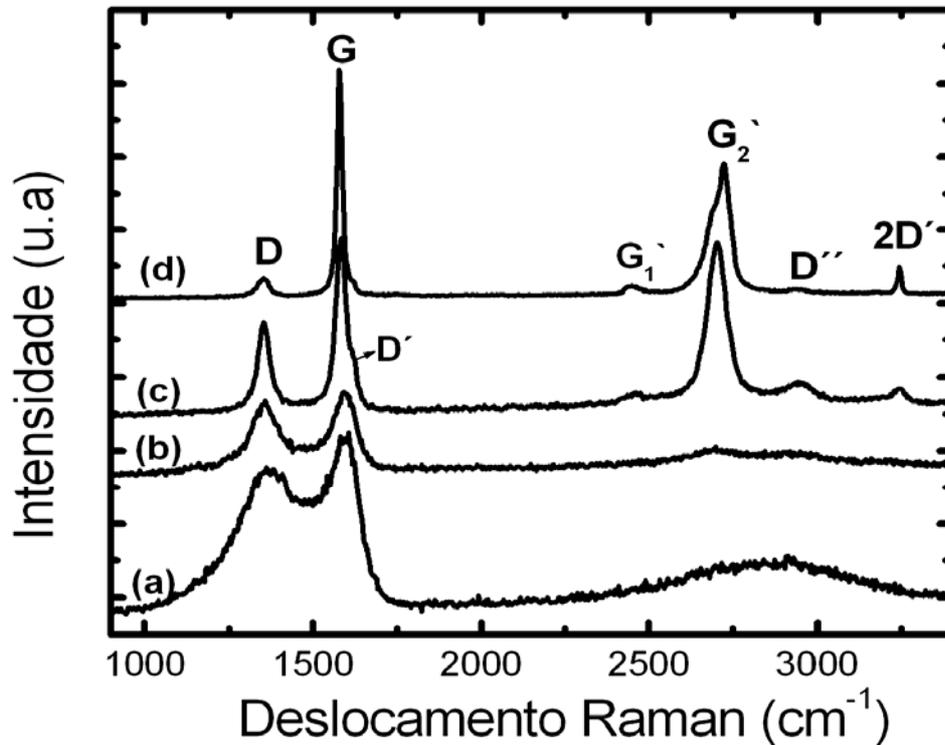


FIGURA 4.2 – Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das FC tratadas em diferentes TTT. (a) FC-1000, (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) Pó de grafite.

A característica típica das quatro bandas de segunda ordem são as seguintes: a intensidade das quatro bandas aumenta com o aumento da TTT e a fibra de carbono tratada em baixa temperatura (Figura 4.2a) não mostra nenhum desenvolvimento das bandas, diferentemente das bandas de primeira ordem Raman. O espectro (a) referente a fibra de carbono FC-1000 apresenta uma banda D muito larga pois a temperatura de tratamento que foi submetida não é suficiente para reorganizar sua estrutura ou seja, a FC-1000 apresenta uma organização estrutural muito pobre ou ruim com muitos defeitos na rede cristalina e muito desalinhamento na camadas lamelares. As FC-1000 também não apresentam uma evolução da região de segunda ordem do espectro Raman indicando que a temperatura do tratamento térmico utilizada não foi suficiente para realizar a grafitização da fibra. O espectro (b) que se refere a FC-1500 mostra um início de separação das bandas D e G, e é possível

perceber uma pequena diminuição na largura da banda D o que mostra uma tendência de reorganização estrutural, onde defeitos começam a ser eliminados e o desalinhamento lamelar é levemente corrigido. Na região de segunda ordem do espectro é visto uma pequena evolução das bandas G'_2 e D'' , o que indica uma tendência de grafitação dessa fibra. Já no espectro (c) que se refere a fibra de carbono grafitada a 2000 °C, onde a banda D apresenta uma redução significativa na largura de banda mostrando assim uma redução muito grande no número de defeitos e uma melhora na organização estrutural. Na região de segunda ordem do espectro ocorre o surgimento de todas as quatro bandas vista na grafite em pó (imagem d), o que indica que essa fibra está isenta de heteroátomos assim como a grafite em pó utilizada como referência e mostra também que temperaturas superiores a 2000 °C já são eficientes para iniciar o processo de grafitação de materiais carbonosos.

4.1.3 – Difração de raios-X

A caracterização por difração de raios – X, neste trabalho fornece dados que permitem calcular, utilizando a equação de Bragg, os parâmetros de rede das amostras de fibra utilizadas. Com os parâmetros de rede calculados, é possível dizer qual das fibras possui uma estrutura mais ordenada. Os perfis de difração de raios-X das FC nas três TTT, juntamente com o padrão de difração da grafite estão mostrados na Figura 4.3. Os picos de difração são apresentados devidamente indexados. As reflexões (002) e (004) oferecem informações sobre o espaçamento entre as camadas grafíticas. A reflexão (100) está relacionada com o espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada grafítica. O padrão de difração de carbonos poliméricos não apresenta picos, mas bandas. Isso acontece porque o espaçamento entre a rede cristalina não é bem definido. O pico (002) se torna mais pronunciado com o aumento da TTT e desloca-se para ângulos de difração maiores (se aproximando do pico 002 da grafite). Esse comportamento é devido à transformação das fibras para uma estrutura mais organizada (confirmada pelo espectro Raman) com o aumento da TTT.

A partir do pico (002), foi calculado o espaçamento interlamelar dos planos grafiticos das FC estudadas (d_{002}) e a variação do d_{002} em função da TTT é mostrada na Tabela 4.1. A distância interlamelar calculada a partir do pico (002) em carbonos poliméricos é muito grande, é maior que 3,44 Å, mesmo após uma TTT de 3000°C (JENKINS e KAWAMURA, 1976). Para um empilhamento perfeito dos planos basais o valor estimado do d_{002} é de 3,35 Å. Quando são examinados os valores obtidos para as FC estudadas, conclui-se que, ainda na TTT de 2000°C existe um pobre alinhamento dos planos basais. Isso sugere que as camadas carbônicas estão altamente tensionadas e a energia de tensão interna não é liberada através de um simples tratamento térmico. Este comportamento é característico de materiais carbonosos produzidos a partir da carbonização de precursores poliméricos.

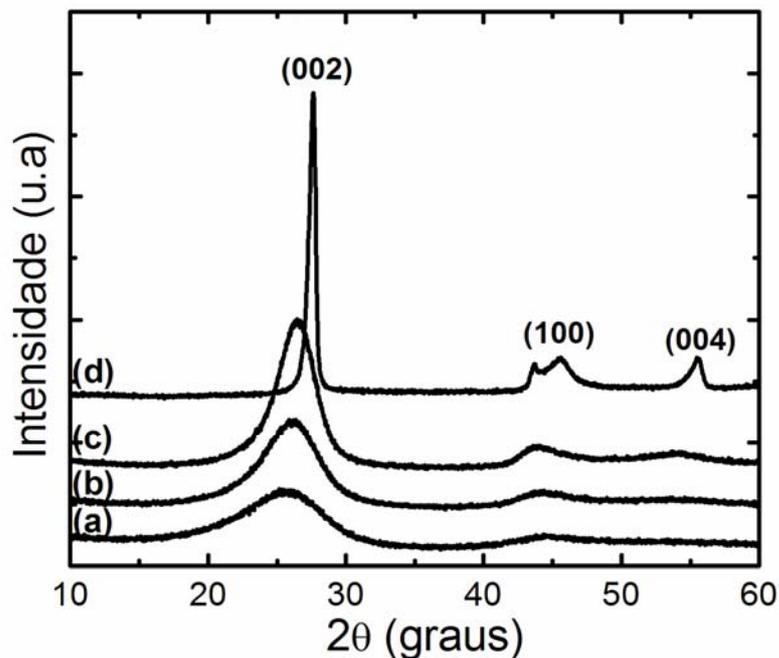


FIGURA 4.3 – Padrões de Difração de raios-X para as FC em diferentes TTT, (a) FC-1000 (b) FC-1500, (c) FC-2000 e (d) grafite.

Além do d_{002} , outro importante parâmetro calculado a partir do padrão DRX é o chamado tamanho do cristalito (L_a e L_c), que será apresentada na Figura 4.4. Um cristalito existe na unidade estrutural em que os átomos estão organizados

dentro de certa periodicidade, característica em direção ao eixo ortogonal (JENKINS e KAWAMURA, 1976).

Para a FC-1000 temos:

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1,23 \times 1,54}{2 \times \sin(0,2197)} = 4,34 \text{ \AA} \quad (4.1)$$

$$L_c = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} = \frac{0,9 \times 1,54}{0,1210 \times \cos(0,9760)} = 11,73 \text{ \AA} \quad (4.2)$$

$$L_a = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} = \frac{1,84 \times 1,54}{0,0710 \times \cos(0,9281)} = 43,28 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

onde, k é o fator para converter tamanho aparente em tamanho real, λ é o comprimento de onda do raio incidente, θ é o ângulo de Bragg e B é a largura a meia altura do plano indicado.

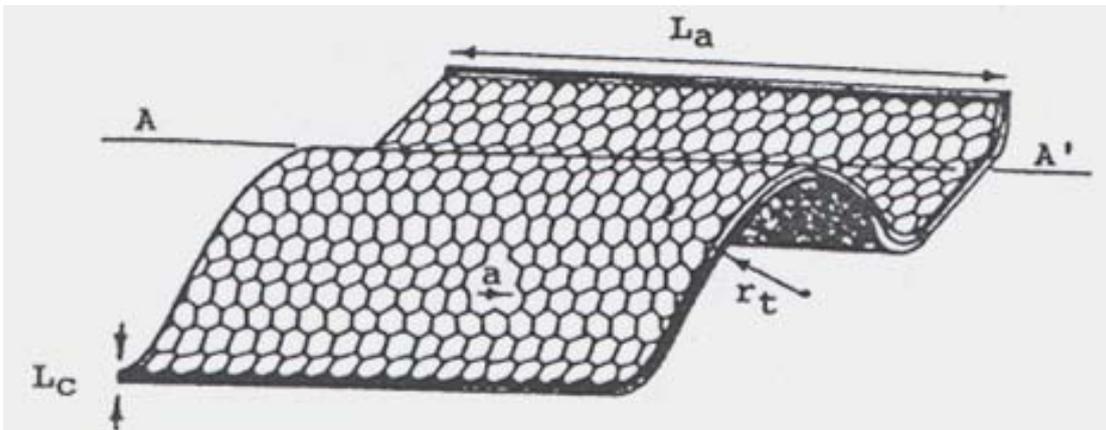


Figura 4.4 – Estrutura básica das fibras de carbono. A-A' é a direção da fibra; "a" é a representação de um defeito; L_a e L_c são dimensões da unidade estrutural básica da fibra; r_t é o raio de curvatura na direção transversal à fibra.

Fonte: Adaptada de Guigon et al. (1984)

O diâmetro da camada dos cristalitos na direção - a, L_a , é determinado a partir da banda (110) ou (100). A espessura média da camada dos cristalitos na direção - c, L_c , é usualmente medido a partir da banda (002). O fator de correção k (que é o fator pelo qual o tamanho aparente pode ser multiplicado para obter o tamanho real) pode ter uma variedade de valores. Usualmente para o cálculo de L_c a partir da banda (002) é utilizado o valor de 0.9. Para o L_a o valor de k é de 1.84 (JENKINS et al., 1976; PEEBLES, 1995).

