

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**Síntese de estruturas 3D de nanotubos de carbono verticalmente
alinhados, dopados e não-dopados, decorados com nanopartículas
de óxido de titânio, sua caracterização microestrutural e de
propriedades fotocatalíticas e elétricas**

por

Luiz Henrique Acauan

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, agosto de 2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

Síntese de estruturas 3D de nanotubos de carbono verticalmente alinhados, dopados e não-dopados, decorados com nanopartículas de óxido de titânio, sua caracterização microestrutural e de propriedades fotocatalíticas e elétricas

Luiz Henrique Acauan

Mestre em Engenharia

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, agosto de 2015

Teses apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Machado de Machado

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

“Não entra muito fundo no mar!”

Elcy Kühle

AGRADECIMENTOS

Esta tese não é o fruto de um trabalho desenvolvido por uma única pessoa. Durante a execução deste trabalho, inúmeras pessoas contribuíram para que fosse possível construir este projeto. As mais diversas contribuições sejam elas profissionais, acadêmicas ou então na forma de apoio e amizade, foram tão fundamentais quanto todo os conhecimentos adquiridos e análises realizadas durante os anos de pesquisa. Desde já, peço minhas sinceras desculpas pelos amigos que não são lembrados aqui, mas saibam que todos foram muito importantes para a conclusão deste trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao professor Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela orientação neste trabalho e pelo suporte após o fim da minha bolsa. Ao meu coorientador Daniel Baptista.

Quero pedir desculpas a minha família, que muitas vezes não pude dar-lhes a devida atenção que merecem. Agradeço especialmente a minha vó, que sempre deu ouvidos às minhas constantes lamúrias.

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo auxílio prestado, bem como por suas sugestões e observações valiosas. Especialmente ao “povo do 8º”, que suportou minhas impicâncias, piadas sem graça e ocupação de espaço. A todos os alunos de iniciação científica que participaram de alguma forma deste trabalho, em especial a Anna Carolina Dias por seu ótimo empenho neste último ano de doutorado.

Registro também meu agradecimento aos inúmeros laboratórios da UFRGS os quais foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, principalmente ao Centro de Microscopia Eletrônica, aos Laboratórios de Conformação Nanométrica, Microeletronica, Implantação Iônica, Laser e Ótica, LAPEC e LaSid. Nestes, aos professores Marcelo Pereira e Célia Mafalhti que me atenderam prontamente sempre que necessário e dispuseram do seu tempo para me ajudar. Aos alunos de pós-graduação destes laboratórios, Júlio Nardi, Pedro Lovato, Ismael Flores, Bárbara do Canto e Anselmo Mariani que foram partes ativas nas análises realizadas.

A Maria Rita Ortega Vega (LAPEC), Marcos Mamoru Hamanaka (CTI-Campinas) e Leonardo M. dos Santos (PUC), fundamentais na realização de alguns experimentos.

Ao Berry J. Wood, da Universidade de Queensland, que me ensinou tudo que eu sei hoje sobre *XPS*.

E por fim, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio e investimento durante esse período e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro cedido para a realização desta tese de Doutorado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivos Específicos	5
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
4.1	O Carbono e seus Alótropos	7
4.2	Grafeno	10
4.2.1	Métodos de obtenção do grafeno	11
4.3	Nanotubos de Carbono	16
4.4	Nanotubos de carbono dopados	19
4.5	Propriedades dos NTCs	22
4.5.1	Propriedades Mecânicas	22
4.5.2	Propriedades Eletrônicas	23
4.5.3	Propriedades Eletromecânicas.....	25
4.5.4	Propriedades Físico-Químicas	25
4.5.5	Propriedades Térmicas	26
4.6	Síntese de NTCs	26
4.6.1	Métodos a Altas Temperaturas	26
4.6.2	CVD.....	27
4.6.3	Síntese de NTC dopados	38
4.7	Estruturas 3D de carbono	39
4.7.1	Esponja de NTC	39
4.7.2	Híbrido grafeno/NTC	41
4.8	Dióxido de Titânio.....	42

4.9	<i>Atomic Layer Deposition</i>	44
4.10	Fotocatálise Heterogênea	46
4.11	Supercapacitância	50
4.11.1	Materiais para capacitores	53
4.12	Emissão de Elétrons por Campo Elétrico	55
4.13	Métodos de Caracterização	59
4.13.1	Espectroscopia Raman	59
4.13.2	<i>XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)</i>	65
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
5.1	Materiais	69
5.2	Síntese	70
5.2.1	Preparação dos substratos e catalisador	72
5.2.2	Síntese dos nanotubos.....	73
5.2.3	Pós-tratamento a plasma	75
5.2.4	Síntese da estrutura 3D.....	76
5.2.5	Deposição do TiO ₂	77
5.3	Caracterização	78
5.3.1	Morfológica.....	78
5.3.2	Análise química e de fases.....	79
5.3.3	Análise quantitativa	79
5.3.4	Propriedades fotocatalíticas	81
5.3.5	Propriedades capacitivas – Voltametria cíclica	83
5.3.6	Análise de emissão por campo	84
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
6.1	Síntese dos NTCs	87
6.1.1	Síntese dos NTCP	88

6.1.2	Síntese dos NTCN.....	91
6.1.3	Tratamento à plasma (NTCOx)	93
6.1.4	Avaliação das características químicas dos NTCs	97
6.2	Deposição de TiO₂ por ALD.....	101
6.2.1	Análise morfológica dos compósitos NTC-TiO ₂	101
6.2.2	Relação entre defeitos e deposição de TiO ₂	106
6.3	Estruturas 3D de NTCs.....	109
6.4	Aplicações.....	116
6.4.1	Fotocatálise	116
6.4.2	Supercapacitância.....	118
6.4.3	<i>Field emission</i> (emissão por campo).....	121
7	CONCLUSÕES	124
7.1	Síntese dos NTCs	124
7.2	Deposição das partículas de TiO ₂ por ALD.....	125
7.3	Formação da estrutura 3D (NTC-CG)sobre cobre.....	125
7.4	Aplicações em potencial.....	126
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	127
	REFERÊNCIAS.....	129
A)	ANEXO A	153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE NTC E GRAFENO. DADO COLETADO DE <i>WEB OF SCIENCE</i> (EM AGOSTO 2015).	3
FIGURA 1.2 – NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE TiO_2 . DADO COLETADO DE <i>WEB OF SCIENCE</i> (EM AGOSTO 2015).	4
FIGURA 4.1 - SEIS ALÓTROPOS DO CARBONO: A) DIAMANTE, B) GRAFITE, C) GRAFENO, D) CARBONO AMORFO, E) FULERENO C_{60} (<i>BUCKMINSTERFULLERENE</i> OU <i>BUCKYBALL</i>), F) NTCPU OU <i>BUCKYTUBE</i> . EDITADO DE [35]	8
FIGURA 4.2 - A) <i>NANOONIONS</i> [38], B) <i>NANOHORS</i> [39], C) <i>NANOBUDS</i> (EDITADO DE [40]) E D) NANOTORÓIDES.....	9
FIGURA 4.3 - REDE <i>HONEYCOMB</i> DO GRAFENO, MOSTRANDO AS DUAS SUBREDES TRIANGULARES E INTERDEPENDENTES, UMA EM AZUL (A) E A OUTRA EM AMARELO (B). A CÉLULA UNITÁRIA ESTÁ REPRESENTADA EM VERMELHO (EDITADO DE [42]).	10
FIGURA 4.4 – EXEMPLOS DE MÉTODOS DE PRODUÇÃO EM MASSA DE GRAFENO [63].	12
FIGURA 4.5 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESFOLIAÇÃO MECÂNICA: (A) O GRAFITE NATURAL POSTO ENTRE DUAS FITAS; (B) PRESSÃO ENTRE AS FITAS; (C) ESFOLIAÇÃO PROPRIAMENTE DITA; (D) A FITA COM OS PEDAÇOS DE GRAFITE É COLOCADA SOBRE UM SUBSTRATO DE SiO_2/Si ; (E) A FITA É RETIRADA DO SUBSTRATO; (F) PEDAÇOS DE GRAFITE E GRAFENO SOBRE O SUBSTRATO[65].....	13
FIGURA 4.6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EXFOLIAÇÃO DE GRAFITE EM FASE LÍQUIDA NA AUSÊNCIA (SUPERIOR DIREITO) E NA PRESENÇA (INFERIOR DIREITO) DE SURFACTANTE [66].....	14
FIGURA 4.7 – CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD. CASO DO CH_4 EM Ni E Cu[74].	15
FIGURA 4.8 - CONSTRUÇÃO DE NTCs PELA ADIÇÃO DE UM PLANO DE GRAFENO ENROLADO COM DUAS METADES DE FULERENOS NOS EXTREMOS [81].	16
FIGURA 4.9 - (A) UM NTCPM COM CINCO PAREDES <i>ARMCHAIR</i> (5,5), (10,10), (15,15), (20,20) E (25,25). (B) EXEMPLO DE <i>BUNDLES</i> COM CINCO NTCPUs (10,10).....	17

FIGURA 4.10 - A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO COMO UMA LÂMINA OU FOLHA DE GRAFENO HEXAGONAL É ENROLADA PARA FORMAR UM NANOTUBO [8]; B) TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO QUANTO À QUIRALIDADE [86].	18
FIGURA 4.11 - A) OS TRÊS TIPOS DE NTCPUS POSSÍVEIS EM RELAÇÃO AO ÂNGULO QUIRAL. B) POSSÍVEIS VETORES DE UM NTCs DEFINIDOS PELO PAR DE ÍNDICES (N,M) . ADAPTADO DE [30].	19
FIGURA 4.12 - REPRESENTAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS EM UM NTC DOPADO COM: A) N SUBSTITUCIONAL E B) N TIPO PIRIDINA. EM C) DISPOSIÇÃO DESTES NA ESTRUTURA DE UM NTCNx (O ÁTOMO EM VERMELHO REPRESENTA O N E OS PRETOS C) [88]. D) IMAGEM MET DE UM NTCNx <i>BAMBOO-LIKE</i> (EDITADO DE [89]).	20
FIGURA 4.13 – A) E B) SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE DOPAGEM RESULTANDO NA JUNÇÃO ENTRE DOIS NANOTUBOS DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO COM BORO (ÁTOMOS EM ROSA); C) IMAGEM POR MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE UM NTCBx MOSTRANDO CONEXÃO EM “Y” ENTRE NTCBx (EDITADO DE [90]); D) IMAGEM POR MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE “JOELHOS” EM UM NTCBx (EDITADO DE [91]).	21
FIGURA 4.14 – IMAGEM POR MEV DE UM ENSAIO DE TRAÇÃO ENTRE DUAS PONTAS AFM [4].	23
FIGURA 4.15 – ILUSTRAÇÃO DOS NÍVEIS ENERGÉTICOS DE UM NTC DOPADO COM.	24
FIGURA 4.16 – DEFLEXÃO REVERSÍVEL DE UM NTC INDUZIDO POR UM CAMPO ELÉTRICO [137].	25
FIGURA 4.17 – REPRESENTAÇÃO DOS FORNOS PARA A) ABLAÇÃO A LASER E B) DESCARGA POR ARCO ELÉTRICO.	27
FIGURA 4.18 – ILUSTRAÇÃO DE UM FORNO PARA CVD.	28
FIGURA 4.19 – A) ILUSTRAÇÃO DOS PROCESSOS PRESENTES DURANTE A DECOMPOSIÇÃO GÁS PRECURSOR NO CATALISADOR [156]. NESTE EXEMPLO, O PRECURSOR É ETILENO SIMBOLIZADO POR • (PARA O CARBONO) E ◦ (PARA O HIDROGÊNIO); B) GRADIENTES DE TEMPERATURAS NA NANOPARTÍCULA [157].	29
FIGURA 4.20 - REPRESENTAÇÃO DE UM <i>CLUSTER</i> 2D NA SUPERFÍCIE METAL/CARBONO DE UMA NP [160].	30

FIGURA 4.21 - IMAGENS POR MEV DE NTCs (E PARTÍCULAS DE Fe–Mo/MGO) PRODUZIDOS COM GÁS NATURAL COMO PRECURSOR E A) AR OU B) H ₂ COMO GÁS CARREGADOR [167].	32
FIGURA 4.22 – REPRESENTAÇÃO DO A) FILME DE METAL CATALISADOR E DAS B) NANOPARTÍCULAS EM FORMATO DE CALOTA ($\theta < 90^\circ$). EDITADO DE [168].	33
FIGURA 4.23 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS E NÚMERO DE PAREDES DE FLORESTAS CRESCIDAS A PARTIR DE FILMES DE A) 0,2 NM, B) 3,2 NM E C) 5,0 NM.	34
FIGURA 4.24 – A) IMAGENS MEV DOS NTC-VAs [14]. B) NTCs “SUPERALINHADOS” PELO MÉTODO DE CVD ASSISTIDO POR ÁGUA [180]. C) ÂNGULO DE CONTATO DE GOTAS D’ÁGUA (HIDROFOBICIDADE) DE DIFERENTES FLORESTAS CONTROLADAS PELA ESPESSURA DO FILME CATALISADOR [155].	35
FIGURA 4.25 - A) IMAGENS DE “NANOBAMAS” FEITOS POR LITOGRAFIA DO FILME CATALISADOR [184]; B) FILMES DE NTC, SENDO “PUXADOS” A PARTIR DE NTC-VAs [162].	36
FIGURA 4.26 – IMAGENS POR MEV (EM CIMA) DOS BLOCOS DE NTCPMs ALINHADOS E IMAGENS POR MET (EM BAIXO) DOS NTCPMs. AS SETAS INDICAM A PRESENÇA DAS PARTÍCULAS DE CATALISADOR DENTRO DOS NTCs [185].	37
FIGURA 4.27 – A) ESPONJA DE NTC SENDO FLEXIONADA ENTRE A PONTA DE DEDOS. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA E C) IMAGEM MEV DA SUPERFÍCIE DA ESPONJA (EDITADO DE [204]).	39
FIGURA 4.28 – A) IMAGEM POR MET DO “COTOVELO” OU “JOELHO” FORMADO PELA INSERÇÃO DE BORO[91]. (B-D) JUNÇÕES 3D EM FORMATO DE K. FONTE: (EDITADO DE [208]).	40
FIGURA 4.29 – SIMULAÇÃO DE UMA NANOESTRUTURA HÍBRIDA GRAFENO-NTC[219]	42
FIGURA 4.30 – ESTRUTURAS DAS FASES DO ÓXIDO DE TITÂNIO: A) ANATASE; B) RUTILO E C) BROOKITA [225].	43
FIGURA 4.31 – ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE ALD USANDO OXIDO DE TITÂNIO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO COMO EXEMPLO.	45
FIGURA 4.32 – DESTINO DE ELÉTRONS E BURACOS DENTRO DE UMA PARTÍCULA ESFÉRICA NA PRESENÇA DE UM ELÉTRON RECEPTOR (A) E UM DOADOR (D). (EDITADA DE [26]).	47

