



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DE COMPÓSITOS DE SILICONE COM NANOTUBOS DE CARBONO

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq)

Lucas Mateus Linares Pereira
(Universidade Federal de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: lucas.liinares@gmail.com

Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: corat@las.inpe.br

Dra. Erica Freire Antunes (LAS/INPE, Co-orientadora)
E-mail: ericafa2009@hotmail.com

COLABORADORES

Vagner Eduardo Caetano Marques (LAS/INPE)
Alfredo Gonzatto Netto (ICT/UNIFESP)

Julho de 2014



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DE COMPÓSITOS DE SILICONE COM NANOTUBOS DE CARBONO

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq)

Lucas Mateus Linares Pereira
(Universidade Federal de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: lucas.liinares@gmail.com

Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: corat@las.inpe.br

Dra. Erica Freire Antunes (LAS/INPE, Co-orientadora)
E-mail: ericafa2009@hotmail.com

COLABORADORES

Vagner Eduardo Caetano Marques (LAS/INPE)
Alfredo Gonzatto Netto (ICT/UNIFESP)

Julho de 2014

Sumário

1. Introdução	1
2. Materiais e Métodos	3
3. Resultados e Discussões	7
3.1. Parte 1	7
3.2. Parte 2	8
4. Conclusão e Trabalhos Futuros	12
5. Referências	13

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos de borracha reforçados com feltro de quartzo revestidos por nanotubos de carbono. Este relatório descreve os procedimentos de deposição de nanotubos sobre feltro de quartzo em reatores de Deposição Química via fase Vapor (CVD – chemical vapour deposition) contendo uma mistura de ferroceno e cânfora em um forno tubular. Descreve-se também a produção de compósitos e apresenta-se os resultados de alguns testes elétricos realizados.

ABSTRACT

In this work were produced rubber composites reinforced with felt quartz coated with carbon nanotubes. This report describes the procedures of how the nanotubes were deposited in Chemical Vapor Deposition (CVD) reactors containing a mixture of ferrocene and camphor inside a quartz tube furnace, besides report the means of production of composites and the results of electric tests performed.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas 2 décadas, uma área de pesquisa que vem crescendo tanto no Brasil como no mundo todo é a de materiais nanoestruturados. Apartir disso, pesquisadores e cientistas começaram a estudar diversos tipos de materiais e descobriram um bastante interessante, os Carbonosos. Incluindo os fulerenos, grafenos e os nanotubos de carbono (CNT's), apresentam características fascinantes em sua ligações químicas, capacidades estruturais, resistividades elétricas e mecânicas. Isso tudo porque ele é capaz de realizar diferentes tipos de hibridização (sp , sp^2 , sp^3).

Até meados de 1985, existiam apenas duas formas cristalinas do carbono: grafite e diamante. Foi quando Kroto e seus colaboradores, a partir da análise do espectro estelar sintetizaram uma nova estrutura para o carbono, os fulerenos. Após 6 anos de muitas pesquisas, o cientista Sumio Iijima descobriu outra estrutura para o carbono, os nanotubos de carbono, utilizando a pirólise de eletrodos de grafite. Nesse ínterim, com os estudos aprofundados e o advento da área tecnológica, foi possível descobrir diversas formas de sintetizar esse CNT's: síntese catalítica utilizando sílica e alumina como suportes para o crescimento das estruturas; deposição química via fase vapor (CVD); erosão à laser, entre outros. Contudo, há uma desvantagem na maioria dessas formas de crescimento, impureza que estes depositam nos CNT's. O único método de síntese dentre estes que diminui as impurezas é o processo de CVD [1][2], que foi utilizado para a obtenção dos nanotubos neste experimento.

Os CNT's são estruturas nanométricas formados por diversas folhas de grafenos enroladas em cilindro, tendo como constituição básica as ligações covalentes C-C. Eles tem diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos de micrômetros. O diagrama de formação dos nanotubos, dependendo do ângulo de helicidade, pode ser definido por armchair, zig-zag ou quiral. Estes, podem ter três tipos de estruturas: Parede simples, Parede Múltipla ou Parede Dupla. Neste trabalho será utilizado o CNT's de parede múltipla, isso porque é o tipo de estrutura que é mais fácil de ser obtida, conseqüentemente, tendo menor investimento financeiro[3].

O confinamento quântico ao longo da circunferência do tubo possibilita que os nanotubos apresentem comportamento metálico ou semicondutor dependendo da sua quiralidade. Se a diferença entre os índices quirais (n,m) for um múltiplo de 3 ou zero então o nanotubo é metálico no caso contrário será semicondutor [4].