Particularmente, na estrutura das FC o L_c representa a altura da pilha das fitas e o parâmetro L_a o comprimento médio de uma seção reta da fibra. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos por DRX das três amostras de FC estudadas neste trabalho. Esses valores são similares aos encontrados na literatura (SHINDO, 2000). Nessa Tabela observa-se que nas FC os parâmetros L_a e L_c são muito menores do que a grafite. Com o aumento da TTT ocorre um alinhamento das microfibras, mas esse alinhamento é limitado.

Tabela 4.1 – Variação do d_{002} , L_c e L_a em função da TTT.

TTT (°C)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	L_a (Å)
FC-1000	4,34	11,73	43,28
FC-1500	4,23	16,23	52,20
FC-2000	4,16	23,23	52,75
Grafite	3,35	500	2000

Os dados da Tabela 4.1 mostram que as fibras de carbono FC-1000 possuem uma distância entre as lamelas (empilhamento) muito grande quando comparado com a grafite, isso explica porque não existe nenhuma evolução da região de segunda ordem do espectro Raman nessas fibras. O que acontece é

que quase não ocorre interação entre os átomos das lamelas empilhadas. Nas fibras FC-1500 ocorre uma melhora visível e que esse tratamento térmico aplicado nas fibras sugere uma tendência a grafitação das mesmas. Com a melhora na organização da estrutura as camadas lamelares inicia-se uma interação mais eficiente entre si e como mostrado pela Raman na seção anterior o espectro começa a apresentar definição das suas bandas pois as vibrações da estrutura molecular das fibras são mais regulares e o Raman detecta de forma mais eficiente estes sinais e gera um gráfico com bandas mais definidas, se comparado ao espectro da FC-1000. Com as fibras tratadas termicamente a 2000 °C os valores d_{002} , L_c e L_a continuaram a se aproximarem dos valores da grafite, mas como visto anteriormente no Raman onde os espectros podem levar a uma aparente melhora na estrutura molecular das fibras de carbono 2000. Comparando os dados obtidos com a difração de raios-X não é possível manter essa afirmação. A diminuição da distância entre as camadas lamelares da fibra de carbono grafitada a 2000 °C foi de apenas 20% embora sua estrutura tenha apresentado uma boa melhora quanto à distância entre as lamelas, essa fibra ainda está muito longe de apresentar uma estrutura gráfica.

4.1.4 - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS)

Esta técnica foi aplicada para estudar os grupos funcionais de superfícies existentes nas fibras de carbono grafitizadas a 1000, 1500 e 2000 °C. Com isso foi possível obter informação sobre a presença e a quantidade de heteroátomos e tipos de ligações químicas na superfície das fibras. Os espectros estendidos de XPS, “*Long Scan*”, das amostras de FC tratadas termicamente a 1000, 1500 e 2000 °C são apresentadas na Figura 4.5. Nestes espectros, foi detectada a presença de grupos oxigenados principalmente nas amostras tratadas a 1000 °C, além do pico mais intenso predominante referente aos átomos de carbono.

Os espectros relacionados às amostras tratados a 1500 e 2000 °C apresentam uma diminuição de aproximadamente 55% na quantidade de heteroátomos de oxigênio com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esses

heteroátomos têm sua origem no precursor utilizado para obtenção das fibras. É observado no espectro estendido, “Long Scan” da FC-1500 Figura 4.5 (b), a presença de um pico em 530,9 eV, que se refere ao grupos oxigenados além de apresentar o pico mais intenso em 284,5 eV referente ao carbono da camada eletrônica 1s (C1s). O espectro da FC-2000 Figura 4.5 (c), muito semelhante ao da FC-1500, apresenta um pico referente ao grupo oxigenado em torno de 530,87 eV e o pico com maior intensidade e predominante em 282,56 eV ao qual pertence ao carbono da camada 1s.

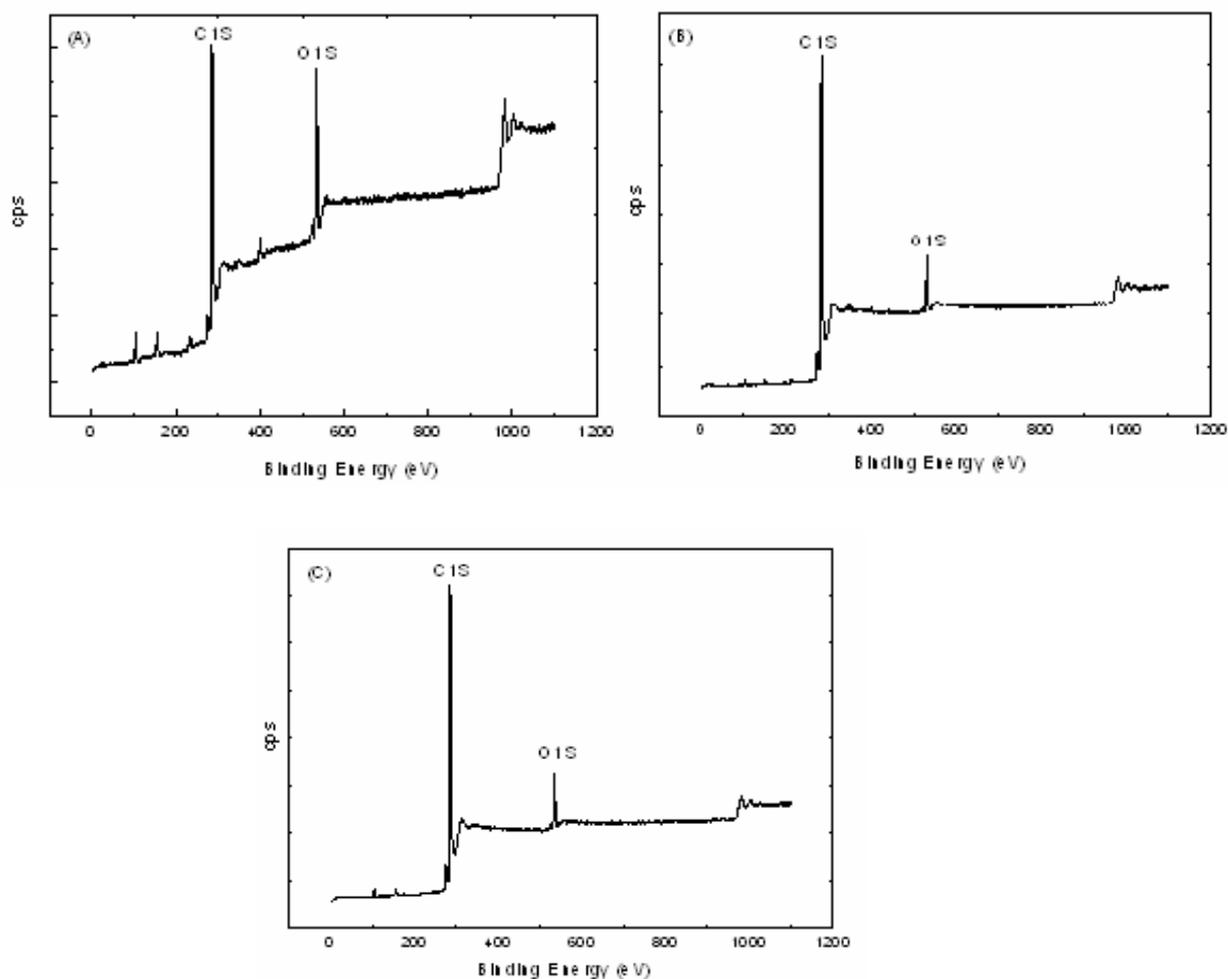


Figura 4.5 – Espectro estendido de XPS das amostras de FC com diferentes índices de grafitação (A) FC-1000 (B) FC-1500 e (C) FC-2000 °C.

Como os heteroátomos presentes em cada tipo de fibra são responsáveis por diferenciar a morfologia de cada fibra, torna-se necessário a identificação e

quantificação desses grupos funcionais em cada tipo de fibra utilizada. Com a deconvolução dos picos foi possível quantificar e identificar cada grupo funcional presente na superfície das fibras. Foi utilizado um programa específico para ajustar os picos, que usa curvas gaussianas e subtração de background pelo método “Shirley”.

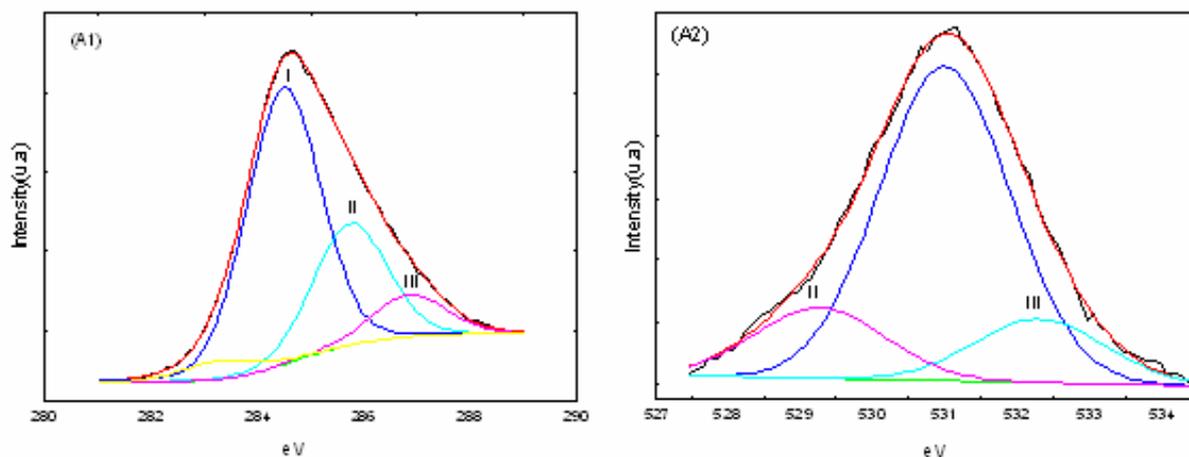


Figura 4.6 – Banda de grupos (A1) carbonosos e (A2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na FC-1000.

A Figura 4.6 (A1) mostra a deconvolução do pico do carbono encontrado no espectro de XPS da amostra da fibra de carbono 1000, onde se encontra três grupos funcionais: os carbonos grafiticos, os grupos fenólicos ou hidróxidos e os éteres ou alcoóis. Já na Figura (A2) temos a deconvolução do pico do oxigênio também encontrado nas amostras da FC-1000, que também apresentam três grupos funcionais: os O_2 , o grupo C=O e o grupo alifático ou OH.

Na Figura a seguir serão apresentadas as deconvoluções referentes às amostras de FC-1500, onde também contem vários grupos funcionais com na amostra FC-1000 porem em quantidades menores de grupos oxigenados.