FIGURA 4.33 – ESQUEMATIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE UMA PARTÍCULA DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES[259].....	48
FIGURA 4.34 – ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO COMO OS NTC AJUDAM NA RECEPÇÃO DO e^- EVITANDO A RECOMBINAÇÃO E ASSESSORANDO NA OXIDAÇÃO DE POLUENTES [27].	49
FIGURA 4.35 – CARGA E DESCARGA DE UM CAPACITOR DE DUPLA CAMADA [293]	51
FIGURA 4.36 – A) ESQUEMA ILUSTRANDO O MECANISMO DE ARMAZENAMENTO DE CARGA POR PSEUDOCAPACITÂNCIA, TOMANDO COMO EXEMPLO O OXIDO DE RUTÊNIO COMO MATERIAL OXIDANTE/REDUTOR (EDITADO DE [294]); B) VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE UM CAPACITOR HÍBRIDO ILUSTRANDO A COMPONENTE PSEUDOCAPACITIVA SOBRE UM CAPACITOR IDEAL OU DUPLA CAMADA (EDITADO DE[295]).	52
FIGURA 4.37 – TAXONOMIA DOS TIPOS DE MATERIAIS UTILIZADOS EM SUPERCAPACITORES.	53
FIGURA 4.38 – REPRESENTAÇÃO DO EFEITO DE EMISSÃO DE CAMPO.....	55
FIGURA 4.39 – REPRESENTAÇÃO DOS ELÉTRONS TUNELANDO ATRAVÉS DE UMA GRANDE BARREIRA DE POTENCIAL E ATRAVESSANDO COM A AJUDA DE UM PEQUENO POTENCIAL ELÉTRICO [320].	56
FIGURA 4.40 – REPRESENTAÇÃO DO EFEITO RAMAN. A) ESPALHAMENTO INELÁSTICO DA LUZ E B) DIFUSÃO RAYLEIGH, DIFUSÃO STOKES E DIFUSÃO ANTI-STOKES.	59
FIGURA 4.41 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VIBRAÇÕES ATÔMICAS PARA OS MODOS A) RBM E B) BANDA G [338].	60
FIGURA 4.42 – TÍPICOS ESPECTROS RAMAN DE A) NTCPU (EDITADO DE [339]) E B) NTCPM (EDITADO DE [340]).	61
FIGURA 4.43 – A) ESPECTRO RAMAN DA REGIÃO <i>D</i> E <i>G</i> DE NTCNx COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE N [348] B) GRÁFICO ILUSTRANDO AS VARIAÇÕES NAS FRAÇÕES DE INTENSIDADE DE <i>D/G</i> E <i>G'/G</i> PARA NTCNx COM DIFERENTES FRAÇÕES DO PRECURSOR DE N (ACETRONITRILA)[349].	63
FIGURA 4.44 – A) ESPECTRO RAMAN DE DIFERENTES NANOESTRUTURAS DE CARBONO (SWNH-NANOHORNS DE PAREDE ÚNICA; SWNT- NANOTUBO DE PAREDE ÚNICA; HOPG- GRAFITE DE ALTA CRISTALINIDADE)[350]. B) ESPECTRO RAMAN NA REGIÃO <i>G'</i> PARA GRAFENOS DE (A) UMA, (B) DUAS, (C) TRÊS, (D) QUATRO E (E) MÚLTIPLAS CAMADAS (GRAFITE)[351]	64

FIGURA 4.45 – ESPECTRO RAMAN DO TiO ₂ (LASER 532NM) DAS FASES ANATASE E RUTILA.	65
FIGURA 4.46 – ILUSTRAÇÃO DA ANÁLISE DE XPS. A SUPERFÍCIE DE UMA AMOSTRA É IRRADIADA COM FÓTONS COM ENERGIA NA FAIXA DOS RAIOS-X, QUE POSSUEM ENERGIA SUFICIENTE PARA EMITIR ELÉTRONS DE NÍVEIS ENERGÉTICOS MAIS INTERNOS DO ÁTOMO (EDITADO DE [355]).	66
FIGURA 4.47 – A) GRAFENO FORMADO A PARTIR DO TRATAMENTO TÉRMICO(TT) A 2900°C DE ANTRACENO: PRESENÇA APENAS DO PICO ASSIMÉTRICO DAS LIGAÇÕES GRAFÍTICAS E A TRANSIÇÃO π - π^* ; B) ANTRACENO TT À 1000C: O PICO REFERENTE AO GRAFITE DIMINUI, MANTENDO MESMO FORMATO E POSIÇÃO. SURGEM TAMBÉM OS PICOS RELACIONADOS A “DEFEITOS” DO GRAFITE, BEM COMO LIGAÇÕES C-O E C=O.....	67
FIGURA 5.1 – FLUXOGRAMA ILUSTRANDO AS ETAPAS EXPERIMENTAIS PARA A CONFECÇÃO DAS ESTRUTURAS 3D DE NTC DECORADAS COM TiO ₂	68
FIGURA 5.2 – PRECURSORES DE CARBONO (E NITROGÊNIO): A) HEXANO E B) ACETONITRILA	69
FIGURA 5.3 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR HORIZONTAL. A) BORBULHADOR COM PERCURSOR DE CARBONO; B) BORBULHADOR DE H ₂ O; C) CONTROLADORES DE FLUXO; D) MISTURADOR NA ENTRADA DE GASES; E) TUBO DE QUARTZO; F) FORNO ELÉTRICO; G) PORTA AMOSTRAS; H) BORBULHADOR “TRAP”; I) BORBULHADOR COM H ₂ O PARA A SAÍDA DE GASES.	71
FIGURA 5.4 – I) REATOR DE CVD DE LEITO HORIZONTAL SENDO: A) BORBULHADOR COM PERCURSOR DE CARBONO; B) BORBULHADOR DE H ₂ O; C) CONTROLADORES DE FLUXO; D) MISTURADOR NA ENTRADA DE GASES; E) TUBO DE QUARTZO; F) FORNO ELÉTRICO; G) BORBULHADOR “TRAP”; H) BORBULHADOR COM H ₂ O PARA A SAÍDA DE GASES; II) CONTROLADORES MANUAIS DE FLUXO. III) A) REGULADOR DE PRESSÃO DA LINHA DE AR COMPRIMIDO; B) SENSOR DE GASES COMBURENTES E; C) CENTRAL ESTABILIZADORA DE PRESSÃO.	72
FIGURA 5.5 – ILUSTRAÇÃO DO CORTE E QUEBRA NA PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	78
FIGURA 5.6 – (E) ILUSTRAÇÃO E (B) IMAGEM DO REATOR DE FOTOCATÁLISE E SEUS COMPONENTES.....	81
FIGURA 5.7 – ABSORBÂNCIA DO AZUL DE METILENO EM DIFERENTES DILUIÇÕES	82

FIGURA 5.8 – A) IMAGEM DO SISTEMA COMPLETO DE MEDIÇÃO; B) ILUSTRAÇÃO DETALHADA DO ANODO E SUPORTE DA AMOSTRA	84
FIGURA 5.9 – ILUSTRAÇÃO DO CÁLCULO DA DISTÂNCIA REAL ENTRE O ANODO E A AMOSTRA.	85
FIGURA 6.1 – IMAGENS POR MICROSCOPIA ÓTICA DE A) NTCP E B) NTCNx.	88
FIGURA 6.2 – IMAGENS POR MEV DE FLORESTAS DE NTCP (ÂNGULO DE 30°)	89
FIGURA 6.3 – IMAGENS POR MET DOS NTCP OBTIDOS.	90
FIGURA 6.4 – IMAGENS POR MEV DE FLORESTAS DE NTCNx (ÂNGULO DE 30°).....	91
FIGURA 6.5 – IMAGENS POR MET DOS NTCNx SINTETIZADOS.	92
FIGURA 6.6 – IMAGENS POR MEV DOS NTCox APÓS <i>ETCHING</i> POR PLASMA SOB 0,46 MBAR E A) E B) 125W POR 30MIN; C) E D) 150W POR 30MIN; E) E F) 150W POR 60MIN.....	95
FIGURA 6.7 – ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS TRATADAS A PLASMA NA PRESSÃO DE 0,46 MBAR SOB A) 125W POR 30MIN; B) 150W POR 30MIN; C) 150W POR 60MIN. À ESQUERDA, TEM-SE A REGIÃO DOS PICOS <i>D</i> E <i>G</i> , ENQUANTO À DIREITA, A REGIÃO DO PICO <i>G'</i> . TODOS OS ESPECTROS FORAM NORMALIZADOS PELO PICO <i>G</i>	96
FIGURA 6.8 – COMPARATIVO DOS ESPECTROS RAMAN DOS NTCP, NTCox E NTCNx SINTETIZADOS. TODOS OS ESPECTROS FORAM NORMALIZADOS PELO PICO <i>G</i>	98
FIGURA 6.9 – ESPECTRO <i>XPS</i> DA REGIÃO <i>C 1s</i> DE A) NTCP; B) NTCNx E C) NTCox. D) ESPECTRO <i>XPS</i> DA REGIÃO <i>N 1s</i> DO NTCNx.	100
FIGURA 6.10 – ESPECTRO RAMAN DA REGIÃO DOS PICOS DE TiO ₂ DEPOSITADO POR <i>ALD</i> EM NTCP (POR 200 CICLOS) E NTCN (200, 100 E 50 CICLOS). TODAS AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS COM A MESMA INTENSIDADE DE LASER E NÚMERO DE ACUMULAÇÕES.	101
FIGURA 6.11 – IMAGENS POR MET DE NTCP COM TiO ₂ DEPOSITADO POR 200 CICLOS DE <i>ALD</i>	102
FIGURA 6.12 – IMAGENS POR MET DE NTCNx COM TiO ₂ DEPOSITADO POR 200 CICLOS DE <i>ALD</i>	103
FIGURA 6.13 – HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS DE TiO ₂ PARA NTCP (ESQUERDA) E NTCNx (DIREITA). OS DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS FORAM DETERMINADOS A PARTIR DE UMA SÉRIE DE IMAGENS POR MET. A ÁREA (<i>A</i>) DE CADA	

PARTÍCULA FOI MEDIDA E O DIÂMETRO (D) CALCULADO POR ($A=\pi D^2/4$), APROXIMANDO A FORMA DAS PARTICULAS A UM CÍRCULO. OS DIÂMETROS MÉDIOS $D \pm 0,5\text{NM}$ FORAM ESTIPULADOS A PARTIR DE 42 PARTÍCULAS PARA NTCP E 33 PARTÍCULAS PARA NTCNx.	104
FIGURA 6.14 – IMAGENS POR MET DE NTCOX COM TiO_2 DEPOSITADO POR 200 CICLOS DE ALD	105
FIGURA 6.15 – ESPECTRO RAMAN DA REGIÃO DO TiO_2 PARA NTCP, NTCNx E NTCOX. OS ESPECTROS FORAM NORMALIZADOS PELO PICO G DOS RESPECTIVOS NTCs. INSERIDO NO CANTO SUPERIOR DIREITO, TEM-SE A AMOSTRA NTCP- TiO_2 NÃO NORMALIZADA.	107
FIGURA 6.16 – IMAGEM POR MET DE DOIS NTCP NOS QUAIS FOI DEPOSITADO TiO_2	109
FIGURA 6.17 – IMAGEM (ESQUERDA) DA SUPERFÍCIE DO COBRE PÓS GRAFITIZAÇÃO. ESPECTROS RAMAN (DIREITA) DAS FORMAS DE CARBONO ENCONTRADAS.....	110
FIGURA 6.18 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS DIFERENTES REGIÕES NA SUPERFÍCIE DO COBRE APÓS A REMOÇÃO DOS NTCs.....	111
FIGURA 6.19 – IMAGEM POR MEV DA INTERFACE NTC/COBRE. À DIREITA, TEM-SE O GRADIENTE DE CARBONO (VERMELHO) E COBRE (VERDE) MEDIDO POR EDS.	112
FIGURA 6.20 – IMAGENS POR MEV-FEG DA CAMADA GRAFÍTICA ABAIXO DAS FLORESTAS DE NTCs. EM A) AS REGIÕES ESTÃO DESTACADAS POR SETAS; EM B) TEM SE A REGIÃO ACIMA MAGNIFICADA NO CENTRO DA MICROGRAFIA.	114
FIGURA 6.21 – IMAGENS DAS ESTRUTURAS NTCP-CG E NTCNx-CG SOBRE COBRE; A) E B) POR MICROSCOPIA ÓPTICA; C) E D) POR MET DA LATERAL DAS FLORESTAS E; E) E F) MET NA “RAIZ” DA ESTRUTURA (INTERFACE NTC/COBRE).	115
FIGURA 6.22 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NTCs SINTETIZADOS EM FUNÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO E DO DO TEMPO.....	117
FIGURA 6.23 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NTCs DISPERSOS EM SOLUÇÃO SINTETIZADOS EM FUNÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO E DO DO TEMPO.	118
FIGURA 6.24 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS NTCs SINTETIZADOS, NAS VELOCIDADES DE VARREDURA: A) $800\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ E B) $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	119
FIGURA 6.25 – CAPACITÂNCIAS ESPECÍFICAS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA PARA AS AMOSTRAS ESTUDADAS. ESTES CORRESPONDEM AOS VALORES INTERMEDIÁRIOS DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	120

FIGURA 6.26 – VALORES MÉDIOS E DO DESVIO PADRÃO DAS CAPACITÂNCIAS DOS NTCs SINTETIZADOS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	121
FIGURA 6.27 – A) CURVA DE CAMPO ELÉTRICO POR CORRENTE DE EMISSÃO E B) DIAGRAMA DE FOWLER-NORDHEIM DE UMA AMOSTRA PADRÃO EM DIFERENTES DISTÂNCIAS.....	122
FIGURA A.1 – CURVAS DE CORRENTE VERSUS CAMPO ELÉTRICO DAS AMOSTRAS ANALISADAS QUANTO A SUA EMISSÃO DE CAMPO: (A,B) NTCP; (C,D) NTCN; (E,F) NTCP-TiO ₂ E; (G,H) AMOSTRA COM PROBLEMAS TÉCNICOS.....	153

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - TABELA DE ALGUNS PRECURSORES DE ELEMENTOS DOPANTES.	38
TABELA 4.2 – CAMPO ELÉTRICO MÍNIMO NECESSÁRIO PARA UMA EMISSÃO COM DENSIDADE DE CORRENTE DE 10MA/CM ² DE DIFERENTES MATERIAIS [323]	57
TABELA 5.1 – NOMENCLATURA DOS FILMES DEPOSITADOS POR <i>SPUTTERING</i>	73
TABELA 5.2 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS TRATAMENTOS A PLASMA.....	75
TABELA 5.3 – VALORES MEDIDOS DAS “DENSIDADES DAS FLORESTA”.	80
TABELA 6.1 – TEOR (EM %ATÔMICO) DE ÁTOMOS NOS TRÊS TIPOS DE NTCs, IDENTIFICADOS PELA ANÁLISE DE <i>XPS</i>	98
TABELA 6.2 – FRAÇÃO MÁSSICA (EM %) DE CADA TIPO NTC COM TiO ₂ (*VALOR ESTIMADO).	108
TABELA A.1 – VALORES DE B E A _{EF} E E _{TH}	155

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ALD – *Deposição atômica de camada (Atomic Layer Deposition)*

NTC(s) – Nanotubo(s) de carbono (termo usado de forma genérica para todos os tipos de nanotubos de carbono)

NTCPM(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede múltipla

NTCPD(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede dupla

NTCPU(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede única

NTC-VA(s) – Nanotubo(s) de carbono verticalmente alinhados

NTCP – Nanotubos de carbono não-dopados (*pristine*)

NTCNx - Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio

NTCOx - Nanotubos de carbono tratados com plasma

NTCBx - Nanotubos de carbono dopados com boro.

NTC-CG – estruturas 3D formadas pelos nanotubos de carbono e a camada gráfica na base destes

C_h – Vetor de quiralidade

\hat{a}_1 e \hat{a}_2 - Vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno

θ - Ângulo de quiralidade

CVD – *Deposição química em fase vapor (Chemical Vapour Deposition)*

PECVD - *Deposição química em fase vapor catalisada assistida por plasma*

mw-PECVD - *Deposição química em fase vapor catalisada assistida por plasma e micro-ondas (microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition)*

dc-PECVD - *Deposição química em fase vapor catalisada assistida por plasma e corrente contínua (direct current Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition)*

AACVD - *Deposição química em fase vapor assistida por aerossol (aerosol-assisted Chemical Vapour Deposition)*

AFM – *Atomic Force Microscopy*

TGA - Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

RBS - *Rutherford Backscattering Spectroscopy*

MO – Microscopia ótica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

VLS - Vapor-líquido-sólido

NP(s) – Nanopartícula(s)

T_f – Temperatura de fusão

I - Momento de inércia

R_{ext} e R_{int} - raio externo e interno de um nanotubo de carbono

RBM - Modo de respiração radial (*Radial Breathing Mode*)

ω_{RBM} - Frequência de pico da banda (espectroscopia Raman)

d_t – diâmetro (espectroscopia Raman)

TT- Tratamento térmico

AM- Azul de metileno

X- heteroátomo (qualquer átomo que não seja carbono)

CG – camada (ou carbono) grafítico

I – corrente

V – tensão

E – campo elétrico

E_{TH} – Campo elétrico de Threshold

A_{EF} – Área efetiva

d_{real} – distância real entre anodo e catodo(amostra)

β – fator de ampliação do campo elétrico

Diagrama F-N – Diagrama de Fowler-Nordheim

J – Densidade de corrente

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento experimental para a fabricação de estruturas 3D de nanotubos de carbono crescidos sobre substrato de cobre e decorados com partículas de óxido de titânio. Foram relacionados os três tipos diferentes de NTCs nesta estrutura (simples, dopados com nitrogênio e tratados com plasma) com a deposição do TiO_2 por ALD. Foram igualmente propostas três aplicações para esta estrutura.