Sensores de deformação são extremamente utilizados para medidas de força e pressão para monitoramento e controle estrutural, são empregados principalmente em testes biomecânicos em próteses, por exemplo[4].

Atualmente são utilizadas folhas de metal para tal finalidade. Apesar de serem precisas e de baixo custo, elas são limitadas em alguns aspectos, como sua baixa resistividade ao ser exposta a elevadas temperaturas. Portanto, para evitar erros e aumentar a eficácia do sensor, nanotubos de carbono vem sendo utilizado como matéria-prima deste, pois apresentam propriedades favoráveis a finalidade desejada, são bons condutores, têm propriedades mecânicas e elásticas que favorecem a otimização dos sensores, estabilidade e condutibilidade térmica, etc [5][6][7].

Neste trabalho, será utilizado o método de CVD para crescimento de nanotubo sobre feltro de quartzo para sua futura aplicação em sensores de deformação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

PARTE 1: Síntese dos nanotubos e produção dos compósitos

- Síntese dos nanotubos sobre feltro de quartzo

Para o crescimento dos nanotubos, o método utilizado foi o de deposição química via fase vapor (CVD). Este processo tem como base o aquecimento de uma mistura a fim de que ocorra sua pirólise e em seguida a deposição do nanotubo de carbono em um substrato específico, no caso, feltro de quartzo. A figura 1 mostra a estrutura do forno utilizado. Este é constituído de um tubo de quartzo de 100 cm de comprimento e aproximadamente 5 cm de diâmetro. Além disso, disso o reator possui uma resistência externa no começo do tubo, sistema de vácuo e exaustão dos gases produzidos. Apesar do tubo ser longo, sua área de aquecimento é de apenas 15cm.

Para início dessa técnica é feita uma mistura de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) e cânfora ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) na proporção 16% e 84%, respectivamente, de suas massas. O substrato de feltro de quartzo de 14 cm é posicionado na região de aquecimento, o forno é então aquecido a 850°C para que ocorra a deposição dos nanotubos.



figura 1: reator utilizado para o crescimento de CNT

Feito isso, inicia-se o processo de síntese dos CNT's. Na parte frontal do tubo, é posicionada uma barca que contém a mistura de ferroceno e cânfora. Em seguida, é fechado o tubo e ligado a bomba de vácuo, a fim de que todo ar seja removido. Excluído todo o ar, fecha-se a bomba e é injetado gás N₂ em aproximadamente 200 sccm. Com isso, a pressão se elevará e é esperado que chegue até 0,93 atm e nesse instante abre-se o sistema de exaustão para que a pressão no tubo seja aproximadamente a mesma que a pressão atmosférica, 1 atm.

A região de evaporação da mistura ferroceno/cânfora é aquecida a aproximadamente 200 °C sublimando a mistura, o gás N₂ atua como gás de arraste levando os precursores evaporados para a região de deposição a 850 °C.

Todo o processo de crescimento dos CNT's tem aproximadamente 50min de duração. Por fim, é desligado N₂, deixado aberto a exaustão e retirado o feltro de dentro do tubo.

Retirado o feltro é dado início ao processo de criação do compósito.

- **Produção dos compósitos**

O método utilizado para a síntese do compósito é o de infusão a vácuo. A figura 2 mostra o equipamento utilizado.

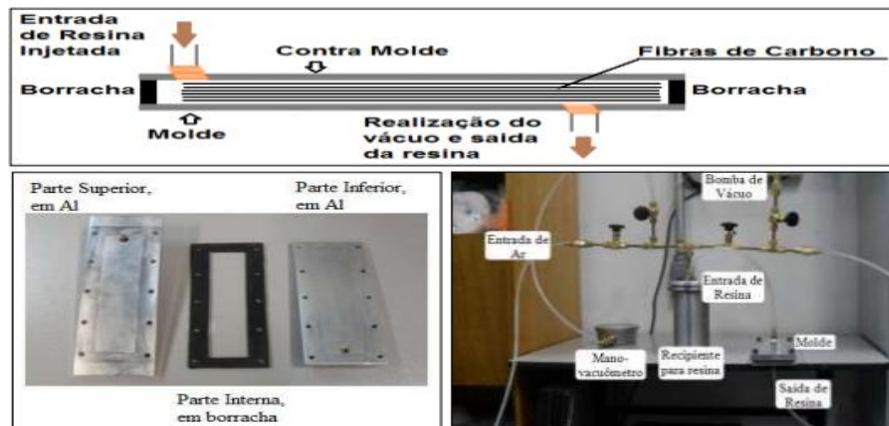


Figura 2: Acima está o esquema do molde utilizado. No canto esquerdo inferior está a imagem do molde e no lado inferior direito está o equipamento utilizado.