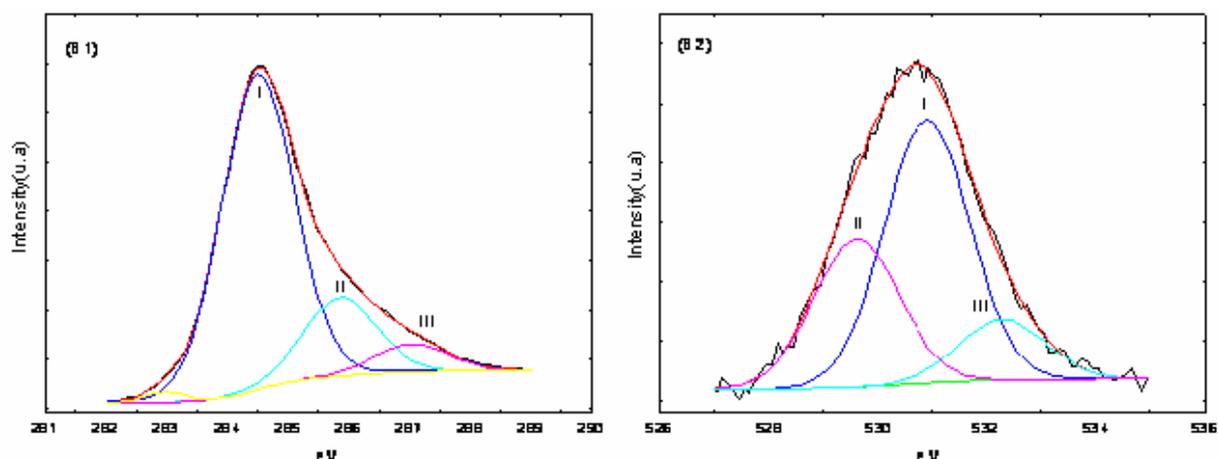


Figura 4.7 - Banda de grupos (B1) carbonosos e (B2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na FC-1500.

Na Figura 4.7 (B1) que se refere aos grupos funcionais carbonosos esta apresenta os mesmos grupos da FC-1000, porém em quantidades diferentes. Na imagem (B2) desta mesma Figura estão apresentados os grupos funcionais oxigenados, onde é visto que a quantidade de oxigênio diminuiu e isso acarreta uma melhora nas condições estruturais da FC-1500.

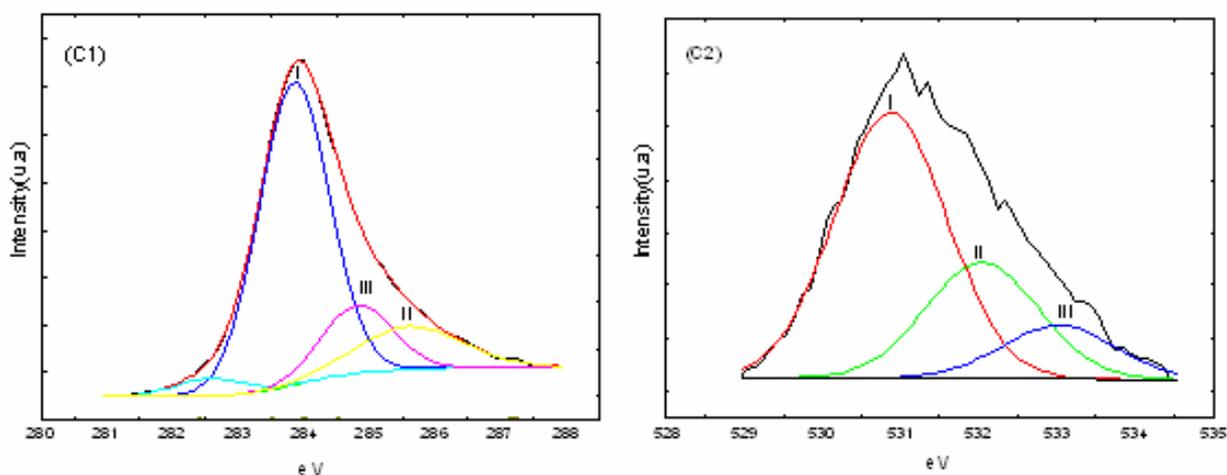


Figura 4.8 - Banda de grupos (C1) carbonosos e (C2) oxigenados determinados pela deconvolução dos picos obtidos por XPS na FC-2000.

Com os dados fornecidos pelos espectros XPS e pela deconvolução destes é possível perceber que a fibra FC- 2000 possui uma maior grafitização de sua estrutura entre as demais e é visto que apresenta grupos funcionais

oxigenados diferentes dos grupos encontrados nas FC-1000 e FC-1500, como mostra a imagem (C2) desta Figura. Para uma melhor compreensão dos dados aqui mostrados serão apresentadas a seguir as Tabela contendo as quantidades de cada tipo de grupo funcional tanto os grupos funcionais carbônicos quanto os grupos funcionais oxigenados. Essas informações são muito importantes para que possamos entender como o substrato que nesse trabalho foi utilizado a fibra de carbono participa no processo de crescimento dos filmes de nanodiamante.

Tabela 4.2 – Valores de energia de ligação em (eV) dos componentes dos picos de carbono do espectro XPS das FC-1000, FC-1500 e FC-2000. E a apresentação em porcentagem da quantidade relativa de cada grupo funcional.

Amostra	Pico I	Pico II	Pico III
	<i>carbono grafitico</i>	grupos fenólicos	éteres/alcoóis
FC-1000	(284,48eV)	ou hidróxidos	(286,86eV)
	(62,73%)	(285,74eV)	(9,40%)
		(27,87%)	
FC-1500	<i>grupos grafiticos</i>	grupos fenólicos	éteres/alcoóis
	(284.5eV)	ou hidróxidos	(287.02eV)
	(75,04%)	(285.85eV)	(6,46%)
		(18,50%)	
FC-2000	<i>grupos grafiticos</i>	<i>grupos fenólicos</i>	éteres/alcoóis
	(282.56eV)	ou hidróxidos	(284.81eV)
	(78,06%)	(283.86eV)	(4,44%)
		(17,50%)	

Na Tabela 4.2 os valores apresentados dos grupos funcionais carbônicos mostram que com o aumento da temperatura de tratamento térmico existe uma tendência para que as fibras de carbono se transforme em grafite, ou seja, aumentando a temperatura do tratamento térmico ao quais as fibras são submetidas ocorre uma predominância dos grupos funcionais grafitico tornando a fibra de carbono com maior temperatura de tratamento térmico mais grafitizada.

Tabela 4.3 - Valores de energia de ligação em (eV) dos componentes dos picos de oxigênio do espectro XPS das FC-1000, FC-1500 e FC-2000. Porcentagem da quantidade relativa de cada grupo funcional.

Temperatura	Pico I	Pico II	Pico III
	O ₂	R ₂ -C=O	OH,ads. (alifáticos)
FC-1000	(531eV)	(532,31eV)	(529,27eV)
	(70,34%)	(14,07%)	(15,59%)
FC-1500	O ₂	OH-	OH,ads. (alifáticos)
	(530,9eV)	(529,6eV)	(532,29eV)
	(55,66%)	(12,96%)	(31,38%)
FC-2000	O ₂	OH-, hidróxidos	C-O-C (aromáticos)
	(530,87eV)	(532,04eV)	(533,02eV)
	(61,21%)	(26,55%)	(12,24%)

A Tabela 4.3 mostra que a quantidade de oxigênio existente nas fibras diminuiu bastante com o aumento da temperatura de tratamento térmico o que é percebido nas fibras grafitizadas a 1500 e 2000 °C. A FC-1000 apresenta em sua composição superficial 14,07% de ligações C=O, o que não é relatado nas demais fibras analisadas. Ainda na FC-1000 vemos que a quantidade de oxigênio existente em sua estrutura é muito grande. Isso certamente influencia no crescimento dos filmes de diamante com baixo teor de metano. Já na FC-1500 como mencionado anteriormente houve uma redução na quantidade de oxigênio da amostra, oxigênio este que existe em todos os três tipos de fibra de carbono estudadas neste trabalho. Esse oxigênio é introduzido por meio do precursor utilizado para obtenção das fibras durante o processo de oxidação, usado para transformar a cadeia termoplástica do precursor em cadeia termorrígida. Também foi a fibra 1500 que apresentou a maior quantidade de grupos OH adsorvidas em sua superfície 31,38%. Com as fibras de carbono FC-2000 a redução do oxigênio também existe e é visto a presença de grupos aromáticos (C-O-C), apenas observado nas FC-2000.

Tabela 4.4 – Composição atômica

Fibra	%C	O%
FC-1000	79	21
FC-1500	91	9
FC-2000	90	10

Esta Tabela apresenta a quantidade em porcentagem da composição da superfície das fibras analisadas nesta dissertação. É visto que a fibra de carbono FC-1000 possui a menor quantidade de carbono e a maior quantidade de oxigênio entre as três fibras analisadas, isso se deve ao fato de que a temperatura de tratamento térmico ao qual foi submetida não foi alta suficiente para que removesse uma grande quantidade de oxigênio proveniente dos

processos de obtenção da fibra. Na fibra FC-1500 houve uma redução de 57% na quantidade de oxigênio se comparada a fibra 1000, e apresenta a maior porcentagem de carbono em sua estrutura mas como visto por meio dos resultados obtidos com o espectro XPS não é a fibra com estrutura mais grafítizada. Já a fibra FC-2000 apresentou uma redução na quantidade de oxigênio existente na estrutura superficial de 52% a segunda maior redução de oxigênio, e apresenta 90% de carbono em sua estrutura porém têm a maior quantidade de grupos funcionais grafíticos lhe dando o título de fibra mais grafítica que as demais.

4.2 – Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de nanodiamante crescidos sobre a fibra de carbono (ND/FC).

Nesta subseção serão apresentados os resultados obtidos com as caracterizações realizadas nos crescimentos de nanodiamante sobre as fibras de carbono grafítizadas a 1000, 1500 e 2000 °C, com a intenção de determinar qual das amostras possui um filme de diamante de melhor qualidade, quais as principais diferenças entre os filmes e essa parte do trabalho será decisiva para concluir a discussão sobre a participação dos substratos no crescimento dos filmes. Lembrando ainda que os filmes foram crescidos em três séries, onde foi variada a concentração de metano no ambiente de crescimento para verificar a participação dos grupos funcionais das fibras de carbono no processo de obtenção dos filmes de ND/FC.

4.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio do MEV é possível avaliar as condições morfológicas de cada fibra de carbono e em cada variação na concentração de metano. Esta análise será iniciada com as fibras de carbono crescidas em um ambiente com fluxo gasoso de 180 centímetros cúbicos por minuto (sccm) de argônio, 19 sccm de hidrogênio e uma baixa concentração de metano apenas 0,5 sccm.