A síntese dos NTCs verticalmente orientados, dopados e não dopados, foi otimizada dentre alguns parâmetros de síntese como temperatura, agente oxidante e principalmente, o filme catalisador. A introdução de defeitos nos NTCP através do tratamento a plasma oxidativo foi avaliada frente a variáveis como pressão, potência e tempo de exposição. A relação entre os defeitos destes três tipos de NTCs e a deposição de TiO_2 por ALD foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão, Raman, XPS e TGA. O procedimento experimental para confecção da estrutura 3D foi desenvolvido etapa por etapa via diversas técnicas experimentais, desde caracterização química, imagem, até testes empíricos. Na estrutura final, foram avaliadas as propriedades fotocatalíticas pela decomposição de corante orgânico em meio aquoso, propriedades capacitivas por voltametria cíclica e propriedades de emissão por campo através de curvas de campo elétrico por corrente de emissão e diagramas F-N.

Foram obtidas florestas de NTCs de boa qualidade com até 0.5mm de altura, de diâmetros e número de paredes regulares. Nestes foi possível introduzir defeitos de maneira controlável, mantendo o arranjo da floresta. As florestas de NTCNx alcançam uma altura de até 0,3mm com concentração de nitrogênio de 2% tendo os nanotubos uma estrutura típica “*bamboo-like*”. Os resultados mostram a relação entre o tipo de defeito e a deposição de TiO_2 por ALD, obtendo-se partículas cristalinas para os NTCP e NTCNx, sendo neste ultimo as partículas homogeneamente distribuídas e com tamanho uniforme, enquanto nos NTCOx forma-se uma densa camada de TiO_2 composta por grandes grãos monocristalinos

A partir de processo como tratamentos térmicos e transferência dos NTC de substrato foi possível obter uma estrutura 3D composta de uma camada carbono

grafítico e NTC-VAs sobre um substrato de cobre, sem alterar o arranjo inicial das florestas.

As amostras mostraram efeito de emissão de elétrons por campo elétrico, porém estas requerem uma análise mais quantitativa. Os ensaios de fotocatalise mostraram que a imobilização do TiO_2 em um suporte denso inviabiliza a degradação do corante em meio aquoso. Os NTCNx apresentaram maior capacitância que as mostras de NTCP, e o TiO_2 foi aparentemente ineficaz para a melhoria desta propriedade.

Palavras chave: Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, Nanotubos de carbono tratados com plasma, TiO_2 , ALD, Estruturas 3D de carbono, Fotocatálise, Supercapacitância, *Field emission*.

ABSTRACT

In this work, we propose an experimental procedure for fabrication of 3D carbon nanotubes structures anchored with titanium oxide particles, on a copper substrate. We correlate three different types of CNTs from this structure (pristine, doped with nitrogen and treated with plasma) with the deposition of TiO₂ by ALD. It was yet suggested, three applications for this structure.

The synthesis of vertically aligned CNTs, doped and undoped, was optimized among several synthesis parameters such as temperature, oxidizing agent and specially, the catalyst film. The introduction of defects in NTCP by oxidative plasma treatment was evaluated against variables such as pressure, power and exposure time. The association between the defects from these three types of CNTs and the deposition of TiO₂ by ALD was assessed by transmission microscopy, Raman, XPS and TGA. The experimental procedure for assembling the 3D structure had been studied step by step by various techniques, from chemical and imaging, up to empirical testing. In the final structure, the photocatalytic properties were evaluated by the organic dye decomposition in an aqueous medium, capacitive properties by cyclic voltammetry and field emission properties through electric field versus emission current curves and F-N diagram.

Was obtained high quality NTCs with a height up to 0.5mm with regular diameters and number of walls. On these, it was introduced, in a controllable way, a high amount of defects without jeopardizing the forest structure. The NTCNx forest reach a 0,3nm height with a 2% nitrogen concentration in its typical structure "bamboo-like". The results show the relation between the type of defect and the deposition of TiO₂ by ALD, forming crystalline particles over the NTCP and NTCNx, in this last evenly distributed with uniform size, while on the NTCOx is is formed a dense TiO₂ layer shaped by large monocrystalline grains.

By process such as heat treatments and CNT transferring was achieved a 3d structure composed by a graphitic carbon layer and VACNTs over a copper substrate, without disturb the forest assembly.

The samples showed electron field emission effect, but its assessment for quantitative analysis was limited to technical issues. The photocatalysis tests showed that immobilization of TiO₂ on a dense support prevents the dye degradation in an aqueous medium. The NTCNx shown higher capacitance than NTCP, and the TiO₂ was apparently ineffective for improvement of this property.

Keywords: Carbon nanotubes, Nitrogen doped carbon nanotubes, Plasma-treated carbon nanotubes, TiO₂, ALD, 3D carbon structures, Photocatalyst, Supercapacitance, *Field emission*

1 INTRODUÇÃO

A partir do trabalho de *Sumio Iijima* [1] publicado em 1991, nanotubos de carbono (NTCs) vêm gerando um enorme interesse, tanto na área de pesquisa fundamental, quanto aplicada, tendo em vista suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas [2]. Nos seus primeiros 15 anos, o número de publicações relativas a este material aumentou em um ritmo exponencial, tendo sido até julho deste ano, de acordo com a *Thomson Reuters*, publicados 114.150 artigos científicos na área (ver Figura 1.1).

O grande interesse em relação aos NTCs se deve, principalmente, a sua estrutura singular, que lhe proporciona um conjunto único de propriedades. Ligações covalentes do tipo sp^2 entre os átomos de carbono no plano basal do grafite são a mais forte entre todas as ligações químicas [3]. Como os NTCs são formados basicamente por uma folha de grafeno dobrado em forma tubular, teoricamente é o material com a maior resistência mecânica à ruptura [4]. NTCs também apresentam propriedades térmicas, eletrônicas, químicas e mesmo geométricas de grande potencial para aplicações tecnológicas. Os NTCs têm potencial para se tornarem a base de uma nova indústria de materiais, por exemplo, muito mais resistentes e duradouros.

A elevada resistência mecânica demonstrada por NTCs é um dos seus principais atrativos. Sua adição em compósitos ou na produção de fibras sugere um grande acréscimo em características como o módulo de elasticidade, resistência à tração ou à fratura da matriz e no aumento da condutividade elétrica da matriz. Entretanto, existem grandes dificuldades em transferir propriedades individuais dos NTCs para estruturas macroscópicas. Mesmo com uma expressiva quantidade de trabalhos investigativos nesse campo [5-8], ainda não foi possível produzir compósitos nos quais as excelentes propriedades mecânicas dos NTCs fossem totalmente aproveitadas. A necessidade de orientar NTCs na matriz, para fazer uso de sua anisotropia, também é um desafio[9].

Os NTCs também apresentam várias aplicações eletrônicas em potencial. A capacidade de formar redes de percolação permite a produção de revestimentos condutores elétricos muito finos e transparentes [10] que substituiriam o *ITO (indium*

tin oxide), principal condutor elétrico transparente e de alto valor no mercado. Outra aplicação para sua elevada condutividade elétrica (efeito balístico), aliada a sua alta área superficial, seria o uso como eletrodo em supercapacitores, empregados no campo de armazenamento de energia [11].

Para certas aplicações, o uso de NTCs orientados é ainda mais interessante. Para isso, emprega-se síntese de filmes de NTCs alinhados [12-15], possibilitando a fabricação de monitores e geradores de microondas. Isto se dá através da sua habilidade de emissão de elétrons por efeito de campo [16]. A utilização desses filmes abrange também o desenvolvimento de células solares de matriz polimérica: as propriedades semicondutoras dos NTCs junto com a morfologia anisotrópica dos filmes resultam em uma rota para a separação e condução de pares elétrons/lacunas gerados pelos fótons [17].

Apesar de todas estas propriedades especiais, os NTCs vêm perdendo espaço para outro alótropo do carbono: o grafeno. O grafeno possui todas as principais propriedades dos NTCs, algumas vezes ainda mais acentuadas como nas propriedades eletrônicas. Grafeno possui algumas vantagens como ter suas técnicas de processamento muito similares a do silício[18] e por ser um material 2D, tem a maior possibilidade de adequação ao processo planar da indústria microeletrônica.

O estudo das propriedades físicas do grafeno remonta a década de 1950, na qual surgiram os primeiros trabalhos teóricos sobre o assunto. Entretanto, a parte experimental não foi desenvolvida antes de 2004, devido à dificuldade de obtenção de amostras. Naquele ano, os pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim da Universidade de Manchester conseguiram separar uma única folha de grafite, o grafeno, utilizando fita adesiva. Esse estudo resultou no Prêmio Nobel de Física de 2010, através de uma teoria que descreve o comportamento elétrico do grafeno, onde a mimetização da Eletrodinâmica Quântica ocorre [19].

A partir de então, iniciou-se a nova “*gold rush*” pelo grafeno[20]. Atualmente, as pesquisas com grafeno por ano já ultrapassaram as dos NTCs, atingindo um número total até julho deste ano, de acordo com a *Thomson Reuters*, de 82.047 artigos científicos publicados na área (Figura 1.1)

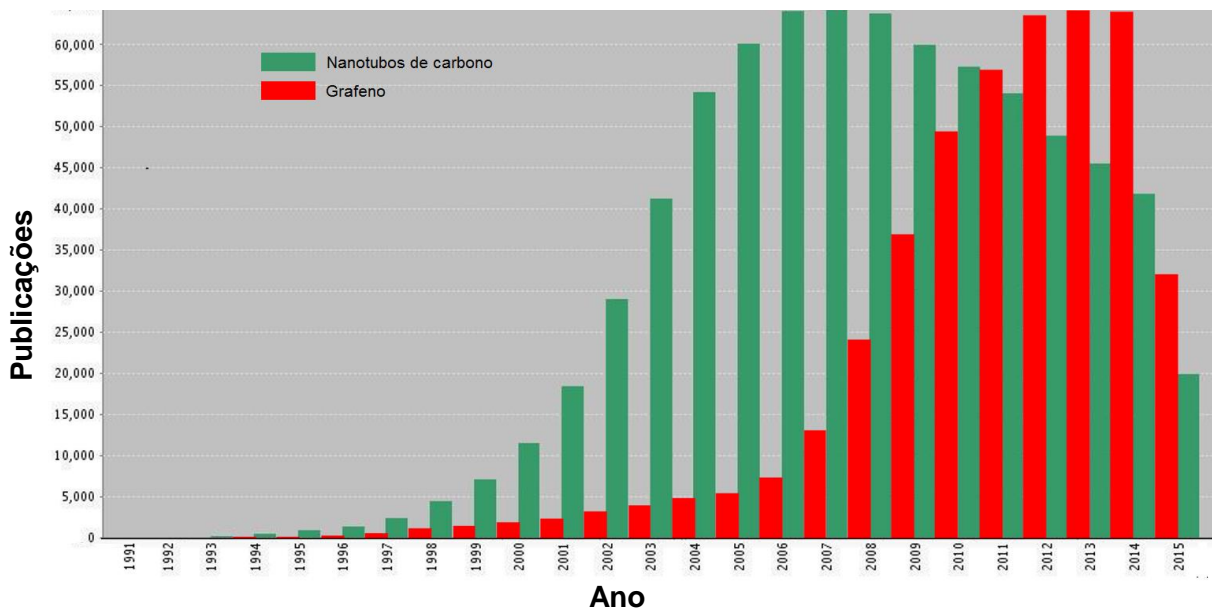


Figura 1.1 – Número de publicações sobre NTC e grafeno. Dado coletado de *Web of Science* (em agosto 2015).

Além do avanço das pesquisas paralelamente dos NTC e do grafeno, existe a possibilidade de se explorar suas características unindo os em um só material. A partir desta ideia surgiu a pesquisa em estruturas híbridas NTC-grafeno, unificando estruturas 1D e 2D em 3D. Esta pesquisa no mundo acadêmico ainda está no início, mas parece bastante promissora. Estudos se concentram primeiramente na sua síntese, baseada atualmente no crescimento de NTCs sobre os grafenos por CVD, o que implica na inserção de catalisadores na estrutura [21]. Quanto a aplicações, as mais contempladas atualmente são a de armazenamento de energia [22, 23] e sensores [24, 25].

Materiais nanométricos têm a dificuldade de exportar suas relevantes propriedades nesta escala, para uma escala macro da Engenharia. Estruturas híbridas NTC-grafeno podem ser a chave para vencer esta barreira.

Dentro do ramo de materiais multiuso, outro que possui destaque é o dióxido de titânio. O TiO_2 é um semicondutor de *band gap* largo, extremamente estável quimicamente e termicamente, apresenta alta dureza, com várias formas de processamento amplamente estabelecidas e de baixíssimo custo. Sua principal característica é a absorção de radiação UV que lhe rende propriedades fotofísicas excelentes [26]. Por essas propriedades é que as pesquisas sobre TiO_2 se mantêm constantes há muitos anos, atingindo um número total até julho deste ano, de acordo com a *Thomson Reuters*, de 60.455 artigos publicados na área (Figura 1.2).

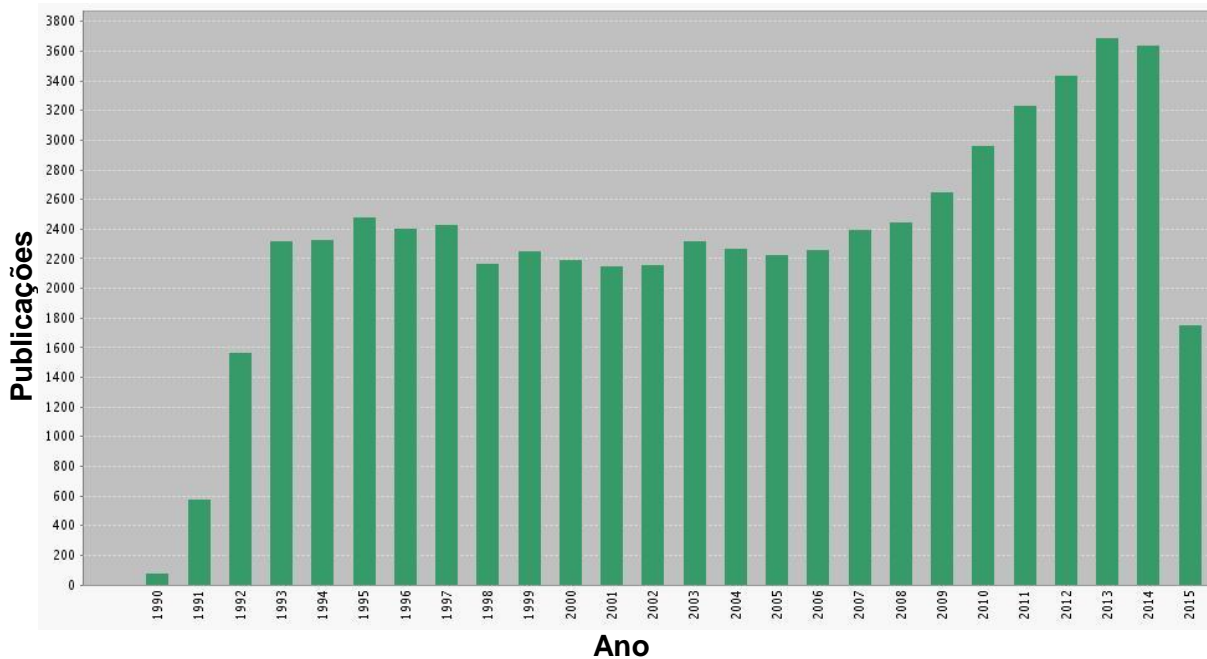


Figura 1.2 – Número de publicações sobre TiO₂. Dado coletado de *Web of Science* (em agosto 2015).

Assim, a união destes 3 elementos poderá gerar uma grande variedade de aplicações. Em muitos casos, a presença de um material amplifica as propriedades do outro. Por exemplo, inúmeras pesquisas relatam como as propriedades fotocatalíticas do TiO₂ são intensificadas pela sua união com um material receptor de elétrons, como é o caso nos NTCs e do grafeno [27]. Do outro lado, estudos também mostram que propriedades dos NTCs como *field emission* e capacitância (por efeito de dupla camada) podem ser expandidas quando adicionado materiais com características diferentes deste como, por exemplo, com menor função trabalho e pseudocapacitância [28, 29], sendo que o TiO₂ se enquadra nestes quesitos.