Retirado o feltro do reator, ele é introduzido em um molde de aproximadamente 17cm de diâmetro por 10cm de largura com uma vedação de uma borracha que possui as mesmas dimensões do molde, entretanto, com uma área interna suficiente para colocar o feltro. Ele também possui 2 extremidade nas superfícies que permite a entrada de ar e da resina.

O sistema todo inclui também 3 mangueiras que são responsáveis pela passagem do ar, resina e um auxilia na medição de pressão.

Feito isso, o molde é acoplado ao sistema e fechado. Por seguinte, coloca-se uma resina dentro de um recipiente, mostrado na figura 3. A resina é feita de Polidimetilsiloxano (PDMS Eszil-44) onde a proporção entre a resina e o catalisador é de 10:1 e possui aproximadamente 100g no total. Finalmente, dá-se início a síntese do compósito.



Figura 3: Recipiente onde é colocado a resina.

Conferido se todo o sistema está fechado, é aberta a válvula responsável pelo vácuo e liga-se a bomba de vácuo para que não haja bolhas na resina e o compósito se mantenha homogêneo.

Deixa-se ligado o vácuo por aproximadamente 15 min. Em seguida, ele é desligado, fechado a válvula de vácuo e aberta a de ar comprimido. O ar tem pressão em torno de 0,8 bar. A diferença de pressão faz com que a resina seja transferida do recipiente para o molde.

Esse processo leva cerca de 40 min e sabe-se que está finalizado após a saída

de resina pelo lado oposto da entrada. Assim, é retirado o molde do sistema e deixado-o fechado por 24h para o tempo de cura da resina.

Passado esse tempo, o molde é aberto e o compósito está pronto. Por fim, corta-se o compósito em tamanhos variados, tornando-os corpos de prova que serão utilizados nos estudos de caracterização elétrica através de resistência mecânicas.

PARTE 2: Novo método de deposição dos nanotubos

Nesse processo, também é utilizado o forno CVD com as mesmas características de aquecimento. Entretanto, os carbonos utilizados para a síntese dos nanotubos não advém apenas do ferroceno e da cânfora em pó, mas de uma solução de cânfora e ferroceno em hexano. O substrato utilizado também sofreu alteração. Usa-se então fibras de carbono.

A solução agora utilizada contém as mesmas quantidades antes utilizada de ferroceno e cânfora em uma concentração de 500g/L.

- **Deposição de nanotubos sobre fibras de carbono**

O processo é semelhante ao anterior, entretanto, a solução de cânfora e ferroceno saturada em hexano é vaporizada para dentro do forno de crescimento que está a 800°C a uma taxa de 0,15 mL de solução a cada 30s. Além disso, foi deixada a fibra de carbono pré aquecida em uma temperatura de 450°C. Por fim é colocado a fibra na região de crescimento e mantida ela lá por tempos diferentes, com o propósito de estudar qual o tempo necessário para a síntese de CNT's.

Foram realizados também crescimentos variando-se a concentração de cânfora e de ferroceno para estudar a taxa de deposição de CNT's sintetizado.

3. Resultados e Discussões

Parte 1:

Com respeito aos CNT crescidos: boa qualidade cristalina, alta densidade e verticalmente alinhados. Entretanto, não é possível ter um controle da quantidade de CNT produzido e ainda possui bastante [Fe]. A figura 4 mostra o feltro antes de depois de crescidos os nanotubos. A figura 5 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos crescidos sobre as fibras de quartzo, nelas pode-se perceber o alinhamento dos nanotubos sobre a fibra.



Figura 4: A esquerda: fibra sem CNT. A direita: Fibra com CNT

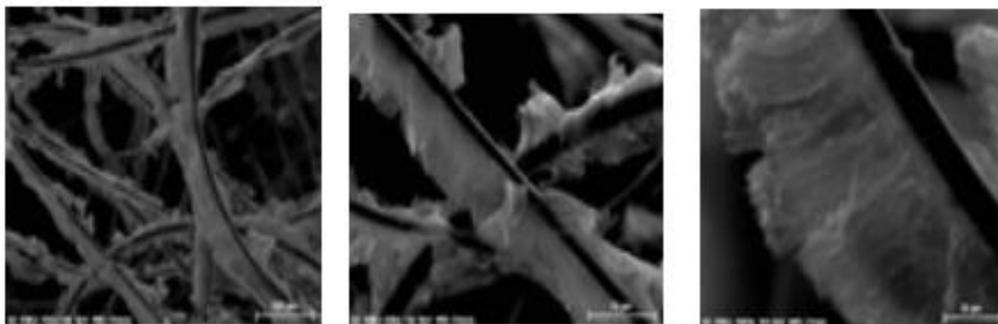


Figura 5: microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos crescidos sobre as fibras de quartzo ampliadas 150, 500 e 1000 vezes, respectivamente.