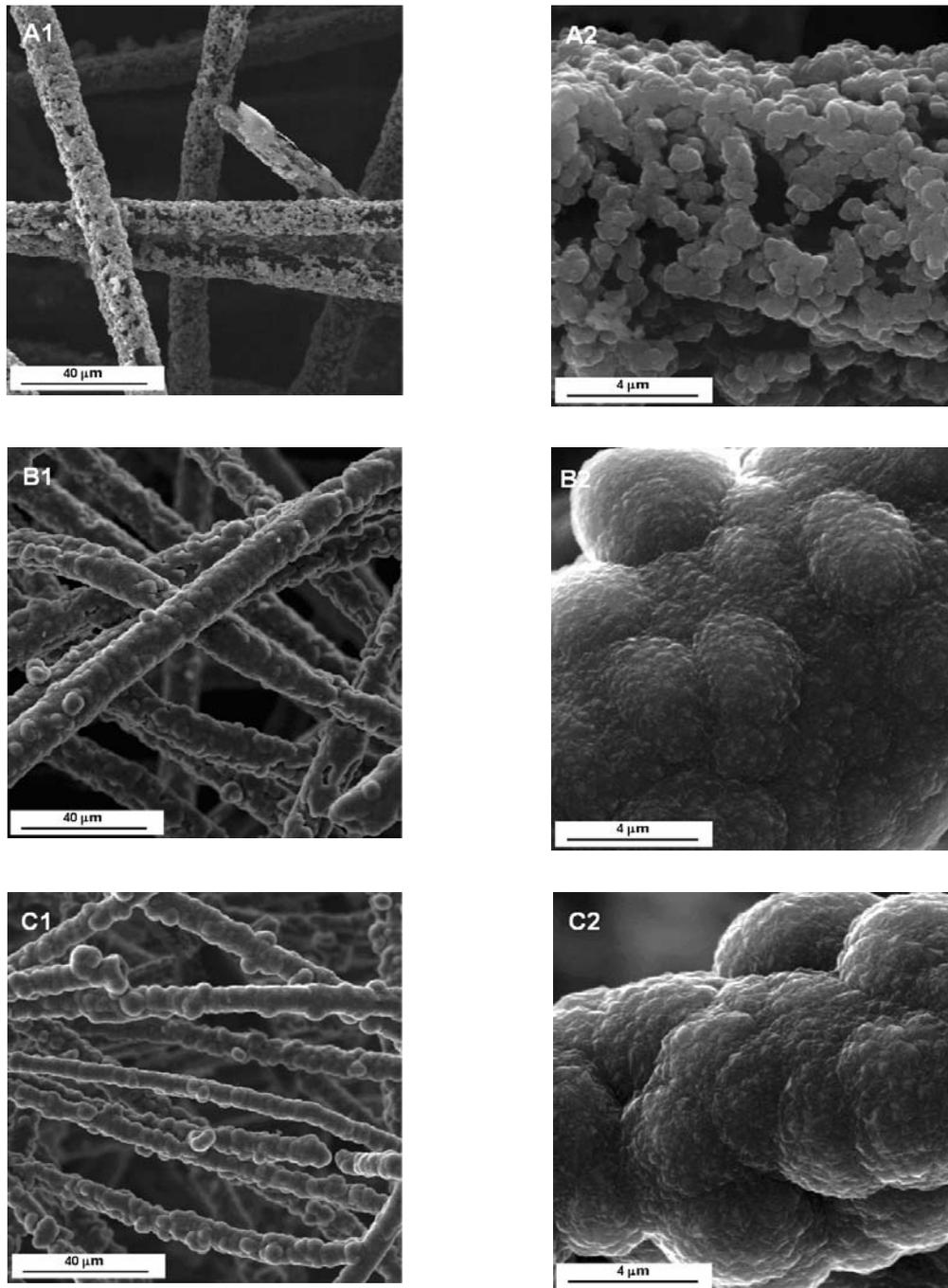


Figura 4.9- Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH_4 de 0,25%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).

A Figura 4.9 (A1 e A2) mostra as imagens feita pelo MEV da FC-1000 quase totalmente coberta pelo filme de nanodiamante obtido com 0,25% de metano na composição dos gases. O filme não cobriu toda a amostra de fibra de carbono

deixando buracos no filme, isso se deve ao fato de que as altas taxas de oxigênio encontradas na FC-1000, contribuem para a formação de OH e o CO que por sua vez diminuem a taxa de crescimento ao recombinarem com o hidrogênio que é responsável por gerar o radical metila CH_3 e criar os sítios ativos. Devido a isso o filme de diamante não recobre toda a superfície da fibra, pois dois processos podem estar ocorrendo: um de ataque do diamante pelo OH formado reforçado ainda pelo outro de formação de CO que retira parte do carbono disponível para crescimento. Dependendo da concentração de oxigênio presente, a formação de OH pode ser dominante levando a uma grande queda na taxa de crescimento do filme de diamante.

A Figura 4.9 (B1 e B2) que se referem às FC-1500 apresentam uma morfologia bastante diferente da amostra FC-1000, onde se pode observar a formação de filme com estrutura de aglomerados e é perceptível que o tamanho dos grãos sofreu uma ligeira diminuição. Isso pode ser atribuído ao fato de que a FC-1500 apresentou a menor quantidade de oxigênio minimizando o efeito deste sobre a taxa de crescimento. Também, uma quantidade maior de hidrogênio atômico chegando a superfície faz com que o número de sítio ativos aumente e com isso o filme foi capaz de cobrir totalmente a superfície da fibra. Já na Figura 4.9 (C1 e C2) tem-se o filme ND sobre FC-2000 com um tamanho de grão ainda menor daquele sobre a FC-1500. Este efeito pode ser associado ao fato desta fibra apresentar a maior quantidade de grupos grafíticos o que significa uma maior ordenação entre as lamelas que compõe sua estrutura com a redução da turbostraticidade da fibra ocorre o aumento da taxa de renucleação isso favorece a diminuição do tamanho do grão como visto na Figura.

A próxima Figura a ser apresentada refere-se ao crescimento de filmes de nanodiamante sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000, com concentração de 0,5% de metano na atmosfera de crescimento. Estas próximas imagens começam a mostrar a mudança na aparência dos filmes crescidos ou mudança na morfologia destes, devido ao aumento na concentração de metano no ambiente de crescimento.

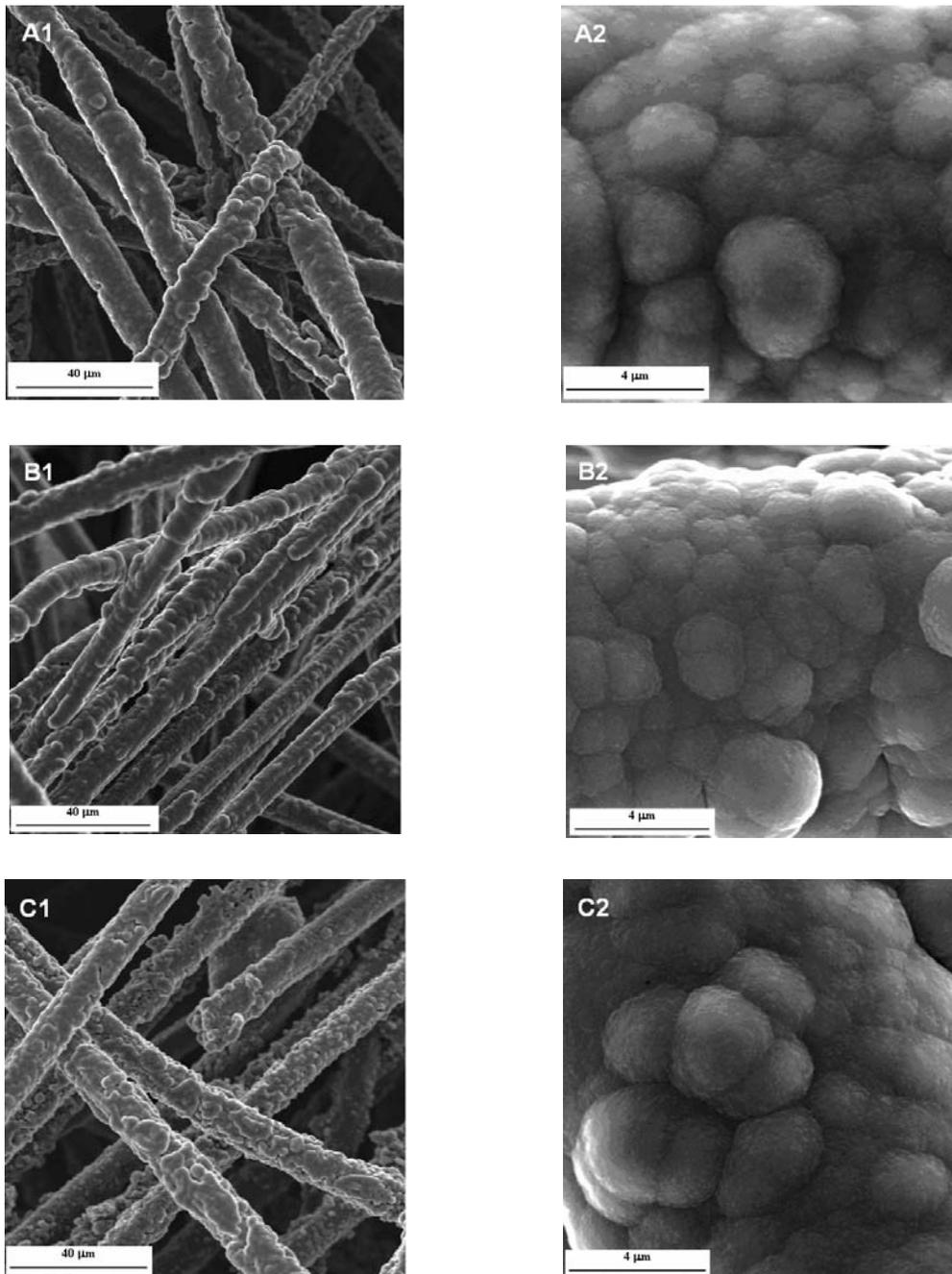


Figura 4.10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH_4 de 0,5%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).

Nesta Figura 4.10 (A1 e A2) que são as FC-1000 observa-se uma morfologia diferente do caso anterior mostrado na Figura 4.9, aqui a quantidade de carbono é maior e por esse motivo não apareceram regiões sem filme de diamante embora a fibra utilizada seja a mesma do caso anterior contendo alta

porcentagem de oxigênio em sua estrutura superficial. O carbono aparece em excesso se recombinando ao oxigênio formando grupos funcionais como CO e mesmo assim chega em quantidade suficiente para participar do processo de crescimento dos filmes. Nas Figuras 4.10 (B1 e B2) onde a quantidade de oxigênio é 57% menor que nas fibras 1000 fazendo com que o carbono e o hidrogênio atômico participem ainda mais no processo de crescimento e renucleação. É possível ver que pontos com renucleação secundária que nada mais é do que filme crescido sobre filme e a morfologia é agora de “*ballas*” de nanodiamante, o tamanho do grão apresenta uma ligeira diminuição que se deve ao aumento da taxa de nucleação e de carbono disponível. E finalmente nas imagens (C1 e C2) da Figura 4.10 mostram o que já foi dito anteriormente sobre as fibras de carbono grafitizadas a 2000 °C, que embora estas apresentem também oxigênio em sua estrutura se comparadas as FC-1500 têm uma estrutura mais grafitica, ou seja contem mais grupos de carbono grafiticos em sua estrutura superficial. Quando submetidas à maior concentração de metano no ambiente de crescimento promove o aumento da taxa de crescimento e ainda, devido a diminuição da turbostraticidade, ocorre o aumento da taxa de nucleação promovendo assim uma redução no tamanho dos grãos.

Para encerrar a análise morfológica dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000 serão apresentadas na Figura 4.11 as imagens das amostras dos filmes crescidos sobre as fibras de carbono 1000, 1500 e 2000 °C com concentração de metano de 1% no ambiente de crescimento.