Devido a essas inúmeras qualidades e possibilidades de aplicações que o Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) destinou parte de sua pesquisa para o estudo de NTCs. Este trabalho dá um passo a diante em direção as estruturas 3D de carbono, desenvolvendo um novo método para sua confecção, sem a presença de catalisador dentro da estrutura, partindo dos NTC-VA desenvolvidos durante meu mestrado. Uma vez obtida esta estrutura, foi integrado um outro estudo de deposição de TiO₂, material igualmente estudado no LACER, abrangendo uma área ainda mais vasta de possibilidades de aplicações, dentre as quais foram estudadas aqui, a supercapacitância, propriedades fotocatalíticas e emissão de elétrons por campo elétricos. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi investigar a síntese de uma estrutura 3D com nanotubos de carbono verticalmente alinhados bem como as etapas de inclusão de nanopartículas de TiO_2 utilizando *ALD* nestas estruturas. Para tal, avaliou-se os vários componentes envolvidos na confecção desta estrutura e a otimização do processo de síntese, em busca da composição **ideal** NTC-grafeno-nanopartículas de TiO_2 . Cada processo envolvido foi analisado separadamente, com parâmetros e limites selecionados das literaturas correspondentes, e unificados em um procedimento experimental global. Algumas dentre tantas aplicações foram brevemente estudadas para avaliar as propriedades das estruturas investigadas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o alcance do objetivo deste trabalho é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar a síntese de NTCP verticalmente orientados na temperatura de 800°C , tendo hexano como precursor;
- Otimizar a síntese de NTCNx verticalmente orientados, tendo acetonitrila como precursor;
- Avaliar a influência da espessura do filme catalisador, bem como da interação com o substrato, na síntese dos NTCP e NTCNx;
- Estabelecer as condições de tratamento a plasma oxidativo para a criação de defeitos nos NTCP;
- Estudar a relação dos tipos e quantidades de defeitos com a técnica de *ALD* para deposição do TiO_2 ;
- Caracterizar esses defeitos pelas técnicas espectroscópicas de *XPS* e Raman;
- Identificar a formação da estrutura 3D contendo os NTCs sobre o substrato de cobre;
- Avaliar o potencial uso destas estruturas para aplicações como fotocatalise, supercapacitância e *field emission*;

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A obtenção e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho devem considerar as seguintes limitações experimentais do estudo investigativo:

- A impossibilidade de se preparar grandes quantidades de NTC, mas principalmente a baixa densidade destes, quando sintetizados pela técnica de CVD com filme fino de catalisador, acarretam determinado erro nas medidas quantitativas da massa dos NTCs e TiO_2 das amostras estudadas nesta tese. Estes valores foram apenas para fins comparativos;
- O forno utilizado para a síntese e tratamentos térmicos, as técnicas de deposição e confecção da estrutura final, são equipamentos de laboratório, na maioria das vezes construídos no local. A simples transposição de parâmetros de sínteses para outros equipamentos, com geometria e dimensões diferentes, poderá resultar em produtos com características diversas do que as obtidas neste trabalho.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS

O carbono é um elemento primordial para a vida, presente nas matérias orgânicas sob todas as formas. Pertencente à família dos não metais, cada átomo de carbono tem 6 elétrons que ocupam os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. A mistura entre os dois últimos orbitais atômicos, $2s$ com um único elétron e $2p$ com 1, 2 ou 3 elétrons, é chamada hibridização sp^n sendo o $n = 1, 2$ ou 3 , dependendo do número de átomos ligados [30]. Os outros elementos do grupo IV, como o Si e o Ge, exibem primariamente apenas hibridização sp^3 .

As ligações sp^2 , também chamadas de ligações π , compõem a estrutura do **grafite** (Figura 4.1b), a forma cristalina mais estável do carbono, ou seja, com a maior energia ligação (25 eV/mole). Os átomos dispostos em forma de hexágonos são ordenados em sucessivas estruturas planares, denominadas **grafeno** (Figura 4.1c), deslocadas geralmente de meia unidade de rede. Este arranjo gera uma redistribuição eletrônica induzida pela simetria dos orbitais π nos ciclos hexagonais que torna o grafite eletricamente condutor [31]. Quanto às propriedades mecânicas, a fraca ligação do tipo van der Waals entre as camadas facilita a clivagem interplanar, o que produz excelentes propriedades lubrificantes [32].

O **diamante**, em contrapartida, é uma fase metaestável do carbono (Figura 4.1a), com menor energia de ligação (15 eV/mole) [33]. A sua compacta rede cristalina possui hibridação sp^3 (estrutura tetraédrica) que lhe confere uma extrema dureza, em detrimento à condutividade elétrica. O diamante é um excelente isolante (*band gap* ≈ 8 eV) devido aos orbitais σ (sp^3) que, entre outras propriedades, lhe proporcionam uma maior coesão e módulo de elasticidade.

Outra fase condensada do carbono, que é de particular interesse na síntese de NTCs, é o chamado **carbono amorfo** (Figura 4.1d). Este alótropo do carbono contém ligações de hibridização sp^2 e sp^3 e é geralmente um subproduto indesejado formado durante a síntese de NTCs.

Em meados dos anos 1980, uma nova forma cristalina do carbono foi descoberta [34]: os **fulerenos** (Figura 4.1e). Esta estrutura esférica comporta na sua forma mais simples sessenta átomos de carbono (C_{60}) que se apresentam sob o formato de 20 hexágonos e 12 pentágonos. O excesso de átomos carbono (>60) nestas moléculas distorce a estrutura esférica do C_{60} , mas sem alterar o número de pentágonos. Consecutivamente, para as moléculas mais alongadas se distinguem três zonas: duas metades de fulereno em cada extremidade interligadas por uma parte cilíndrica.

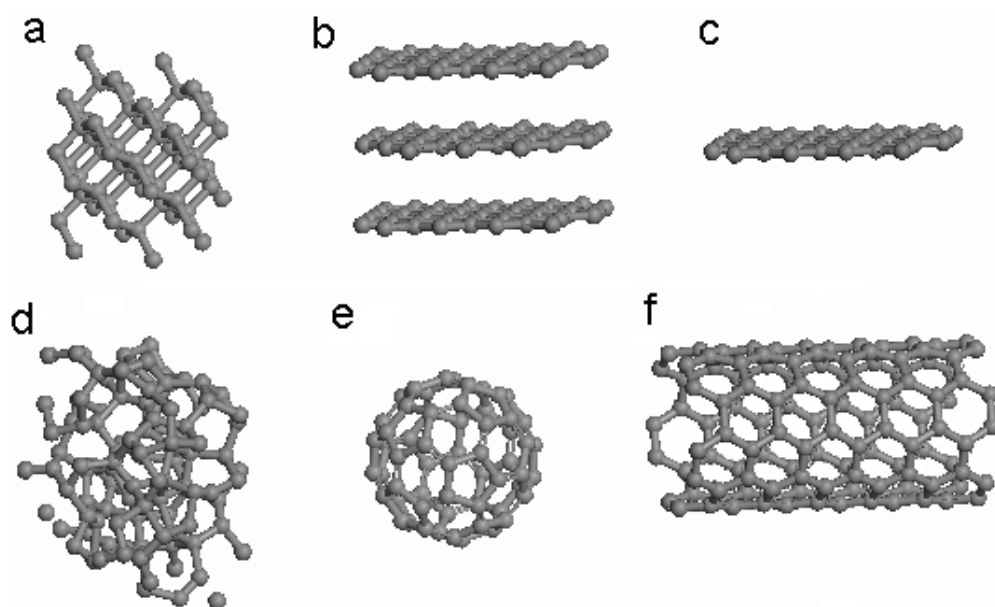


Figura 4.1 - Seis alótropos do carbono: **a)** diamante, **b)** grafite, **c)** grafeno, **d)** carbono amorfo, **e)** fulereno C_{60} (*Buckminsterfullerene* ou *buckyball*), **f)** NTCPU ou *buckytube*. Editado de [35]

A partir de 1976, os estudos sobre o tratamento térmico de hidrocarbonetos (CVD) permitiram isolar e observar longas fibras e filamentos (fibras ocas) de carbono, de vários micrômetros, mas de diâmetro muito pequeno. Contudo, esta descoberta realizada conjuntamente por pesquisadores franceses e japoneses [36] teve um impacto limitado pelo fato da estrutura cristalina destes objetos ser inacessível. No início dos anos 1990, outra equipe japonesa dos laboratórios da NEC propôs a estrutura helicoidal dos nanocilindros de carbono (Figura 4.1f), confirmada rapidamente por várias equipes no mundo [1].

Em 1993, um tubo quase sem espessura (formado de apenas uma folha de grafeno) foi sintetizado, isolado e analisado [37]. Este foi nomeado nanotubo de carbono de parede única (NTCPU) devido ao seu diâmetro nanométrico.

Atualmente, outras inúmeras estruturas relacionadas a NTCs já foram catalogadas, entre as quais:

- *Nanoonions* [38]: constituídos por múltiplos fulerenos concêntricos (Figura 4.2a);
- *Nanohors* [39]: NTCPU de estrutura cônica (Figura 4.2b);
- *Nanobuds* [40]: NTCs com fulerenos conectados na superfície (Figura 4.2c);
- Nanotoróides [41]: nanotubos encurvados até formar um toróide (Figura 4.2d)

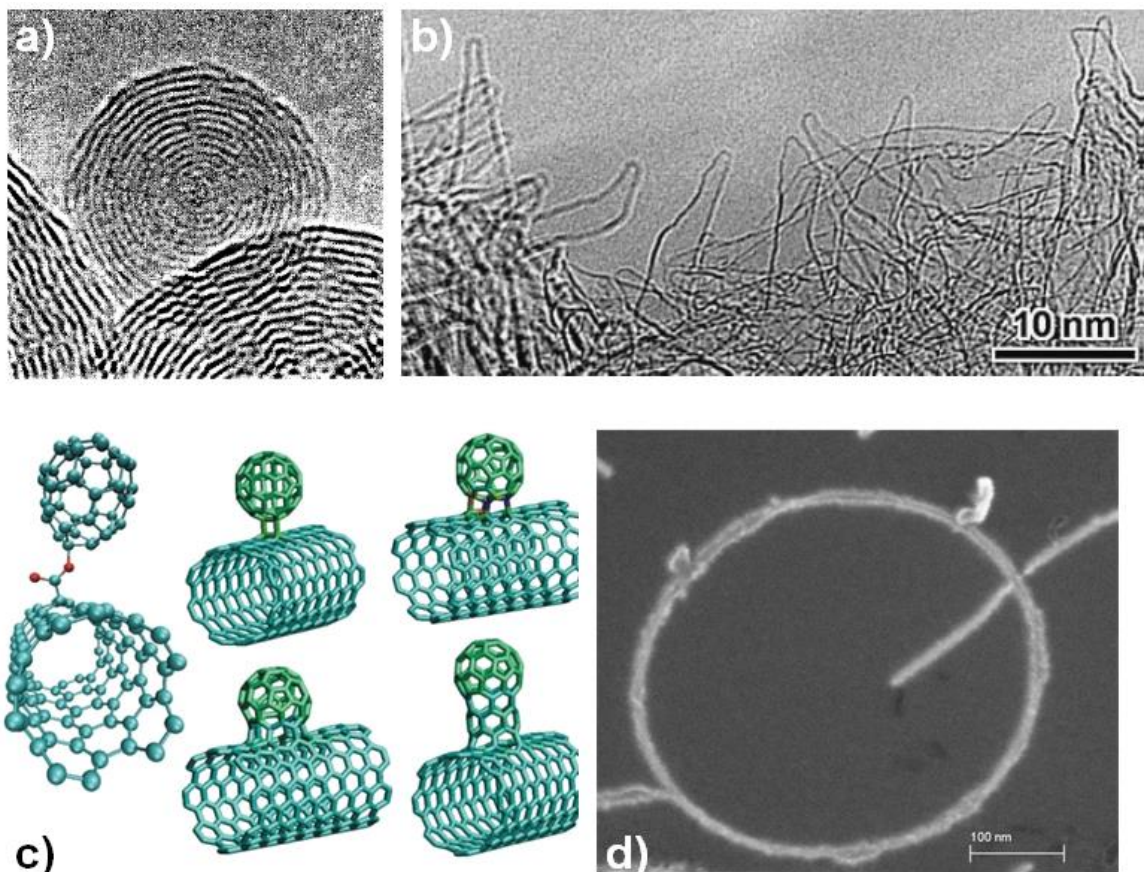


Figura 4.2 - a) Nanoonions [38], b) Nanohors [39], c) Nanobuds (editado de [40]) e d) Nanotoróides.

4.2 GRAFENO

O grafeno é composto por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal bidimensional (2D) denominada *honeycomb* (favos de mel). Na Figura 4.3, pode-se ver a rede cristalina de uma folha de grafeno e sua célula unitária, composta de dois átomos inequivalentes A e B.

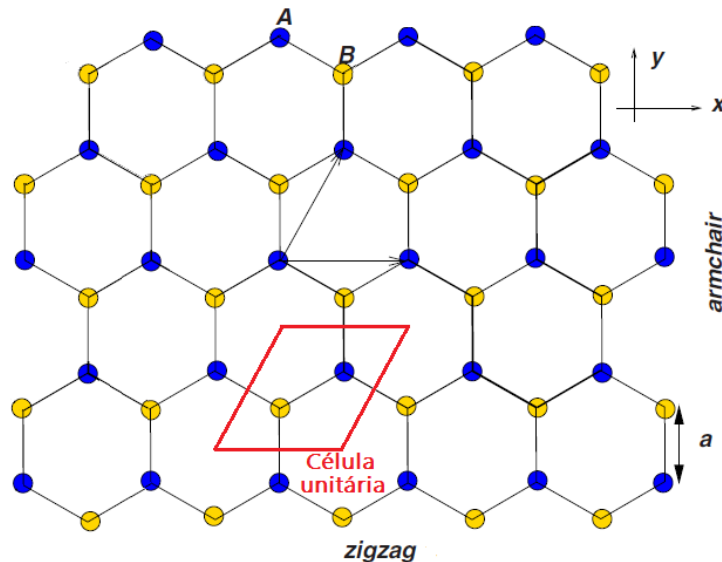


Figura 4.3 - Rede *honeycomb* do grafeno, mostrando as duas subredes triangulares e interdependentes, uma em azul (A) e a outra em amarelo (B). A célula unitária está representada em vermelho (editado de [42]).

A hibridização sp^2 que caracteriza o grafeno implica que três elétrons de valência participam das ligações covalentes σ e o elétron restante, que ocupa o orbital p_z ou π , é fracamente ligado. A banda π é semi-preenchida e formada pela combinação linear dos orbitais $2p_z$, fora do plano do grafeno, entre átomos distintos. Este elétron π delocalizado é o responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas do grafeno[43-45], como a previsão teórica de condução balística[46-48]. O grafeno também possui alta mobilidade intrínseca, isto é, pouco espalhamento dos portadores de carga pela rede cristalina. O livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrometros. Isso deixa a mobilidade de portadores (elétrons e buracos) muito alta, da ordem de 10^7 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, recentemente medido através da ressonância ciclotron [49].

Apesar de ser considerado um semiconductor de *band gap* nulo [50], sua utilização também é contemplada para o uso em transistores. Seu *band gap* pode

ser alterado por oxidação ou incorporação de outros átomos na rede [51-54], uso de bicamadas [55, 56] e principalmente através do confinamento quântico pela redução do seu tamanho [57].

Além das propriedades de transporte eletrônico diferenciadas, o grafeno possui outras propriedades importantes para o ramo de Ciências dos Materiais. Com relação às propriedades mecânicas, foi experimentalmente provado que o grafeno apresenta ambos comportamento elástico não-linear e fratura frágil. De acordo com dados experimentais [58], o módulo de elasticidade do grafeno é de 1.0 TPa, similar ao dos nanotubos de carbono. Já sua fratura frágil ocorre em uma deformação crítica igual a uma tensão intrínseca de 150 GPa. Esse valor é o mais alto já mensurado.

Com relação às propriedades térmicas, o grafeno conduz energia na forma de calor melhor que qualquer outro material (mas similar aos NTC, ver secção 4.5.5), com 5300 W/(m·K) à temperatura ambiente. Em temperatura equivalente, ele tem condutividade térmica superior ao do cobre, considerado um excelente condutor térmico, com um valor de 400 W/(m·K) [59]. Quanto às propriedades elásticas, o grafeno pode ser deformado em até aproximadamente 26% do seu comprimento sem se romper [60]. Dos materiais estudados até hoje, é um importante condutor transparente, forte candidato para substituir o *ITO* na construção de telas sensíveis ao toque [61]. É também o material mais impermeável já encontrado, sendo possível utilizá-lo como cobertura protetora anti-oxidação ou como invólucro de amostras líquidas para microscopia eletrônica de transmissão[62].