Figura 6: Compósito obtido.

A figura 6 mostra um dos compósitos obtidos, não foi possível chegar a um padrão. Ora por apresentar excesso de resina, ora por faltar resina ou/e por apresentar muitas bolhas. Entretanto, alguns testes de caracterização elétrica apresentaram resultados possivelmente satisfatórios para continuidade da pesquisa.

Parte 2:

A respeito do novo método de síntese de nanotubos foram feitos testes variando volume de solução, variação da concentração de cânfora, temperatura e de variação da concentração de Fe. Apartir disso, foram montadas tabelas especificando algumas variações com a massa de CNT formadas e feitas microscopia eletrônica de varredura em alguns dos nanotubos crescidos. A tabela 1 variando-se volume de solução, a tabela 2 variando-se concentração de cânfora, a tabela 3 variando-se temperatura e a tabela 4 variando-se a concentração de Fe.

Tabela 1- Variação da concentração de solução e quantidade de massa de CNT produzida. Temperatura fixa a 850°C, fluxo de N2 a 200 sccm, Hexano + Fe(16%) + 1g de Fe e duração de 30min.

Volume de solução (ml)	Massa de CNT (g)
5	0,55
10	1,68
15	2,47
20	3,57

Tabela 2: Variação da concentração de cânfora e quantidade de massa de CNT produzida. Temperatura fixa a 850°C, fluxo de N2 a 200 sccm, Hexano + Fe(16%) + 1g de Fe, volume de 10ml e duração de 30min.

Concentração de cânfora	Massa de CNT (g)
[1g/20ml]	0,37
[100g/L]	1,1
[200g/L]	1,51
[300g/L]	1,60
[400g/L]	1,68
[500g/L]	1,80

Tabela 3: Variação da temperatura e produção de CNT. Fluxo de N2 a 200 sccm, Solução de saturada de Hexano + Fe [25g/60ml], volume de 10ml e duração 30min.

Temperatura (°C)	Ocorrência da síntese de CNT
600	não cresce
650	não cresce
700	cresce
750	cresce
800	cresce
850	cresce

Tabela 2: Variação da concentração de Fe e produção de CNT. Temperatura fixa a 800°C, fluxo de N₂ a 200 sccm, [250g/L], volume de 0,4ml e duração de 1min.

% de Fe	Produção de CNT
16% + 1g	crece
16%	crece
12%	não cresce
8%	não cresce
4%	não cresce

As figuras 7, 8, e 9 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas nas amostras de pó de CNT's.

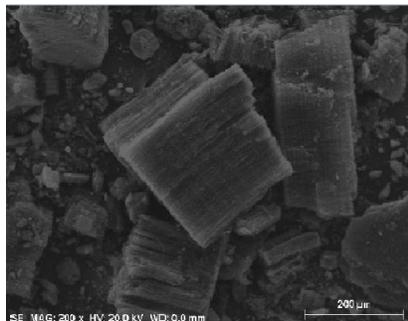


Figura 7: Microscopia realizada de nanotubo crescido com volume de 20ml e ampliado 200x.

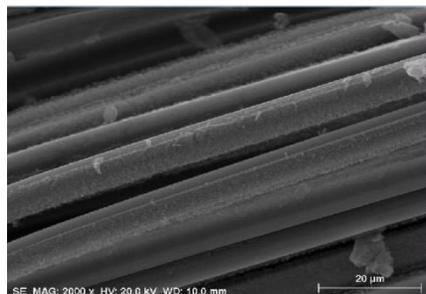


Figura 8: Microscopia realizada de nanotubo crescido sobre fibra de carbono com concentração de 16% de Fe.

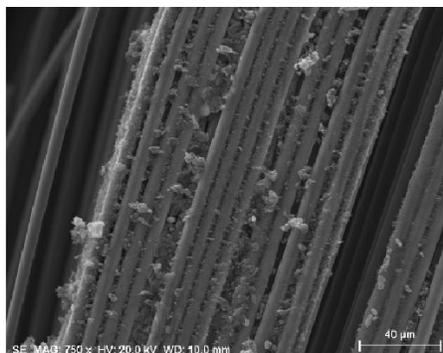


Figura 9: Microscopia realizada de nanotubo carbono crescido sobre fibra de carbono variando-se o volume de solução em 2 mL e a concentração de cânfora em 400g/L.