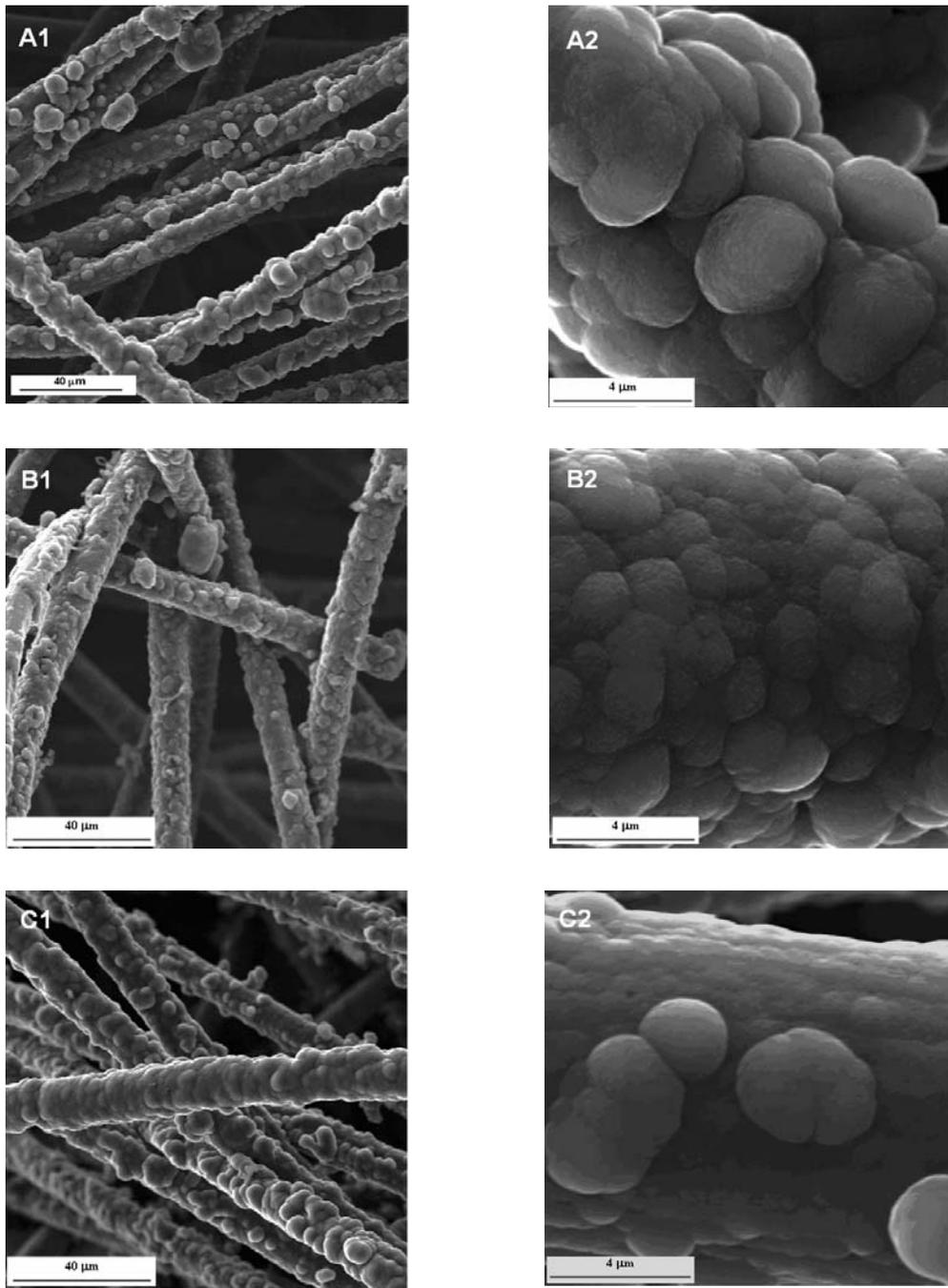


Figura 4.11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH_4 de 1%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2) e ND/FC-2000 (C1 e C2).

Na Figura 4.11 (A1 e A2) que são as FC-1000 continua a formação de

aglomerados tipo “*ballas*” de nanodiamante com uma rugosidade muito alta se comparado as FC-1500 e FC-2000 certamente devido à menor taxa de crescimento ocasionando o aparecimento desses aglomerados mais grosseiros. Essa condição de crescimento somada com a FC-1000 proporciona grande dificuldade para manter o sistema de crescimento em funcionamento, pois o excesso de carbono na atmosfera de crescimento leva a super carbonização do filamento. Neste caso, os parâmetros com corrente elétrica e tensão elétrica devem ser rigorosamente controlados para que o experimento possa ser realizado. Nas imagens (B1 e B2) da mesma Figura observa-se a imagem do filme sobre a FC-1500 que apresenta uma redução no tamanho dos aglomerados de diamante associado ao fato do aumento na taxa de crescimento. Já nas imagens (C1 e C2) da Figura 4.11 apresentam-se imagens com uma superfície muito mais lisa sem grande rugosidade por parte do filme crescido, os aglomerados são muito pequenos e o tamanho do grão sofreu uma grande redução. Analogamente ao discutido anteriormente, com uma concentração muito alta de metano na atmosfera de crescimento e como as FC-2000 possuem uma estrutura mais grafítica e, portanto, menos turbostrática a taxa de nucleação é aumentada fazendo com que o tamanho dos grãos seja reduzido formando um filme de nanodiamante com a menor rugosidade.

4.2.2 – Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é muito importante na caracterização dos filmes de nanodiamante crescido sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000, onde é possível analisar a qualidade dos filmes obtidos o grau de grafitação alcançado pelo filme por meio da análise da região de segunda ordem do espectro Raman. E definir após o estudo das amostras qual crescimento apresenta o melhor filme de diamante. O espectro Raman de primeira ordem, mostra 5 picos principais: entorno de 1150, 1332, 1345, 1490 e 1580 cm^{-1} .

1150 – pico comumente atribuído ao transpoliacetileno visto em filmes de nanodiamante.

1332 - linha Raman de primeira ordem para o diamante.

1345 – pico denominado banda D, representa os defeitos estruturais do material.

1490 – é um irmão gêmeo do pico 1150 sempre aparecem juntos. Também atribuído ao transpoliacetileno.

1580 – pico denominado banda G que é a assinatura do carbono amorfo sp^2 .

Com o aumento da TTT das fibras de carbono, os picos em 1150 e 1490 diminuem indicando que o filme está mais grafitizado, pois com a redução do transpoliacetileno ocorre o aumento do sp^2 no contorno dos grãos.

O pico 1332 não é revelado, pois é necessário um laser com energia ainda maior para eliminar os efeitos de sobreposição do pico que o esconde.

Os espectros Raman de segunda ordem mostram 4 picos principais: em torno de 2450, 2700, 2950 e 3175 cm^{-1} .

2450 – sobretom da banda 1200 cm^{-1} .

2700 – é a fusão das bandas G_1 e G_2 chamada de G' .

2950 – é a banda chamada de D'' que é a combinação das bandas D e G.

3175 – é a banda homóloga no espectro de segunda ordem da banda D, conhecida por banda 2D.

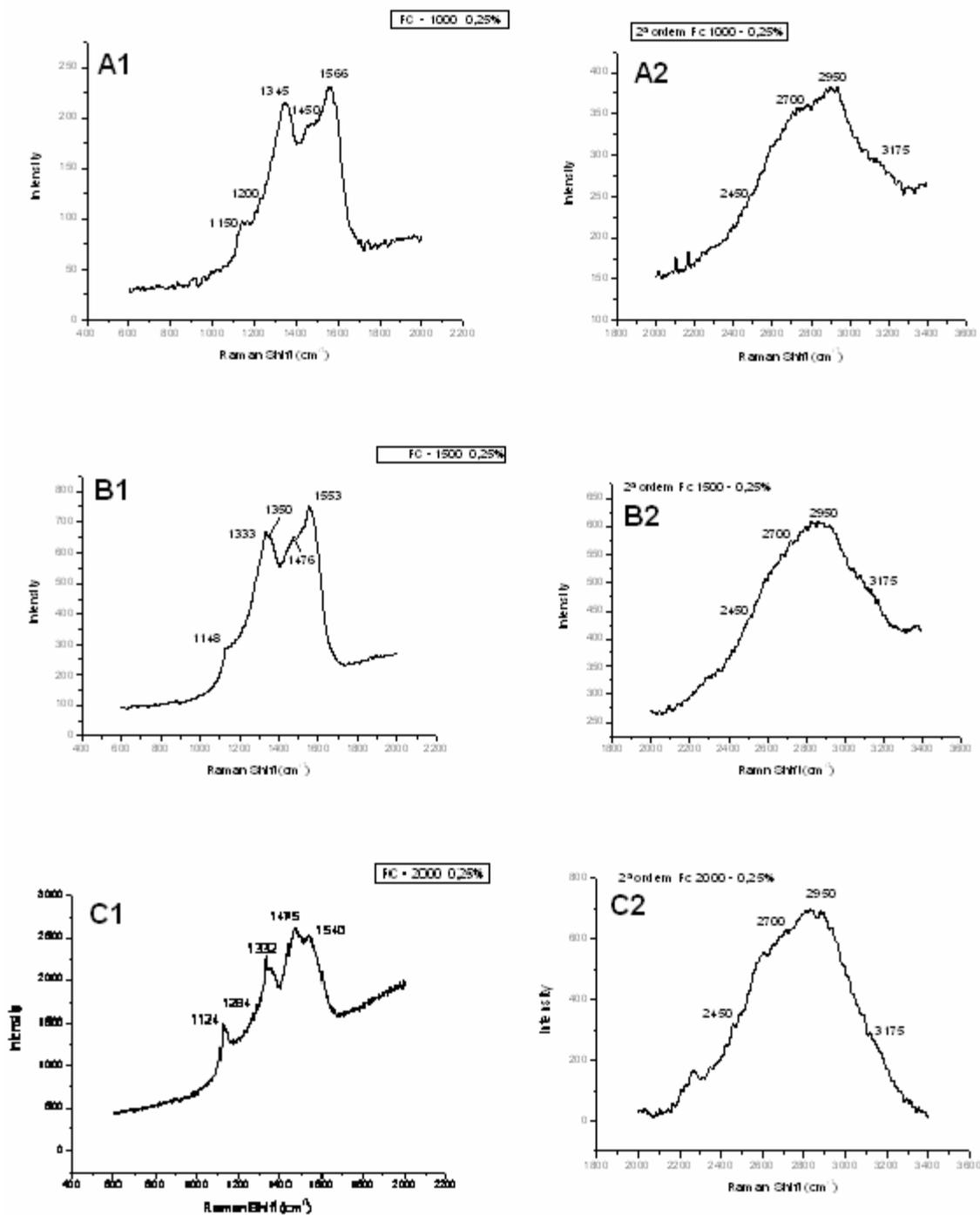


Figura 4.12 – Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH_4 de 0,25%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).