Apesar de suas excelentes propriedades, o uso do grafeno em produtos finais na indústria ainda possui algumas limitações que possivelmente retardarão a produção em massa de alguns produtos[63].

4.2.1 Métodos de obtenção do grafeno

O desafio na produção de grafeno é similar ao da indústria de qualquer material: custos versus qualidade. Em custos entram as questões de produtividade e mecanização na produção. Quanto à qualidade, é necessário produzir não só grafenos com baixa quantidade de defeitos, mas também de maior extensão. A escolha certa dependerá da aplicação em questão.

Existem vários métodos de produção em massa do grafeno (Figura 4.4), o que disponibiliza uma vasta gama de escolhas em termos de tamanho, qualidade e preço para qualquer aplicação em particular[63]

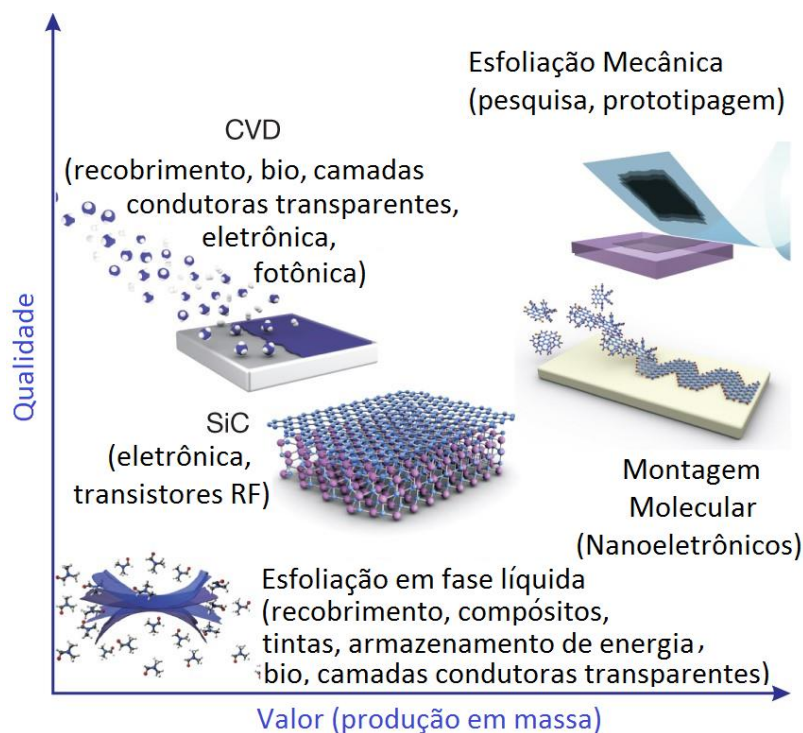


Figura 4.4 – Exemplos de métodos de produção em massa de grafeno [63].

Atualmente os principais métodos para obtenção de grafeno são: dois via *top down* (exfoliação mecânica e exfoliação química) e dois via *bottom up* (sublimação de carbeto de silício e crescimento por CVD).

4.2.1.1 Exfoliação mecânica

Este método consiste em repartir um flake de grafite introduzido entre duas fitas adesivas. O processo é repetido diversas vezes até a fita ficar com uma densa quantidade de material aderido a ela. Para a esfoliação final, coloca-se a fita em cima do substrato SiO₂/Si previamente preparado (Figura 4.5). As amostras de grafeno obtidas por esse método são praticamente livres de defeitos e impurezas, devido à alta qualidade cristalográfica do grafite crescido naturalmente. As dimensões desse tipo de amostra situam-se entre 1 a 30 μm². A diferenciação entre monocamadas, bicamadas e demais camadas de grafeno é realizada explorando o contraste proporcionado entre o grafeno e o SiO₂ por microscopia óptica [64]. Este foi o método utilizado por Geim e Novoselov para seus estudos [19]. A desvantagem

reside no fato do método de obtenção das amostras ser estatístico, o que dificulta sua fabricação em alta escala e a reprodutibilidade das amostras. Sua aplicação é normalmente apenas para pesquisa.

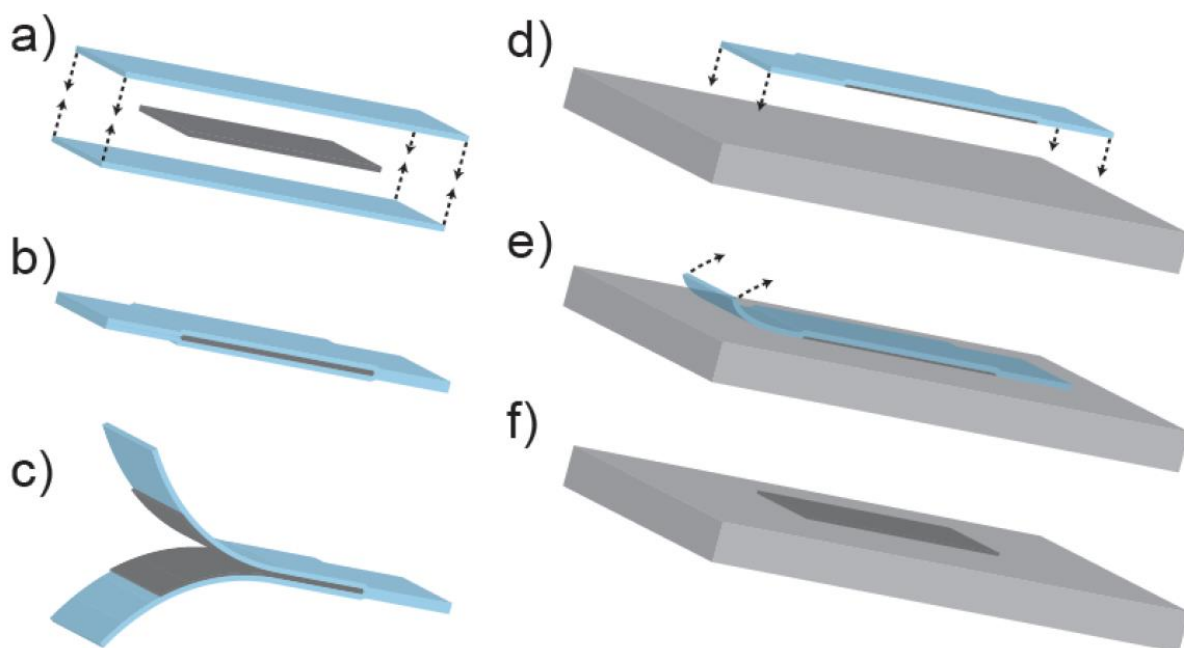


Figura 4.5 – Esquema representativo da esfoliação mecânica: (a) O grafite natural posto entre duas fitas; (b) Pressão entre as fitas; (c) esfoliação propriamente dita; (d) A fita com os pedaços de grafite é colocada sobre um substrato de SiO_2/Si ; (e) A fita é retirada do substrato; (f) Pedaços de grafite e grafeno sobre o substrato[65].

4.2.1.2 Exfoliação química

É possível produzir grafeno por sonicação de grafite em fortes solventes (e.g. dimetilformamida) ou com moléculas específicas (e.g., derivados de pireno). Estas moléculas, em ultrassom, têm a capacidade de interagir fortemente com grafite, infiltrando-se entre os planos e possibilitando a exfoliação do grafite em grafeno (Figura 4.6). Abordagens mais recentes incluem a aplicação de um sistema de solvente/surfactante que permite a esfoliação do grafeno e a estabilização subsequente em suspensão. Vantagens deste método são a alta escalabilidade para produção em massa e o simples processamento das suspensões. As desvantagens são que o meio líquido necessário para a esfoliação inclui solventes altamente perigosos[66]. Aplicações: condutores transparentes, sensores, compósitos, revestimento e barreira de gás [67-69].

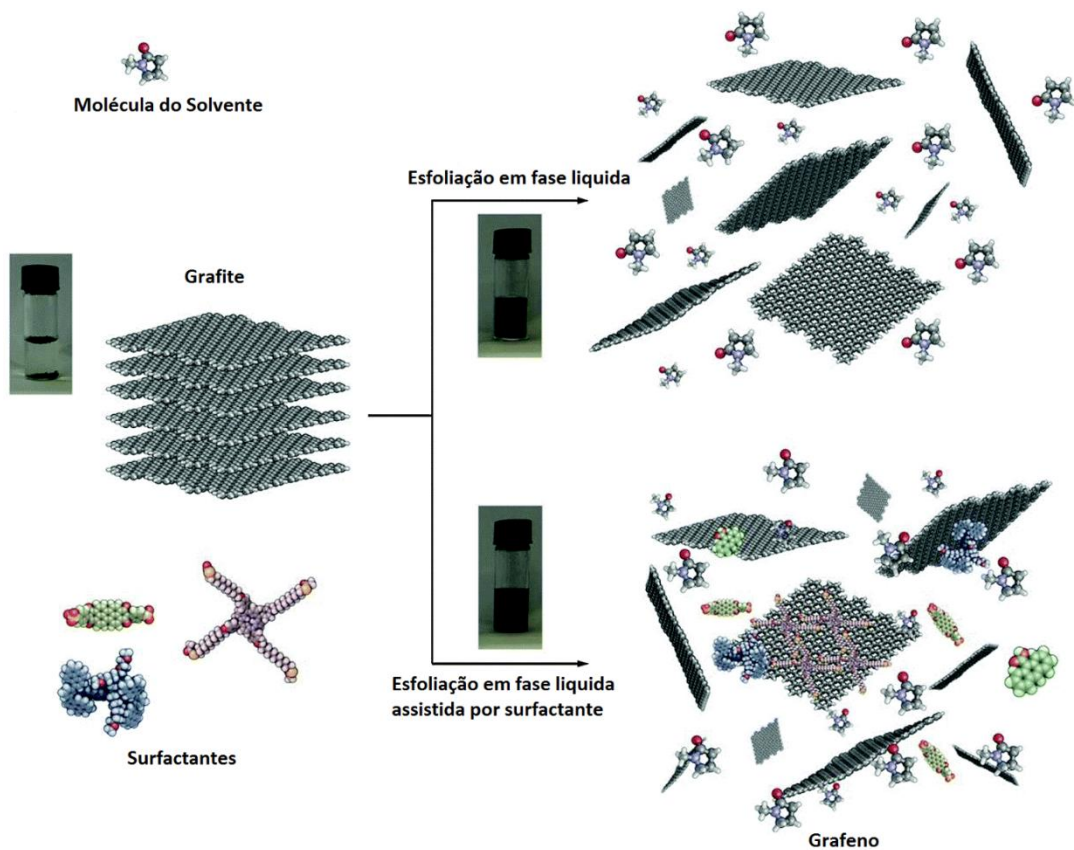


Figura 4.6 – Representação esquemática do processo de exfoliação de grafite em fase líquida na ausência (superior direito) e na presença (inferior direito) de surfactante [66].

Um método relacionado a este é o da produção de óxido de grafeno, onde o grafite é primeiramente oxidado e então sonicado em solução aquosa. Posteriormente, o óxido de grafeno é reduzido novamente a grafeno (chamado então de “óxido de grafeno reduzido”) por tratamentos químico ou térmico. Por essa via pode-se utilizar solventes polares simples ou soluções aquosas em altas concentrações. Por outro lado, resultam em grafenos de baixa qualidade [70].

4.2.1.3 Sublimação de carbeto de silício

Camadas de grafite podem ser produzidas nas faces de silício ou de carbono de um wafer de SiC por sublimação dos átomos de Si, deixando assim uma superfície gráfica[30]. Inicialmente, a face terminada em C do SiC foi usado para crescer várias camadas de grafeno policristalino orientado aleatoriamente [31], mas atualmente o número de camadas de grafeno crescidas podem ser controladas. A qualidade deste grafeno pode ser muito alta, com cristalitos de cerca de micrometros de tamanho [33].

As duas principais desvantagens deste método são o elevado custo dos wafers de SiC e as temperaturas elevadas (acima de 1000°C), que não são diretamente compatíveis com a tecnologia eletrônica de silício.

4.2.1.4 Crescimento por CVD

Este método utiliza substratos metálicos catalisadores para reação com um precursor de carbono em alta temperatura. Primeiramente o substrato é introduzido no forno sob atmosfera de Ar e H₂ sob baixa pressão, no qual permanece por algum tempo para que ocorra um crescimento de grão do metal, proporcionando maior uniformidade no crescimento do grafeno [71, 72]. Em temperaturas entre 400 e 1035°C, o gás carbonáceo (etileno, metano, acetileno, entre outros) introduzido no sistema, e ao entrar em contato com o substrato, decompõe-se na forma de carbono[73].

Diversos metais já foram utilizados como catalisadores, sendo cobre e níquel os mais efetivos, além de terem relativo baixo custo [74]. Substratos de cobre apresentam uma vantagem extra: possuem baixa solubilidade de carbono, o que resulta na formação de apenas uma monocamada de grafeno, ou seja, uma vez recoberta, a superfície do Cu não interage mais com o gás [75].

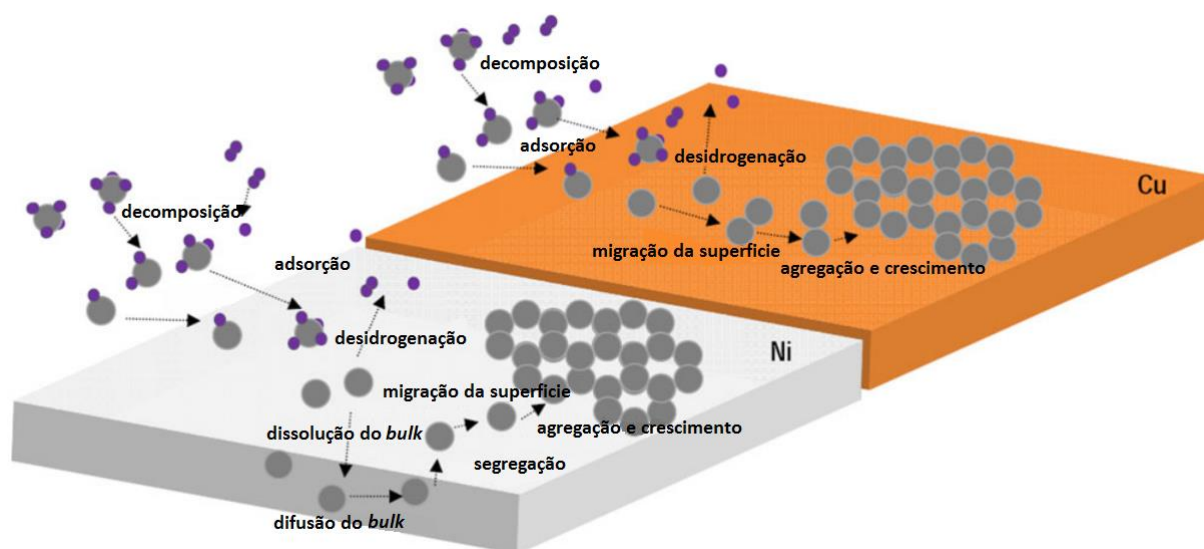


Figura 4.7 – Cinética de crescimento de grafeno por CVD. Caso do CH₄ em Ni e Cu[74].

Existe também a possibilidade de se usar uma fonte de carbono sólida previamente depositada sobre o substrato, como carbono amorfo ou diferentes

polímeros. Neste método é requerido normalmente alguns cuidados extras. O substrato deve ser primeiramente tratado termicamente para crescimento do grão, antes da deposição do precursor, e então ser novamente reinserido no forno. Outro fator relevante é o uso de baixa pressão, pois mesmo com o uso de cobre como catalisador, existe a formação de múltiplas camadas. Por último, é necessário um aquecimento rápido para que o polímero não evapore totalmente antes de atingir a temperatura de síntese do grafeno. É previsto que durante esse processo o polímero evapore formando um hidrocarboneto entorno do substrato o qual é posteriormente re-adsorbido pelo mesmo[75-78]. Este método foi utilizado nesta tese para a formação da base da estrutura 3D.