O gráfico 1 é um espectro de 1º ordem de deslocamento Raman de nanotubo crescido a uma temperatura de 800°C, fluxo de 200 sccm de N₂, com a concentração de 500g/L durante 30 min. Nele é possível perceber a qualidade do nanotubo, pois apresenta a banda G (segundo pico) do deslocamento Raman bem estreita e com alta intensidade de pico, indicando boa qualidade dos nanotubos.

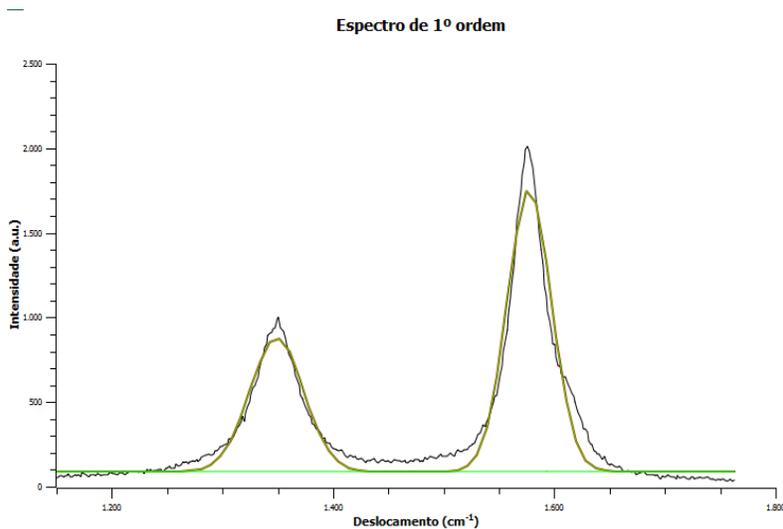


Gráfico 1 - Espectro de 1º ordem do nanotubo.

4. Conclusão e Etapas Futuras

Conclui-se que o crescimento dos nanotubos pela metodologia 1 apresenta muitas impurezas e incoerência na quantidade de CNT produzidos a cada síntese. Os compósitos criados por não apresentarem homogeneidade não são suficientes ainda, entretanto, a maioria apresentou resultados satisfatórios nos testes de resistência elétrica.

Pode-se perceber que através desse novo método de crescimento, os nanotubos apresentam melhor densidade, alinhamento, maior controle da quantidade de CNT sintetizados e por apresentarem menos carbono amorfo na sua composição, tem conseqüentemente nanotubos mais puros.

Estabelecendo-se uma comparação entre o método de síntese dos Nanotubos da parte 1 com a parte 2, pode-se afirmar que os da parte 2 são melhores.

A próxima etapa é o desenvolvimento dos compósitos por inserção de resina ou transferência dos nanotubos em fibras de carbono pré impregnadas com resina (prepreg), visando atender necessidades aéroespaciais.

5. Referências

- [1] Herbst, Marcelo Hawrylak; Macêdo, Maria Iaponeide Fernandes; Rocco, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 986-992, 2004
- [2] Lima, MSc. Márcio Dias; Bonadiman, Renato; Eltz, Bernardo. Nanotubos de Carbono Obtidos no Lacer por Deposição Química de Vapor Catalisada. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [3] Filho, Antônio Gomes de Souza; Fagan, Solange Binotto. Funcionalização de nanotubos de Carbono. Quím. Nova vol.30 no.7 São Paulo 2007
- [4] M. S . Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. "Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications". Berlin; New York: Springer, 2001.
- [5] D. Lee, H. P. Hong, C. J. Lee, C. W. Park, N. K.Min. Microfabrication and characterization of spray-coated singlewall carbon nanotubes film strain gauges. Nanotechnology 22 (2011) 455301.
- [6] Ribeiro, Ana Paula da Costa. Estrutura e propriedades elétricas e térmicas de nanotubos de carbono e de nanofluidos com líquidos iônicos. Universidade de Lisboa, 2012.
- [7] D. J. Cohen, D. Mitra, K. Peterson, M. Mahardiz. A Highly Elastic, Capacitive Strainn Gauge Based on PErcolating Nanotubes Networks. Nano Letter 12 (2012)1821-1825.
- [8] 6. HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. Appl. Phys. A