Na Figura 4.12 (A1) o que pode ser destacado é principalmente a evolução do pico em 1150 e 1450 cm^{-1} que são os picos referentes ao transpoliacetileno. Esse pico sempre está vinculado ao nanodiamante, que pode ser atribuída à presença de nanodiamante no filme crescido. Já no espectro de segunda ordem (A2) não se percebe os picos 2700 e 2950 cm^{-1} aparecendo muito acentuado no espectro o que poderia ser atribuído a grafitação do filme. Na imagem (B1) da mesma Figura que representa o resultado obtido das amostras de FC-1500 o principal foco se dá ao aparecimento de um pico em 1333 cm^{-1} que se refere à assinatura do diamante, a vibração característica de uma estrutura de diamante. Na imagem (B2) vemos que os picos 2700 e 2950 cm^{-1} não aparecem em destaque apenas é vista uma grande banda que envolve os dois picos, mostrando que o filme crescido não está grafitado. Na Figura 4.12 (C1) é onde o pico de diamante se aponta bastante imponente a assinatura do diamante está se sobressaindo entre os demais picos indicando a predominância do diamante no filme crescido. E na imagem (C2) não ocorre o aparecimento acentuado dos picos 2700 e 2950 cm^{-1} o que poderia indicar a grafitação do filme, mas nessas circunstâncias onde o diamante é predominante não poderia haver uma evolução considerável dos picos do grafite.

A Figura 4.13 se refere à análise dos espectros Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000 com concentração de metano de 0,5% do ambiente de crescimento.

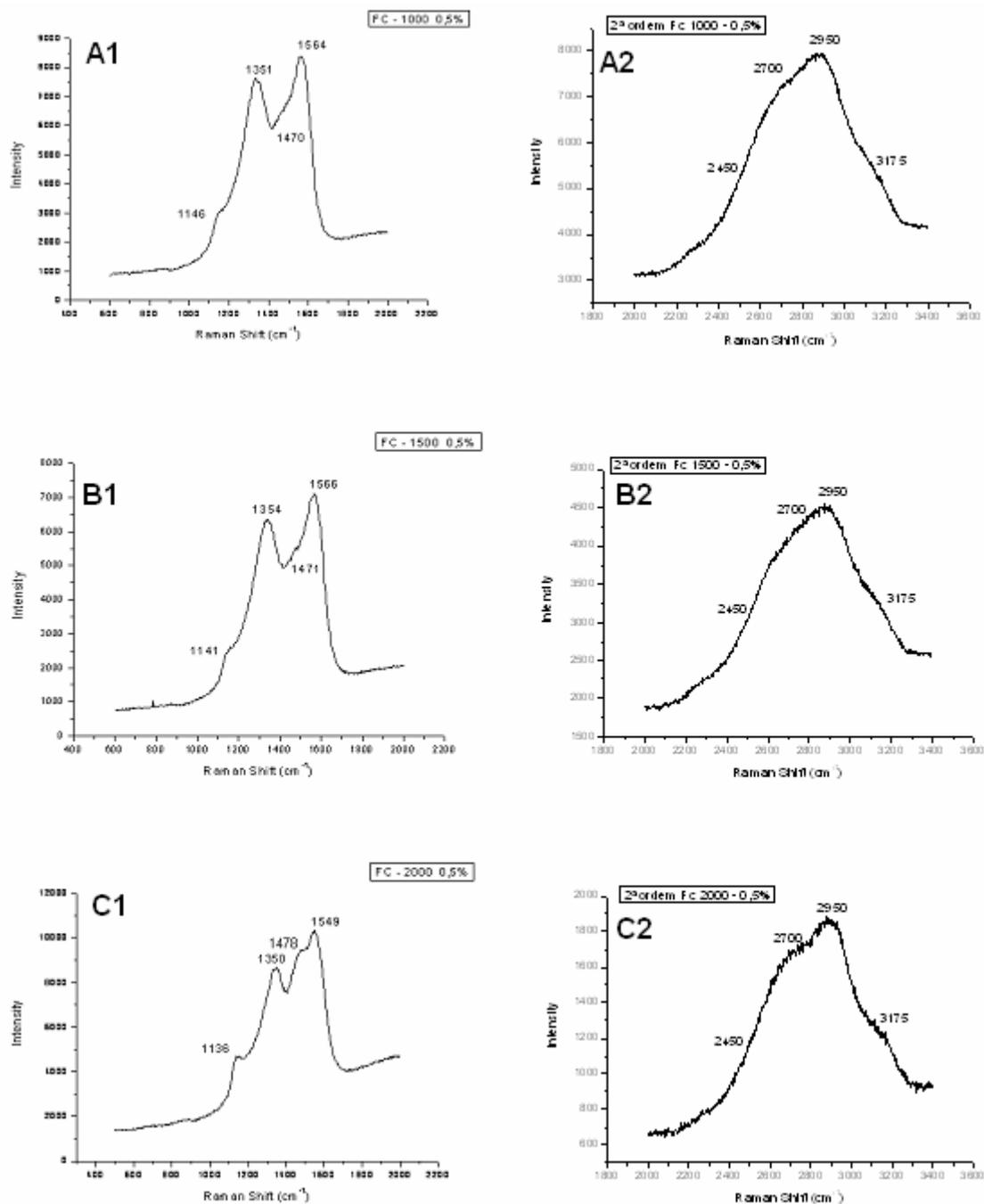


Figura 4.13 – Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH_4 de 0,5%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).

Na imagem 4.13 (A1) não se observa uma grande desenvolvimento dos picos 1150 e 1450 cm^{-1} de onde é possível tirar informação do aparecimento do nanodiamante, pois estes picos sempre aparecem juntos com o nanodiamante. Mas por outro lado na imagem (A2) não é percebido nenhuma alteração

relevante no espectro de segunda ordem para que se possa afirmar sobre a grafitação do filme, pode ser que este filme não seja o melhor filme crescido em qualidade, mas também não apresenta aspectos que o qualifique como um filme de baixa qualidade. Na imagem (B1) já é percebido o desenvolvimento dos picos referente ao transpoliacetileno o que serve como indicativo da predominância do carbono da espécie sp^3 a espécie de carbono referente ao diamante. (B2) não apresenta evolução das bandas que poderiam indicar a grafitação do filme. Na imagem 4.13 (C1) os picos referentes ao transpoliacetileno aparecem com mais intensidade como explicado anteriormente indicam a presença de uma quantidade maior de carbono da espécie sp^3 . A imagem (C2) uma pequena evolução pico 2950 cm^{-1} o que deve ser atribuído a um leve aumento na quantidade de carbono da espécie sp^2 o carbono grafite.

E com a descrição dos espectros Raman da Figura 4.14, encerraremos as discussões das análises Raman dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000. Como pode ser constatada a espectroscopia de espalhamento Raman é uma ferramenta muito utilizada para obter resultados sobre o tipo de estrutura crescida nos filmes de diamante em geral.

Na Figura 4.14 a imagem (A1) mostra um aumento dos picos 1350 e 1580 cm^{-1} o que representa um aumento da banda D e banda G respectivamente. A banda D é responsável por fornecer informações sobre possíveis defeitos na estrutura do material, defeitos esse que podem ser torção da rede ou uma falta de simetria ocasionada por tensões geradas durante o processo de crescimento desse filme. A banda G é a assinatura do carbono tipo grafite é o sinal captado de Raman da vibração da rede cristalina da grafite é a marca registrada da grafite. Na imagem (A2) também se percebe os picos 2700 e 2950 cm^{-1} mais evidenciados, o que pode ser um indicativo da predominância da espécie sp^2 . Na Figura 4.14 (B1) essa situação da grafitação do filme aparenta uma ligeira redução e pode-se observar o pico do transpoliacetileno começando a se recuperar a aparecer em torno de 1490 , o que pode indicar um aumento na quantidade de sp^3 existente no filme. Já no espectro (B2) não se observa nenhuma evolução dos picos que poderiam indicar a grafitação destes filmes

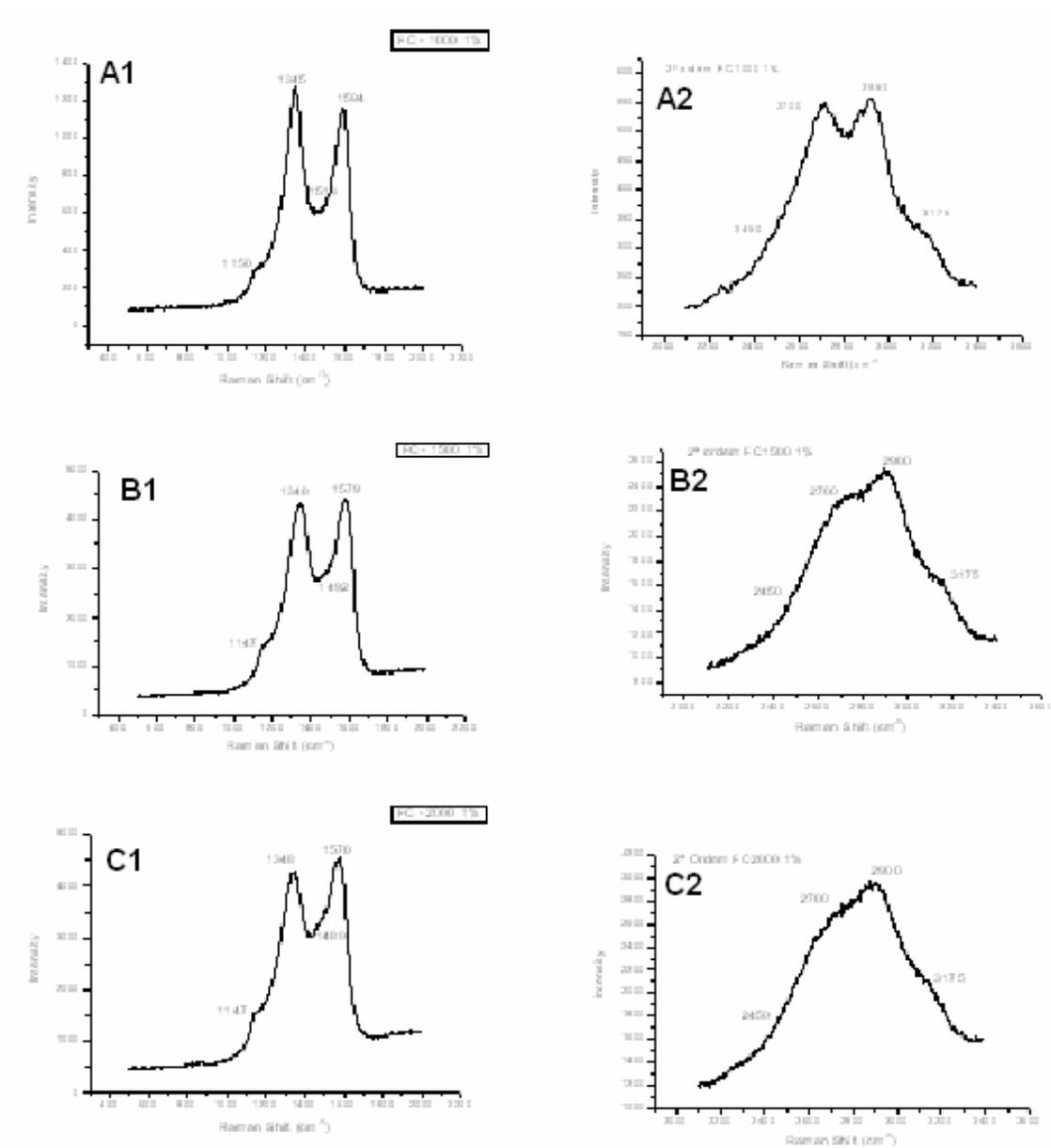


Figura 4.14 – Raman de primeira e segunda ordem dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de CH₄ de 1%: ND/FC-1000 (A1 e A2), ND/FC-1500 (B1 e B2), ND/FC-2000 (C1 e C2).

como visto no espectro de primeira ordem a quantidade de carbono sp³ deve ser maior do que a de sp². No espectro (C1) tem-se uma diminuição ainda maior que a vista no espectro do filme na FC-1500 para os picos das bandas D e G. Observa-se também uma participação maior do pico 1490 cm⁻¹ indicando o aumento do transpoliacetileno que sempre está vinculado ao nanodiamante.