O método de CVD possui inúmeras vantagens: é escalonável para produção em massa pela indústria [79], produz grafenos de camada única de grande extensão com grande tamanho dos cristalitos e boa qualidade. Ainda é necessário algum desenvolvimento nessa área para alcançar uma qualidade em nível de aplicação em microeletrônica de alta performance e também a diminuição da temperatura de síntese, reduzindo assim o custo final[73].

4.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Um NTC ideal pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada para formar um cilindro com alguns nanômetros de diâmetro, mas com micrômetros (ou até centímetros [80]) de comprimento, enquanto as pontas são fechadas por “meio-fulereo” de cada lado.

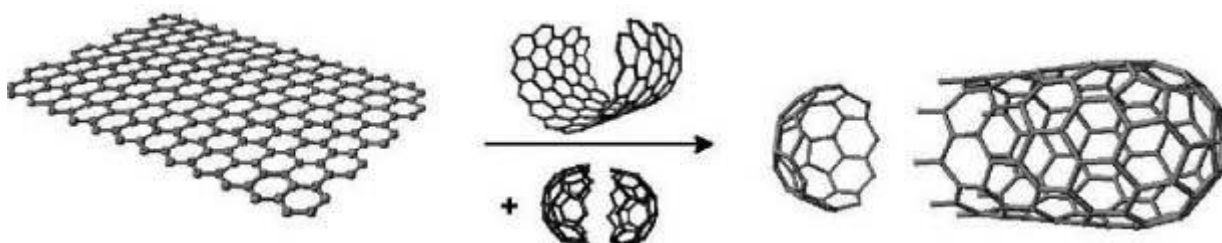


Figura 4.8 - Construção de NTCs pela adição de um plano de grafeno enrolado com duas metades de fullerenos nos extremos [81].

Dependendo da quantidade de folhas enroladas, pode-se dividir os NTC em duas categorias: com apenas uma parede, dito “parede única” (NTCPU) ou múltiplas paredes (NTCPM). Este último é resultado de inúmeros cilindros coaxiais com uma distância entre paredes semelhantes à distância das folhas de grafeno que compõem o grafite (0,335nm [82]). O número de folhas ou paredes dos NTCPMs pode variar bastante, de duas (também chamados de NTCPD, *Double-Wall Carbon Nanotubes*) a dezenas de paredes [83, 84]. Os NTCPMs encontram-se normalmente isolados nos produtos de síntese (Figura 4.9a), enquanto os NTCPUs estão normalmente em forma de *bundles* de nanotubos (Figura 4.9b) [85].

O sentido no qual essas folhas de grafeno são “enroladas” determina a estrutura atômica dos NTCs, que é descrita em termos de quiralidade (helicidade) do tubo, definida pelo vetor quiral \mathbf{C}_h (Equação 4.1) e o ângulo quiral, originando-se a partir do corte das lâminas de grafeno ao longo das linhas pontilhadas (Figura 4.10a).

Os números (n, m) são inteiros e $\hat{\mathbf{a}}_1$ e $\hat{\mathbf{a}}_2$ são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno, como mostra a Figura 4.10a. O ângulo quiral determina a direção de enrolamento no tubo, tendo como limites os casos onde o ângulo quiral é 0° e 30° . Esses casos limites são respectivamente *ziz-zag* (0°), quando $n = m$, e *armchair* (30°), quando $m = 0$. Para $n \neq m \neq 0$, é formado o nanotubo dito *quiral* (Figura 4.10b).

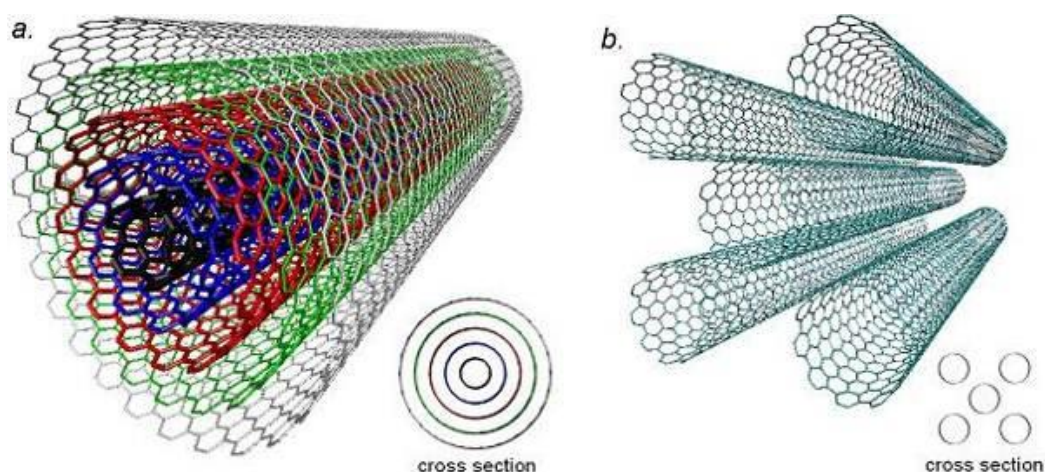


Figura 4.9 - (a) Um NTCPM com cinco paredes *armchair* (5,5), (10,10), (15,15), (20,20) e (25,25). **(b)** Exemplo de *bundles* com cinco NTCPUs (10,10).

$$\mathbf{C}_h = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2 \quad (4.1)$$

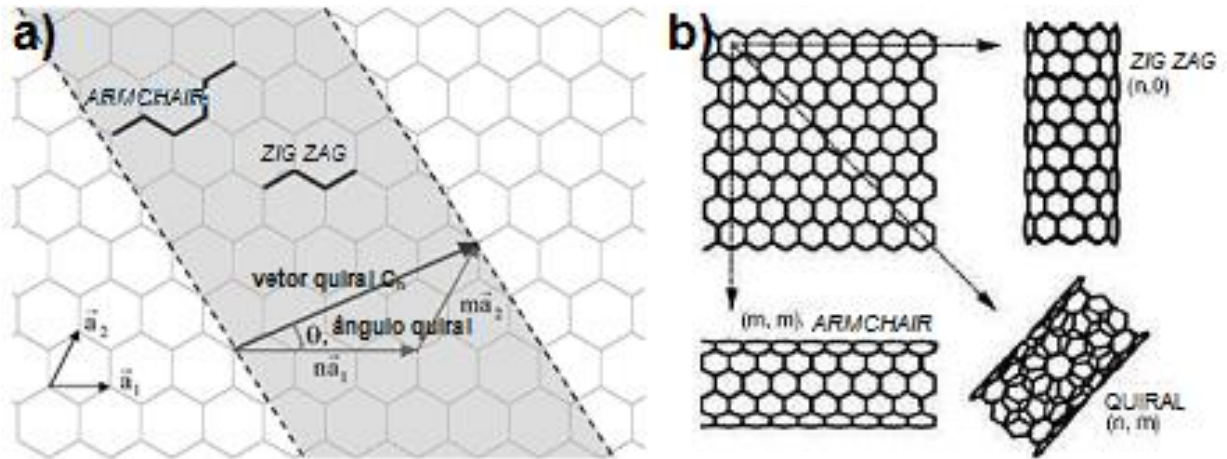


Figura 4.10 - a) Diagrama esquemático mostrando como uma lâmina ou folha de grafeno hexagonal é enrolada para formar um nanotubo [8]; **b)** tipos de nanotubos de carbono quanto à quiralidade [86].

As propriedades eletrônicas dos NTCs podem ser ajustadas selecionando os valores dos índices n e m , apesar das ligações interatômicas continuarem exatamente as mesmas. Cálculos teóricos indicam que todos os NTCs em que $n = m$ (*armchair*) ou $m - n$ resultam em múltiplos de 3, são metálicos [30]. Os demais NTCs são semicondutores, incluindo todos os NTCPM. A Figura 4.11 mostra quais pares de índices (n,m) correspondem a nanotubos metálicos e quais correspondem a nanotubos semicondutores.

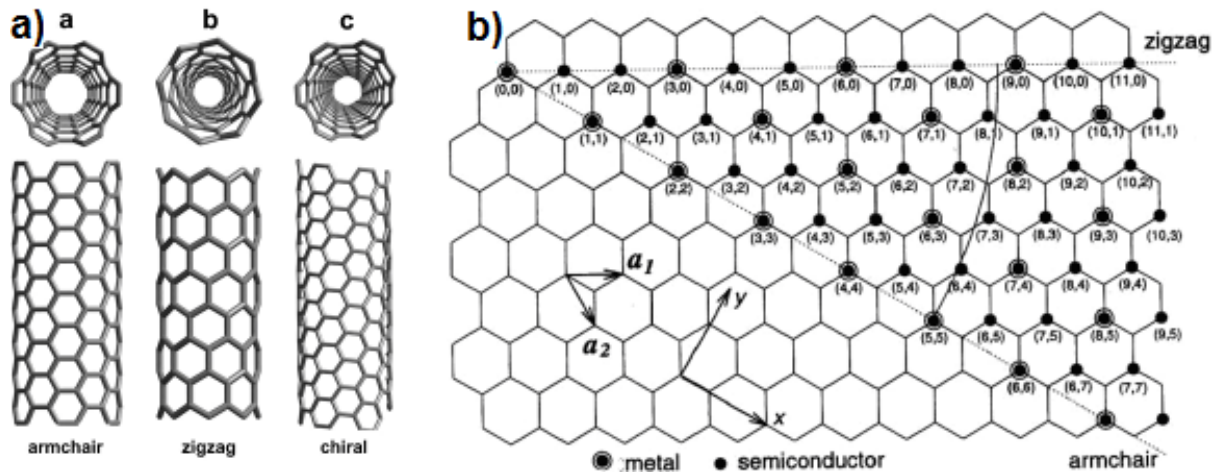


Figura 4.11 - a) Os três tipos de NTCs possíveis em relação ao ângulo quiral. **b)** Possíveis vetores de um NTCs definidos pelo par de índices (n,m) . Adaptado de [30].

4.4 NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS

Como visto nas secções anteriores, NTCs são formados por átomos de carbono, que possuem 4 elétrons de valência, em um arranjo hexagonal com três ligações simples e uma dupla. Na dopagem de NTCs, é geralmente introduzido átomos leves que possam fazer ligações covalentes com o carbono, com valências similares, de 3 (boro), 4 (silício) ou 5 elétrons (nitrogênio ou fósforo).

Em nanotubos dopados com nitrogênio (NTCN_x), este átomo pode se apresentar de diferentes maneiras na rede gráfica: ele pode substituir um carbono na rede (N substitucional, Figura 4.12a) ou substituir 4 átomos de C por 3 átomos de N (N tipo piridina, Figura 4.12b). Durante a síntese também são geradas moléculas N₂ que ficam aprisionadas dentro do nanotubo e entre as paredes deste [87, 88].

A presença deste elemento dopante altera fortemente as propriedades destes nanotubos (ver secção 4.5) e altera também seu arranjo cristalino. Os defeitos gerados pelos elementos dopantes distorcem a rede atômica da(s) parede(s) do NTC, mudando muitas vezes a conformação desta parede. Uma mudança muito característica acontece em NTCN_x, quando as paredes vão se fechando ao longo do tubo, sem significar o fim do nanotubo. Esta estrutura é denominada na literatura como *bamboo-like* (Figura 4.12d).

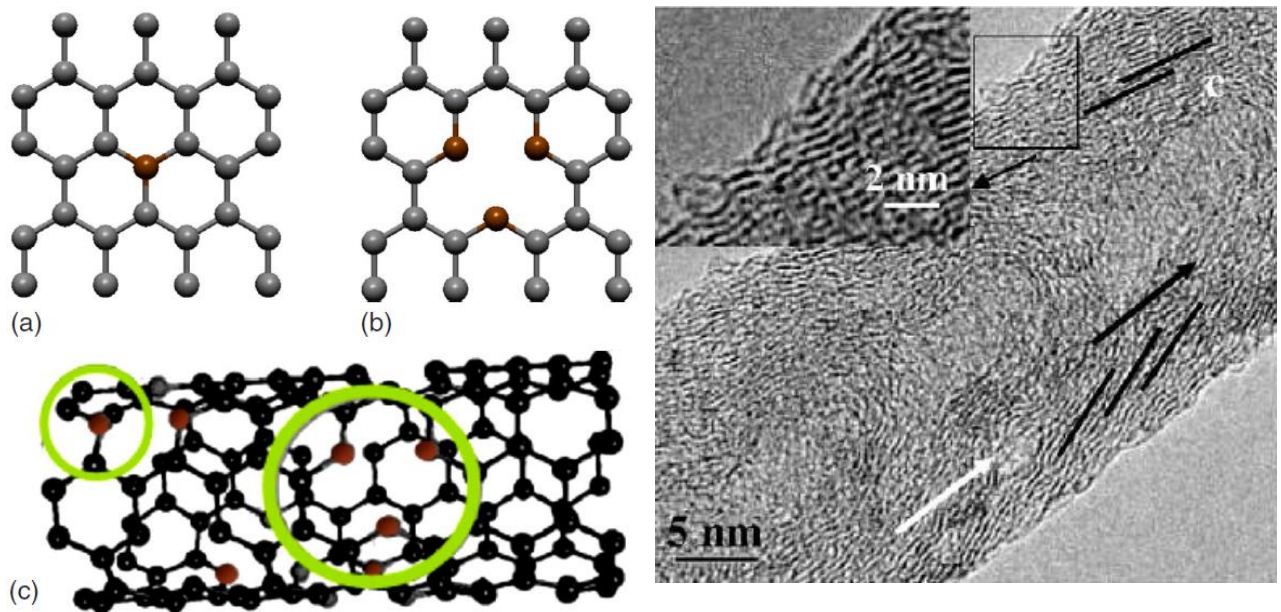


Figura 4.12 - Representação das ligações químicas em um NTC dopado com: **a)** N substitucional e **b)** N tipo piridina. Em **c)** disposição destes na estrutura de um NTCNx (o átomo em vermelho representa o N e os pretos C) [88]. **d)** Imagem MET de um NTCNx *bamboo-like* (editado de [89]).

NTCs dopados com boro (NTCBx) apresentam uma grande quantidade de pentágonos e heptágonos na rede formando “joelhos”, resultando em um desvio do eixo central do nanotubo (Figura 4.13d). Em alguns casos, pode haver junção entre diferentes nanotubos. O boro provoca a reação entre carbonos das paredes de dois nanotubos (Figura 4.13a,b e c), especialmente quando empregado o método de pós-síntese (ver seção 4.6.3).

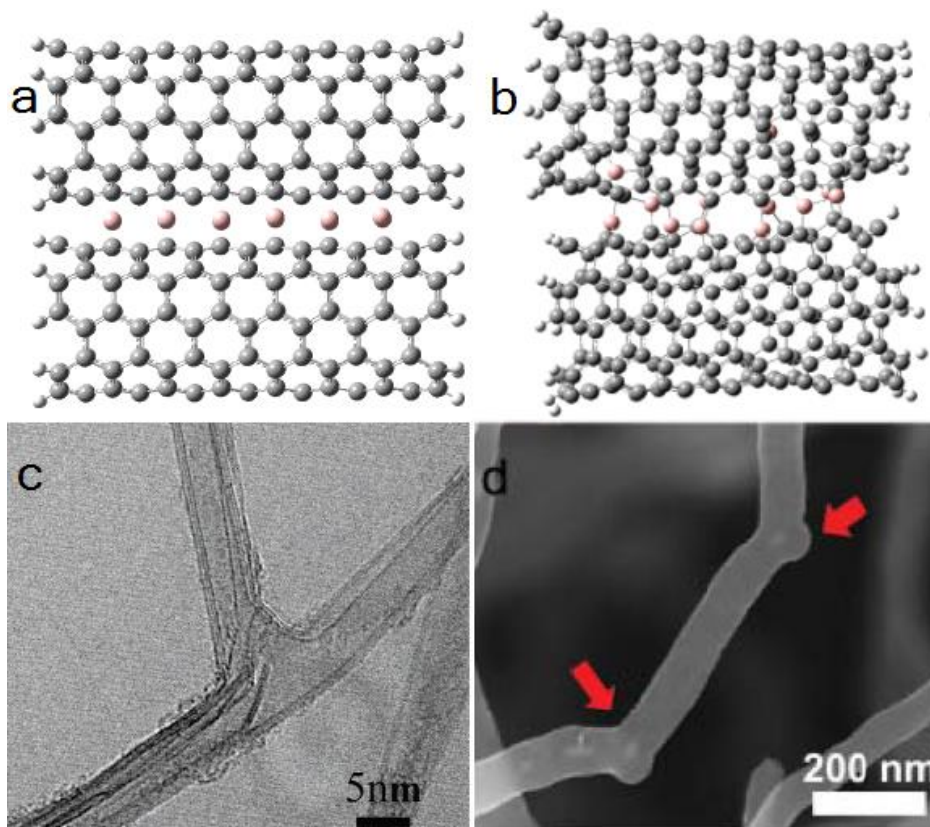


Figura 4.13 – a) e b) simulação da reação de dopagem resultando na junção entre dois nanotubos durante o tratamento térmico com boro (átomos em rosa); **c)** imagem por microscopia de transmissão de um NTCBx mostrando conexão em “Y” entre NTCBx (editado de [90]); **d)** imagem por microscopia de transmissão de “joelhos” em um NTCBx (editado de [91]).