Na imagem (C2) os picos 2700 e 2950 cm^{-1} são bastante atenuados indicando à predominância do carbono tipo diamante sp^3 .

4.3 – Crescimento de nanotubos de carbono sobre fibra de carbono

Os nanotubos de carbono foram crescidos sobre as FC-1000, FC-1500 e FC-2000 pelo processo TOCVD (*"Tubular Oven Chemical Vapor Deposition"*). Foi utilizado nesses crescimentos um gás de arraste o nitrogênio e dois precursores o ferroceno e a canfora. A seguir serão apresentadas as imagens feitas no MEV para análise da morfologia do material crescido sobre as fibras. As imagens confirmam que foi possível realizar o crescimento de nanotubo de carbono sobre fibras de carbono com diferentes índices de grafitação utilizando essa técnica que consiste em crescer os nanotubos em um forno tubular.

Na Figura 4.15 estão apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura dos crescimentos de nanotubos de carbono sobre as fibras de carbono, (A e A1) FC-1000, (B e B1) FC-1500 e (C e C1) FC-2000. Nas imagens (A e A1) é visto que o nanotubo não cresceu sobre toda a FC-1000, este material crescido sobre a fibra não apresenta a formação característica dos nanotubos que são os capilares orientados. Nas imagens (B e B1) é visto uma morfologia similar sem capilares orientado, mas nesta fibra FC-1500 aparentemente o crescimento recobriu toda a superfície das fibras e até é possível perceber na imagem (B1) dois capilares que parecem muito com nanotubo orientado. Já nas imagens (C e C1) podemos observar uma densidade ainda maior nanotubos crescidos sobre a fibra de carbono 2000, a exemplo da FC-1500 a FC-2000 também apresenta toda sua superfície coberta por esta nanoestrutura de carbono.

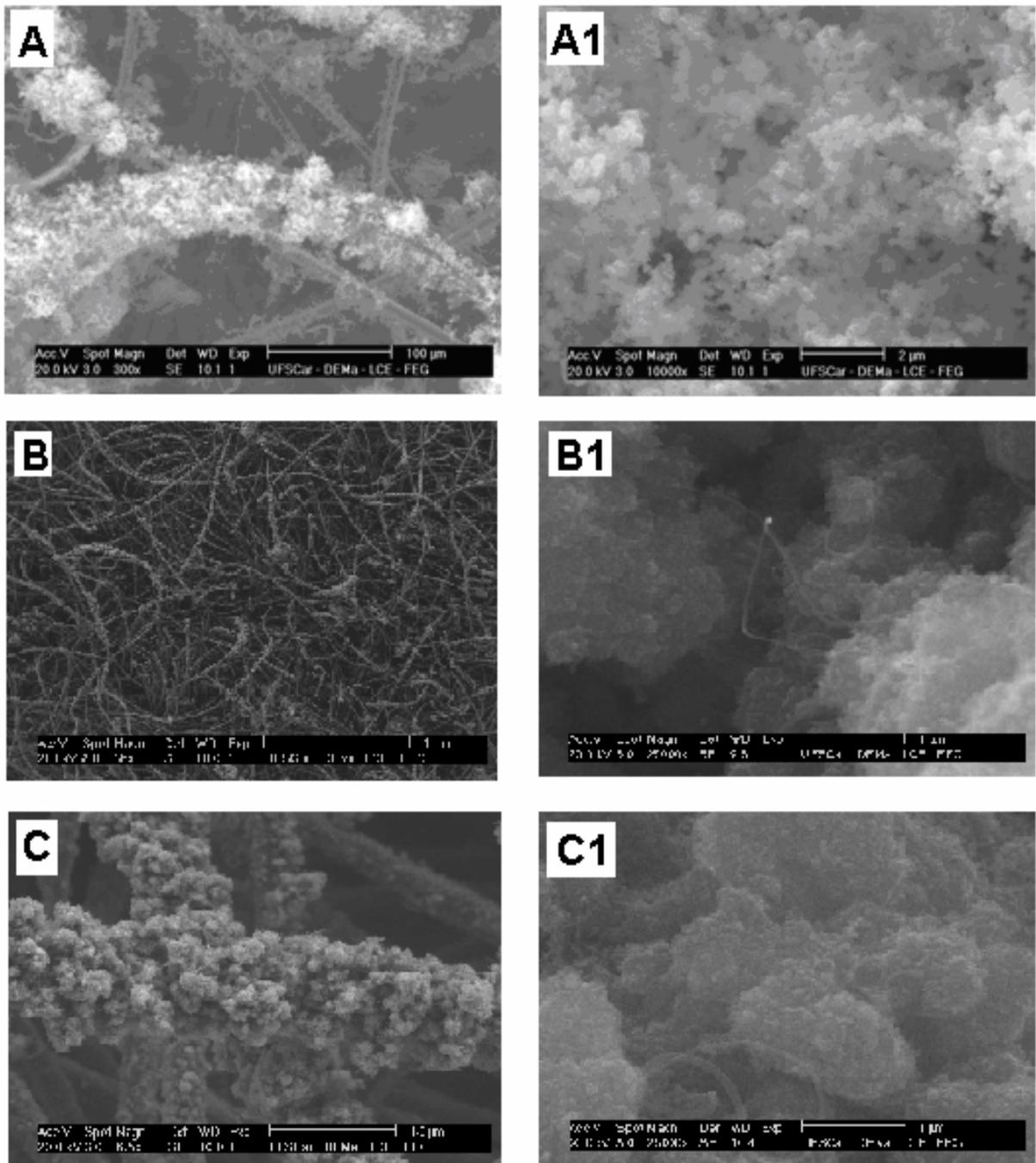


Figura 4.15 - MEV das fibras de carbono após crescimento de nanotubos, FC-1000 (A e A1), FC-1500 (B e B1), FC-2000 (C e C1).

4.3.1 – Raman das amostras de NTC/FC

Com o uso da caracterização pelo espectro Raman é possível realizar uma análise comparativa dos espectros obtidos com os crescimentos de nanotubos

de carbono sobre as fibras de carbono e uma amostra de nanotubo de carbono de boa qualidade. A primeira ordem mostra duas bandas dominantes, chamadas de banda D e G. A banda D é encontrada com um máximo entre $1355\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ é a indicação da desordem na estrutura cristalina, o que não ocorre em cristais perfeitos onde essa banda desaparece. A máxima intensidade da banda G ocorre entre $1575\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ e é uma característica da estrutura gráfitica ordenada como já mencionado é a assinatura da estrutura gráfitica.

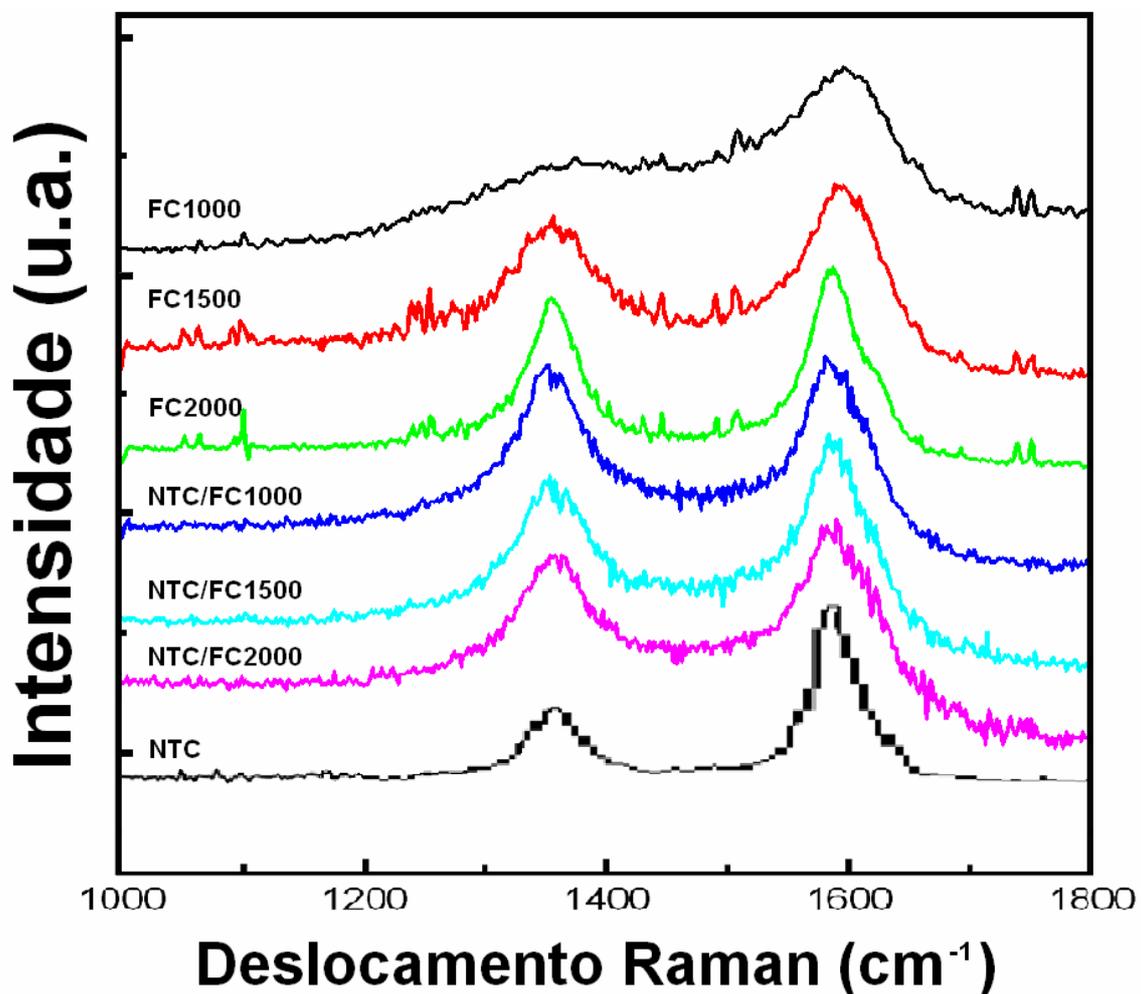


Figura 4.16 - Espectroscopia Raman das fibras sem nanotubo e com nanotubo respectivamente.

Nos três primeiros espectros analisando de cima para baixo a Figura, podemos acompanhar a evolução da grafitação das fibras de carbono 1000 e 1500 e 2000. Com o estreitamento das bandas D e G pode-se dizer que a FC-2000 está mais grafitada do que a FC-1000 isto foi lembrado, pois ao se comparar os espectros das fibras com nanotubo pode-se avaliar que houve uma diminuição da grafitação das fibras pois as bandas apresentam após o crescimento uma largura maior do que apresentada pela FC-2000 sem o nanotubo, que possui maior quantidade de carbono sp^2 em sua estrutura. Comparando os espectros com o espectro do nanotubo nota-se que essas nanoestruturas de carbono crescidas sobre as fibras de carbono não se aproximam de um nanotubo de qualidade. Certamente é um material carbonoso com carbonos da espécie sp^2 e com bastante defeito estrutural, pois a banda D quase possui a mesma intensidade e largura da banda G. Com essa caracterização não é possível responder de forma clara e objetiva se o material crescido sobre as fibras de carbono é realmente nanotubo. Portanto, faz-se necessário a realização de mais experimentos e análises mais detalhadas para avaliar de forma clara essas nanoestruturas de carbono formadas sobre as fibras independentemente da TTT destas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Foi obtido com sucesso filmes de nanodiamante sobre fibras de carbono otimizando diferentes parâmetros experimentais tanto no crescimento dos filmes como na produção das FC, a partir da PAN, carbonizadas em temperaturas de 1000, 1500 e 2000 °C. Com as análises de espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X foi possível determinar que a FC-2000 apresentou a estrutura gráfica mais organizada. Por outro lado as análises de XPS foram importantes para determinar os grupos funcionais das fibras onde a FC-1000 apresentou também a maior quantidade de oxigênio entre as demais com menor valor de carbono gráfico. Desta forma a FC-1000 participou de forma mais efetiva no crescimento de nanodiamante devido essa maior quantidade de grupos oxigenados em sua superfície. No crescimento de ND sobre FC-1000 com 0,25 % de metano esse processo de recombinação dos átomos de hidrogênio e carbono com o oxigênio fez com que a taxa de crescimento fosse reduzida e com isso o filme não cobriu toda a superfície da fibra. Mas a baixa concentração de metano no crescimento das FC-2000 protagonizou a obtenção de um filme de nanodiamante com excelente qualidade, observado na espectroscopia de espalhamento Raman o pico de diamante bastante pronunciado que forneceu embasamento para relatar que o nanodiamante obtido foi de excelente qualidade. Os resultados obtidos mostram que com o aumento da concentração de metano para 0,5% e 1% a interação do oxigênio com o carbono e o hidrogênio continua a acontecer porém como o ambiente de crescimento está com excesso de carbono os efeitos causados por essas interações sobre a morfologia dos filmes são bastante atenuados não interferindo mais de forma a prejudicar a formação do filme.

Quanto ao crescimento do nanotubo de carbono com as caracterizações realizadas apenas foi possível afirmar de que houve um crescimento de nanoestruturas de carbono tipo grafítico, que não caracterizam um nanotubo de carbono de boa qualidade, sem formação de capilares que obedecem a uma orientação preferencial. No entanto, os resultados mostraram que esse crescimento pode ser viável e futuros experimentos são necessários para um estudo mais detalhado desses crescimentos para determinar qual a melhor condição de crescimento sobre as fibras de carbono e se o método utilizado é eficiente para esse tipo de crescimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, J.E.; CLARKE, A.J. Oxidation of acrylic fibres for carbon fibres formation. **Nature**, v. 243, p. 146-150, 1973.

BARANOV, A.V.; BEKHTEREV, A.N.; BOBOVICH, YA.S.; PETROV, V.I. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon. **Optics and Spectroscopy**, v.62, p. 612-616, 1987.

BARROS, R. C. M. ; CORAT, E. J. ; FERREIRA, NEIDENEI GOMES ; SOUZA, T. M. ; AIROLDI, VLADIMIR JESUS TRAVA ; LEITE, NELIA FERREIRA ; IHA, KOSHUN . Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1323-1332, 1996.

BRIGGS, D.; SEAH, M. P., **Practical surface analysis**, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. 2. ed. v.1. p.19-141, 1990.

C. SOUTIS Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. **Materials Science and Engineering: A**, v.412, p 171-176, 2005.

CALLISTER, W. D. **Ciência de engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro, LTC, 2002. 589 p.

CARVALHO, A. C. M. **Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono**. Campinas. 167p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, 2004.

CARVALHO, R.M. Fibras de carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletródico, **Química Nova**, v. 22, n. 4, 1999.

CHAND, S. Review carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v.35, p.1303-1313, 2000.

Coluna de análise MEV. Disponível em <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acessado em 24 Ag. 2009.

CONTESTABILE, M; PANERO, S.; SCROSATI, B. A laboratory-scale lithium battery recycling process. **Journal of Power Sources**, v. 83, p. 75–78, 1999.

CULLITY, B. D. **Elements of X ray diffraction**. Reading, Massachusetts, MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DIEFENDOR, R. J.; TOKARSKY, E. High-performance carbon fibers. **Polymer Engineering and Science**, v. 15, p. 150, 1975.

DONNET, J-B.; BANSAL, R.C. **Carbon fibers**. New York: Marcel Dekker, p 470, 1990.

E.C. ALMEIDA, A.V. DINIZA, V.J. TRAVA-AIROLDI AND N.G. FERREIRA Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations. **Thin Solid Films**, v.485, p 241-246, 2005.

EDIE, D.D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. **Carbon**, v. 36, p. 345-362, 1998.

EDMONDS, T. E.; Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 175, p. 1-22, 1985.

FALCO, C. M. The Art and Materials Science of 190-mph superbikes. **Materials Research Society**, v.28, 2003.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.

GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Sci**, v. 29, p. 211–259, 1999.

GUIGON, M.; OBERLIN, A.; DESARMOT, G. Microtexture and structure of some highmodulus PAN-based carbon fibers. **Fiber Science and Technology**, v. 20, p. 177, 1984.

HAMADA, N; SAWADA, S; OSHIYAMA,A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579 - 1581, 1992.

HIDEKI KURAMITZA, YOHSUKE NAKATAA, MIKIO KAWASAKIB AND SHUNITZ TANAKA, Electrochemical oxidation of bisphenol A. application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. **Chemosphere**, v.45, p 37-43, 2001.

HOFFMAN, A.; GOUZMAN, I.; MICHAELSON, S. Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: from experiment to theory. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 14-26, 2006.

HOFFMAN, W.P.; HURLEY, W.C.; LIU, P.M.; OWENS, T.W. The surface topology of nonshear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM. **Journal of Materials Research**, v. 6, p. 1685, 1996.

HONGQI XU. Nanotubes: The logical choice for electronics? **Nature Materials**, v.4, p 649-650, 2005.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

J. P. DAVIM, AND PEDRO REIS. Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments. **Composite Structures**, v.59, p 481-487, 2003.

JENKINS, G.M.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons-carbon fiber, glass and char**. Cambridge University Press, 1976.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

KNOW, S. J.; PARK, J. G. Theoretical analysis of the graphitization of a nanodiamond. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, p. 386215, 2007.

KROTO, H. W. ; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

LEE, Y-J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity, **Journal of Nuclear Materials**, v.25, p. 174-179, 2004.

LEVY, F. **Introdução à nanotecnologia molecular**. Conferência proferida na Academic Interdisciplinaire dès Sciencis de Paris: AISP, 2000.

MANSSON, J. C. **Acrylic fiber technology and applications**. New York, USA: Marcel Dekker: 1995.

MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 053115, 2007.

MAY, P. W.; MANKELEVICH, YU. A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures: a generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v.100, p 1-11, 2006.

MOULDER, J. F.; STICKLE, F. W.; SOBOL, P. E.,; BOMBEM, K., D., **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Minnesota, Eden prairie 55344 USA, p. 9-12; 16-29, 1992.

N. G. FERREIRA, L. L. G. SILVA AND E. J. CORAT. Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. **Diamond and Related Materials**, v.11, p 657-661, 2002.

N. G. FERREIRA, L. L. MENDONÇA, V. J. T. AIROLDI AND J. M. ROSOLEN Electrochemical intercalation of lithium into boron-doped CVD diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. **Diamond and Related Materials**, v.12, p 596-600, 2003.

NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystal of graphite. **Physical Review B**, v. 20, p. 392-401, 1979.

OBERLIN, A. Carbonization and graphitization, **Carbon**, v. 22, p. 521-541, 1984.

PEEBLES, L.H. **Carbon fibers: Formation, structure, and properties**. Flórida, USA: CRC Press, 1995.

PERRET, R.; RULAND, W. The microstructure of PAN-based carbon fibers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 3, p. 525-532, 1970.

PETER J. F. HARRIS, Author, Eduardo Hernández, Reviewer, and BORIS I. YAKOBSON Carbon nanotubes and related structures: New materials for the twenty-first century. **American Journal of Physics**, v.72, p 415, 2004.

PIERSON, H.O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes - properties, processing and applications**. New Jersey, USA: William Andrew Publishing/Noyes, Park Ridge, 1993.

PÓCSIK, I.; HUNDHAUSEN, M.; KOÓS, M.; LEY, L. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.227-230, p. 1083-1086, 1998.

RABEAU, J.; JOHN, P.; WILSON, J. I. B.; FAN, Y. The role of C₂ in nanocrystalline diamond growth. **Journal Applied Physics**, p. 96-101, 2004.

RADOVANOVIC, E. **Utilização de polímeros de silício como precursores de SiC e SiC_xO_y na obtenção de compósitos contendo fibras de carbono**. 2000. 120p. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

RAY BAUGHMAN, ANVAR ZAKHIDOV, Walt de Heer carbon nanotubes--the route toward applications. **Science**, v.297, p 787-792, 2002.

REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions Royal Society of London A**, v. 362, p. 2271-2288, 2004.

ROBERTSON, J. Diamond-Like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering - R**, v. 37, p. 129-281, 2002.

ROCHEFORT, A. **Multiwall carbon nanotubes structure**. Disponível em <www.nanotech-now.com/images/multiwall-large.jpg>. Acesso em: 27 Jun. 2009.

ROMERO, J. G. V. **Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, adsorção de gases, espectroscopia Raman, MEV e MET**. Campinas. 154p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", 2002.

RONG-SHENG CHEN, WEI-HUA HUANG, HUA TONG, ZONG-LI WANG, AND JIE-KE CHENG. Carbon fiber nanoelectrodes modified by single-walled carbon nanotubes. **American Chemical Society**, p 6341-6345, 2003.

ROSSI, A.; ELSENER, B.; SPENCER, N. XPS surface analysis: imaging and spectroscopy of metal and polymer surface **Spectroscopy Europe** p.14-19.

SALITRA, G., SOFFER, A., ELIAD, L., COHEN, Y., AURBACH, D., Carbon electrodes for double-layer capacitors I. relations between ion and pore dimensions, **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, 2000.

SHINDO, A. Some properties of PAN-based carbon fiber. **Journal Ceramic Society Japan**, v. 108, p. S35-S40, 2000.

SIVY, G.T.; COLEMAN, M.M. Fourier transform ir studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—II : acrylonitrile/methacrylic acid copolymers. **Carbon**, v. 19, p. 127-131, 1981a.

SIVY, G.T.; COLEMAN, M.M. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—IV : acrylonitrile/acrylamide copolymers. **Carbon**, v. 19, p. 137-139, 1981b.

SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New Jersey: A Wiley-Interscience Publication, 1994.

THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant Raman scattering in graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 5214-5217, 2000.

WINTER, M.; BESENHARD, J.O.; SPAHR, M.E.; NOVÁK, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. **Advanced Materials**, v.10, p. 725-750, 1998.