Outros elementos dopantes como silício e fósforo[92, 93], por serem átomos muito maiores, são mais difíceis de serem introduzidos na rede, e causam distorções estruturais ainda maiores. Silício por ter a mesma valência que o carbono pode formar nanotubos de carbeto de silício[94-96], com estequiometria definida, não podendo ser mais classificados como um NTC “dopado”.

Por fim, há ainda o caso dos NTCs oxidados, que não são propriamente dopados, e sim funcionalizados, pois apresentam átomos de oxigênio ligados aos átomos de carbono da parede gráfica externa, sem alterar a estrutura hexagonal de carbonos. Esta oxidação pode ser feita por diversas vias, sendo as mais comuns: tratamentos ácidos em solução [97, 98] ou gás [99]; tratamentos térmicos com oxigênio [100] e tratamentos sob plasma [101, 102]

4.5 PROPRIEDADES DOS NTCs

4.5.1 Propriedades Mecânicas

Os NTCs possuem propriedades mecânicas extraordinárias [103-105]. É o material mais rígido (maior módulo de elasticidade) e mais resistente (tensão de ruptura específica) conhecido. A tensão de ruptura medida para o NTCPMs é de 63GPa [4], enquanto o módulo de elasticidade axial é da ordem de 1 TPa, cinco vezes mais rígidos que o aço. Por isso, se estima um grande progresso para a fabricação de fibras reforçadas e leves, assim que se conseguir transferir as propriedades dos tubos individuais para a matriz de um compósito. Os NTCs apresentam também deformação plástica, ou seja, deformam permanentemente, ocorrendo após deformação elástica de aproximadamente 5% [106].

O módulo de elasticidade de 1 TPa depende do valor tomado como espessura da parede. As medidas tomadas não dão diretamente o valor do módulo de elasticidade, mas sim o momento de inércia geométrico da secção do tubo, que depende da espessura da parede através da Equação (4.1):

$$I = \pi \left(\frac{R_{ext}^4 - R_{int}^4}{2} \right) \quad (4.2)$$

onde I é o momento de inércia, R_{ext} e R_{int} são os raios externo e interno do tubo, respectivamente.

Inúmeros métodos são usados para a medida deste valor (variando entre 0,4TPa e 1,8 TPa): observação da deflexão de um *bundle* de NTCs por MET [107, 108] ou AFM [109, 110], por ensaio de tração entre duas pontas AFM (Figura 4.14), espalhamento inelástico da luz [111], entre outros.

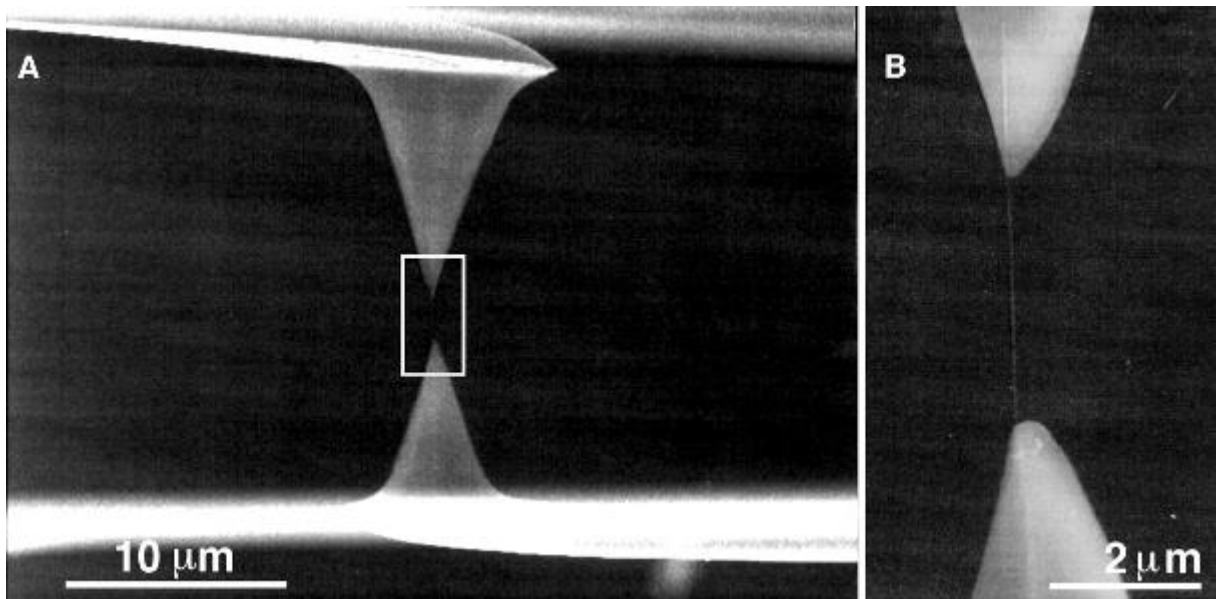


Figura 4.14 – Imagem por MEV de um ensaio de tração entre duas pontas AFM [4].

4.5.2 Propriedades Eletrônicas

Como mencionado na seção 4.3, os NTCs podem ser do tipo metálico ou semicondutor dependendo da quiralidade. O *band gap* no caso dos semicondutores fica na ordem de 0,5 eV, variando conforme a quiralidade e diâmetro do tubo. Sua condutividade varia entre 0,1 e 100 S.cm⁻¹ para os semicondutores e na casa de 10⁵S.cm⁻¹ para os condutores [112-115].

As propriedades elétricas dos NTCs dopados são mais dependentes de sua composição química (presença do elemento dopante) do que questões estruturais como quiralidade e diâmetro do tubo. Assim, NTCNx apresentam caráter puramente metálico, variando somente através da quantidade de dopante, da presença de defeitos na estrutura e de como eles estão inseridos na rede[116].

NTCs dopados com elementos de menor número de valência, como o caso do boro, podem apresentar menor resistência elétrica que os NTCs simples[117], devido à alta quantidade de transportadores de carga, principalmente a baixas temperaturas. Como previsto na teoria, a introdução de um átomo com um elétron a menos na camada de valência resulta em NTCBx com um estado receptor de elétrons acima do nível Fermi [118](Figura 4.15b), porém este resultado é visto mais pela presença de regiões altamente concentradas em boro do que este ser substituído uniformemente pela rede[119].

NTCNx, por outro lado, possuem um estado doador de elétrons (nitrogênio possui 5 elétrons na camada de valência (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**a)), porém a presença deste estado pode variar conforme a presença do nitrogênio na rede. Se, por um lado, parece lógico que esse estado deva aparecer para nitrogênio substitucional [120], ainda se encontra em discussão se a influência do N tipo piridina é mais importante [121], ou ambos influenciam nesse arranjo energético [122].

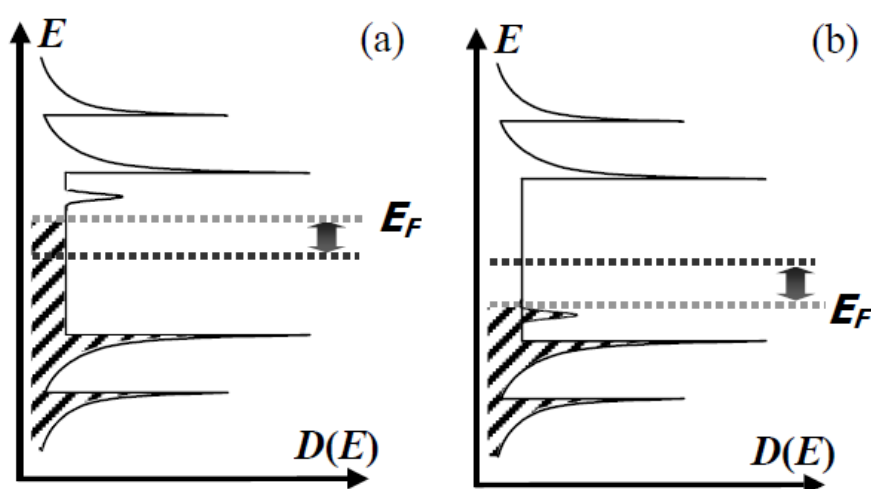


Figura 4.15 – Ilustração dos níveis energéticos de um NTC dopado com **a)** Nitrogênio e com **b)** Boro. Editado de [118].

Aliado à alta condutividade elétrica dos NTCs, a morfologia altamente anisotrópica dos tubos lhes concede a propriedade de emitir elétrons sobre ação de um campo elétrico (*field emission*) [123-125]. O fato de se produzir nanotubos alinhado verticalmente maximiza essa propriedade, pois aumenta a densidade de centros emissores (pontas dos nanotubos) em uma só região [126]. A dopagem dos nanotubos aumenta ainda mais esse efeito. A incorporação de níveis energéticos com portadores de cargas extras, negativo ou positivo (buracos ou elétrons), facilita a condução e emissão dos elétrons [127, 128]. O fato de haver maior homogeneidade das propriedades entre cada nanotubo, torna o uso de NTCs dopados ainda mais atraente [127].

4.5.3 Propriedades Eletromecânicas

Os NTCs possuem a interessante característica de alinhar seu eixo conforme um campo externo [129], tanto elétrico [130-132] como magnético [133, 134]. Esta propriedade é aplicada, por exemplo, para a orientação durante a síntese [135] ou para separar NTCs conforme seu caráter semicondutor ou metálico [136]. Um exemplo visual da ação mecânica de um campo eletrostático pode ser vista na Figura 4.16, pelas imagens obtidas por MET de NTCPMs se contorcendo conforme a ação de um campo elétrico.

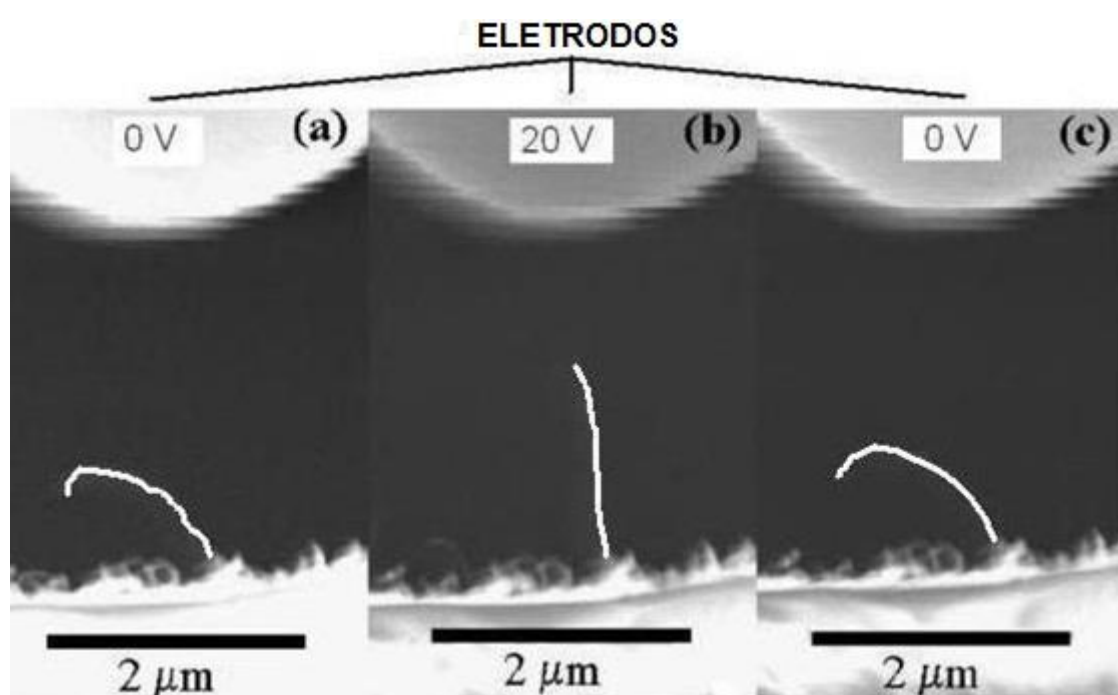


Figura 4.16 – Deflexão reversível de um NTC induzido por um campo elétrico [137].

4.5.4 Propriedades Físico-Químicas

Os NTCs são altamente hidrofóbicos, o que lhes confere uma molhabilidade para meios iônicos muito baixa. Para a realização de dispersões em meio aquoso, uma etapa de funcionalização de superfície [138] ou adição de surfactantes [139] é geralmente necessária. Sua grande superfície específica os candidata como possíveis suportes de catalisadores nos domínios de adsorção e conversão de gases. É igualmente possível abrir suas extremidades e inseri-los em moléculas de fullerenos [140], metais [141, 142], etc.

NTCNx apresentam menor hidrofobicidade que os NTCs simples, possivelmente devido à presença superficial de átomos de oxigênio nos sítios contendo N e induzindo uma certa polaridade aos NTCNx [143-145].

NTCs dopados também apresentam uma maior reatividade química, o que facilita sua funcionalização, além de terem estes sítios de elementos dopantes como importantes centros promotores para a nucleação de nanopartículas [25, 144-146].

4.5.5 Propriedades Térmicas

Os NTCs são ótimos condutores térmicos na direção de seus eixos, porém são maus condutores térmicos no sentido transversal ao eixo. As medidas realizadas indicam valores entre 1000 e 6000 W/(m.K) [147-149], comparáveis à condução térmica do diamante (2000 W/(m.K)). A estabilidade térmica dos nanotubos de carbono é extremamente elevada em atmosferas não oxidantes: NTCPMs podem resistir até 2800°C [150].

4.6 SÍNTESE DE NTCs

As diferentes técnicas de produção de NTCs são classificadas em dois grupos conforme sua temperatura de síntese: altas temperaturas, com temperaturas superiores a 3000°C, caracterizado pelo uso de precursores sólidos, podendo ser usado ou não um material catalisador; e temperaturas moderadas, entre 600°C e 1200°C, com precursores gasosos e emprego indispensável de catalisador.

4.6.1 Métodos a Altas Temperaturas

Esta rota de sínteses é composta por duas técnicas principais [151]:

- *Descarga por Arco Elétrico*: descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos de grafite, o que aquece os eletrodos e vaporiza o grafite, sendo logo depois condensado na forma de uma fuligem que contém os nanotubos.
- *Ablação por Laser*: Nesse método, um alvo de grafite é vaporizado pela irradiação de um *laser* (contínuo ou pulsado) numa atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio).

Nestes dois métodos, o carbono é sublimado a alta temperatura (3000-4000°C) que o condensa em outra região do forno, sob pressão parcial de um gás inerte com elevado gradiente térmico. O crescimento de NTCs ocorre nas zonas

mais frias do forno. Para o crescimento de NTCPU, um metal catalisador se faz necessário [59].

A vantagem principal desses tipos de técnica é a qualidade estrutural dos NTCs. Contudo, essas sínteses necessitam um forte aporte de energia e os NTCs obtidos precisam ser purificados e dispersados, pois geralmente estão em uma forma altamente aglomerada, formando *bundles* muito coesos. Estes métodos não permitem obter NTCs organizados ou crescê-los seletivamente sobre alguma superfície.

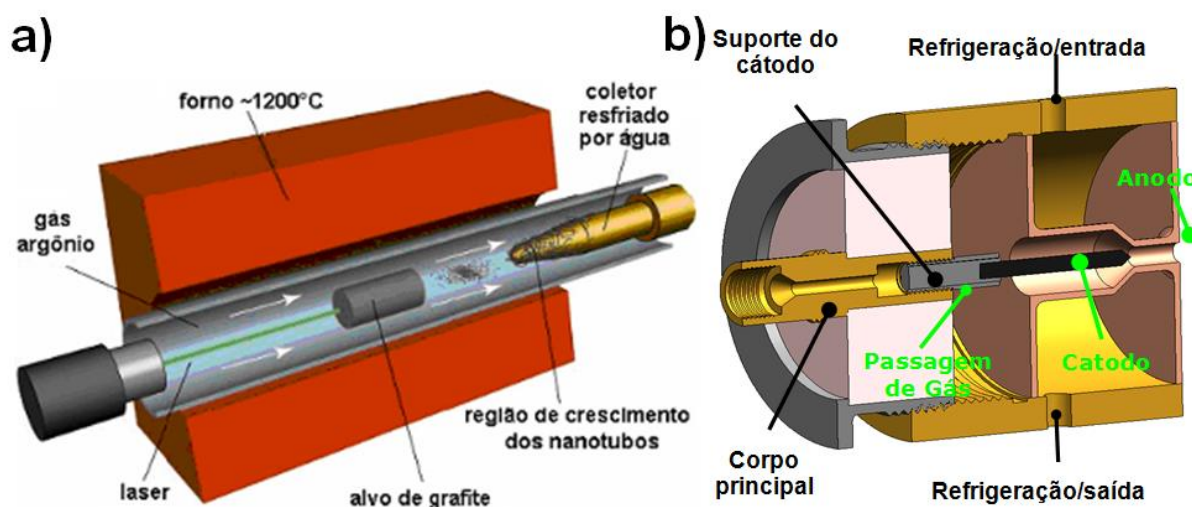


Figura 4.17 – Representação dos fornos para **a)** ablação a laser e **b)** descarga por arco elétrico.

4.6.2 CVD

A deposição química catalítica em fase vapor (CVD: *Chemical Vapour Deposition*) é até agora a técnica mais desenvolvida, pois apresenta um forte potencial para ser aplicada industrialmente. Esta técnica permite uma produção em massa a temperaturas mais baixas que os métodos descritos anteriormente e pode ser adaptado para a produção contínua [152]. Este método consiste em decompor um gás ou um líquido precursor, fornecedor de carbono, sobre partículas catalíticas (Fe, Ni, Co) em um forno tubular sob temperaturas entre 500 e 1100°C (Figura 4.18). Além do forno clássico, aquecido por resistências elétricas, também são utilizados fornos a plasma (*PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) por microondas (*microwave, mw-PECVD,*) ou corrente contínua (*direct current, dc-PECVD*).

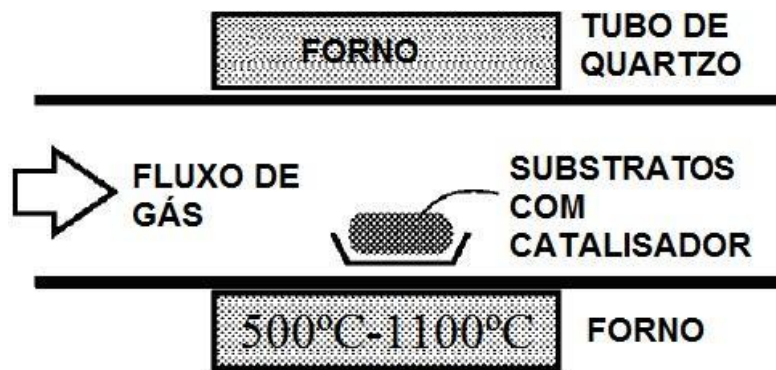


Figura 4.18 – Ilustração de um forno para CVD.

O mecanismo mais aceito na literatura para o crescimento catalítico de NTCs é similar ao descrito por Waner *et al.*[153], conhecida como VLS (vapor-líquido-sólido). A síntese como um todo pode ser dividida em três etapas: formação das nanopartículas (NP's) de catalisador, acúmulo de carbono na NP's e crescimento dos NTCs.

i) Formação das nanopartículas de metal catalisador: Esta etapa depende do tipo de substrato utilizado, em pó (secção 4.6.2.1), substrato plano (secção 4.6.2.2) ou sem substrato (secção 4.6.2.3). A síntese para cada tipo de substrato será descrita posteriormente em suas respectivas secções.

Além de um gás inerte utilizado como gás carregador, hidrogênio também é introduzido para manter as NP's de catalisador ativas e para reduzir qualquer óxido formado no catalisador a metal novamente.

O tamanho das partículas é essencial para a síntese dos NTCs. Em geral, o tamanho destas acompanha o diâmetro dos NTCs. Com o aumento do diâmetro das NP's, o consecutivo aumento do diâmetro dos NTCs também acarreta o aumento do número de paredes do NTC [154, 155].

ii) Acúmulo de carbono nas nanopartículas: Uma vez que as NP's se encontram dentro do forno, o precursor é introduzido. A reação resultante do contato entre os dois segue por quatro processos distintos (Figura 4.19a):

- ① Adsorção das moléculas do gás provedor de carbono sobre a superfície;
- ② Decomposição da molécula em carbono e hidrogênio;

- ③ Difusão do carbono das laterais da NP para uma das faces paralelas ao substrato (Figura 4.19b);
- ④ Nucleação e incorporação nesta face.

A reação de decomposição é complexa e depende, além do precursor utilizado e da temperatura, do tipo de catalisador, razões entre gases e a presença de qualquer outro gás (como vapor d'água, oxigênio, outros hidrocarbonetos, etc.), mesmo em pequenas quantidades. Em geral, o hidrocarboneto é decomposto em hidrogênio, carbono e outros hidrocarbonetos mais leves.

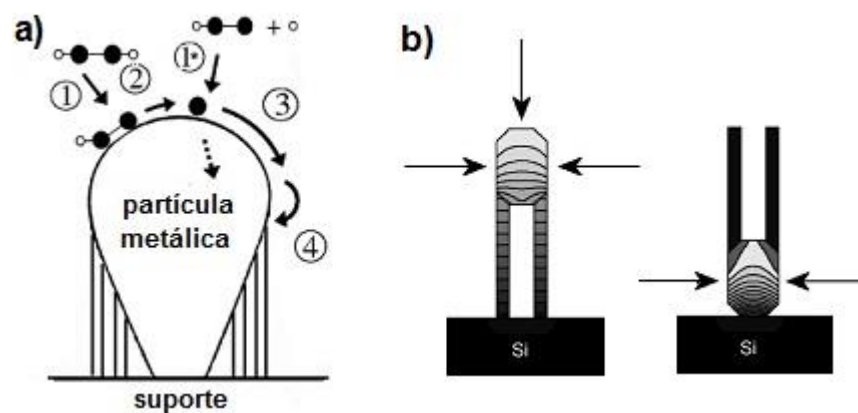


Figura 4.19 – a) Ilustração dos processos presentes durante a decomposição gás precursor no catalisador [156]. Neste exemplo, o precursor é etileno simbolizado por • (para o carbono) e ◦ (para o hidrogênio); **b)** gradientes de temperaturas na nanopartícula [157].

Durante a fase de difusão do carbono, há primeiramente a saturação em carbono na partícula, formando um carbeto metaestável que se decompõe novamente em metal mais C na frente de precipitação do carbono. Este carbono pode tanto migrar para a superfície superior ou inferior da NP (em relação ao substrato) dependendo da interação NP/substrato, determinando o modo de crescimento dos NTCs. Para uma forte interação NP/substrato, ocorre a ancoragem desta NP: o carbono migra para a superfície oposta ao substrato, promovendo o crescimento conhecido como *tip growth* (a NP fica na ponta superior do NTC e sobe com ele). Quando há uma baixa interação NP/substrato, o crescimento é do tipo *bottom growth* (a NP fica fixa na interface NP/substrato) [158, 159]. Muitas vezes a partícula acaba ficando presa no meio do NTC, no centro do tubo interno, como pode ser visto na secção 4.6.2.3.

Esta difusão se dá devido aos gradientes de C e de temperatura entre as superfícies onde o C é adsorvido (de temperatura mais elevada devido à decomposição de hidrocarbonetos, em geral, exotérmica) e as outras superfícies [156]. A Figura 4.19b ilustra o gradiente de temperatura para os dois modos de crescimento, *tip* e *bottom growths*.

O *tip growth* por um lado facilita o acesso do carbono à partícula, mas resulta em incorporação do metal pra dentro do NTC ou no seu recobrimento por outras formas de carbono. O *bottom growth* facilita a retirada do metal dos NTCs, mas a forte ligação com o substrato pode resultar em desativação precoce da atividade catalítica.

iii) Crescimento dos NTCs: À medida que o carbono começa a se depositar na superfície da NP, este se rearranja em forma de hexágonos, mantendo duas ligações C-C e uma C-M e formando uma folha de grafeno perpendicular à NP. Esta forma de núcleo é mais favorável, pois elimina a presença de ligações quebradas nas bordas do *cluster* [160].

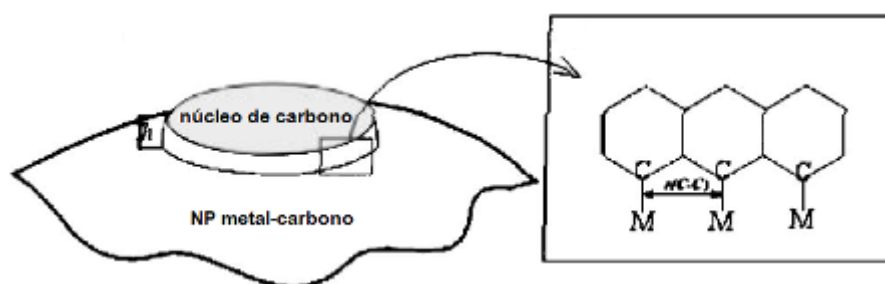


Figura 4.20 - Representação de um *cluster* 2D na superfície metal/carbono de uma NP [160].

Do ponto de vista cinético, ainda não há um consenso sobre qual das etapas anteriores é limitante para o crescimento deste *cluster* em um NTC. Porém, de maneira global, mostra-se que o processo tem no início uma velocidade de crescimento acelerada e posteriormente entra em um período de crescimento constante.

O crescimento irá cessar quando o fornecimento de carbono for interrompido ou quando ocorrer a desativação do metal catalisador, processo conhecido como “envenenamento” do catalisador. Alguns autores relacionam a esse envenenamento uma reação entre o substrato e o metal catalisador [161], ou ao recobrimento por diferentes alótropos do carbono. Como esta desativação não irá ocorrer ao mesmo tempo para cada partícula, o tempo de reação passa por um ponto ótimo em termos de comprimento do NTC e formação de carbono amorfo.

O precursor utilizado e a temperatura são fatores fundamentais para a formação de NTCPUs ou NTCPMs. Em geral, sob maiores temperaturas é mais fácil a obtenção de NTCPUs, pois estes necessitam de maior energia para sua formação. Por este mesmo motivo, a escolha do precursor é limitante nesta questão. Alguns precursores só sofrem decomposição a temperaturas mais elevadas, como é o caso de hidrocarbonetos mais estáveis, como metano. Já outros precursores promovem a decomposição não catalítica nestas temperaturas, formando carbono amorfo e inviabilizando a formação de NTCPUs.

A temperatura também é importante frente à presença de defeitos. Altas temperaturas fornecem mais energia térmica para a formação de estruturas perfeitamente cristalinas. Este é o principal defeito do CVD frente às técnicas de altas temperaturas, apresentando NTCs com considerável quantidade de defeitos.

Até mesmo a forma do porta-amostra dentro do forno pode afetar a síntese. De acordo com *Liu et al.*, um recipiente semifechado retém o gás precursor por mais tempo melhorando a eficiência da síntese [162].

4.6.2.1 CVD de NTCs sobre substratos/catalisadores em pó

Para o crescimento a partir de catalisadores em forma de pó, estes utilizam como suporte um óxido inerte e refratário, adicionados de metais de transição também em forma de óxidos, que darão origem as NP catalisadoras. Para a produção de uma mistura homogênea entre o óxido do metal catalisador e o óxido suporte, dois métodos são mais comumente usados: síntese por combustão de solução [163] ou o método de impregnação [164]. Ambos utilizam sais inorgânicos (geralmente nitratos) dos metais catalisadores.

No método de impregnação, o óxido suporte é impregnado com uma solução líquida contendo os metais de transição dissolvidos, o qual é então aquecida até a completa evaporação do solvente. Já na síntese por combustão de solução, sais precursores tanto do metal catalisador como do óxido suporte são dissolvidos em um solvente, geralmente água, juntamente com um composto orgânico que atua como combustível e agente complexante [163]. Então, a solução é aquecida até a sua ignição e uma mistura de óxidos na forma de um pó com alta área superficial é gerada. Este último possui certas vantagens em relação ao de impregnação, pois permite gerar misturas mais homogêneas, sendo um processo mais rápido e podendo ser feito continuamente [165].

Os catalisadores eficientes para síntese de NTCs geralmente apresentam uma forte interação entre o metal catalisador e o material suporte (molhabilidade), uma alta área superficial e um grande volume de poros. Além disso, essas características superficiais devem ser resistentes à sinterização nas temperaturas de crescimento dos NTCs [166]. A forte interação entre metal catalisador e suporte reduz a coagulação das partículas catalisadoras, reduzindo o diâmetro médio destas. Uma grande área superficial e um grande volume de poros facilitam a síntese de NTCs em grande quantidade, devido à grande área disponível para alocação de partículas catalisadoras.

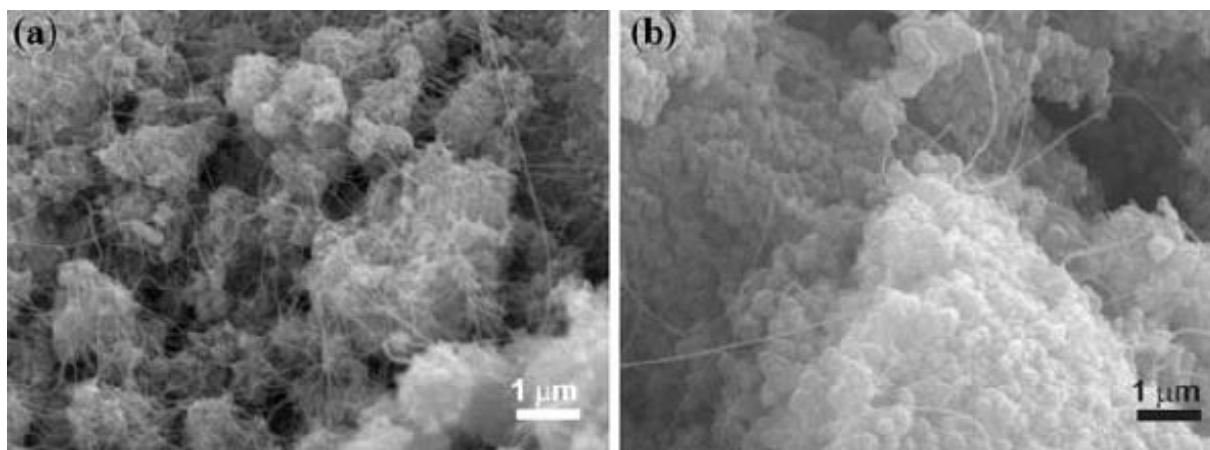


Figura 4.21 - Imagens por MEV de NTCs (e partículas de Fe–Mo/MgO) produzidos com gás natural como precursor e **a)** Ar ou **b)** H₂ como gás carregador [167].

4.6.2.2 CVD de NTCs sobre substratos planos

O crescimento alinhado e ordenado de NTCs pode ser concebido através do uso de substratos planos. Para isto, o metal catalisador é depositado em forma de filmes finos sob substratos de alto grau de planaridade, como placas de silício monocristalino conhecidos como *wafers*.

Este filme fino de metal, na faixa de algumas dezenas de Angstroms, ao estar sob efeito da temperatura, coalesce formando nanopartículas (NPs) dispersas sobre o substrato. Isso se deve, sobretudo, à diminuição da área superficial total do catalisador ao passar de filmes muito finos a partículas semiesféricas (ou calotas) como ilustra a Figura 4.22. A alta temperatura fornece a energia necessária para difusão destes átomos para posições de mais baixa energia. A modelização da formação destas partículas leva em conta a fusão deste filme, mesmo estando abaixo do ponto de fusão (T_f) do metal *bulk* [168], uma vez que em escala nanométrica a T_f dos metais é consideravelmente menor [169]. Outro fator que favorece o coalescimento em NP's é a tensão interna destes filmes devido às diferenças de coeficiente de expansão térmica e ao parâmetro de rede metal/substrato [12].

Além do tratamento térmico destes filmes, um tratamento por plasma pode ser utilizado para reduzir ainda mais o tamanho das NP's. A técnica de *mw-PECVD* induzem a colisão de íons de H contra a superfície fragmentando as NP's [170].

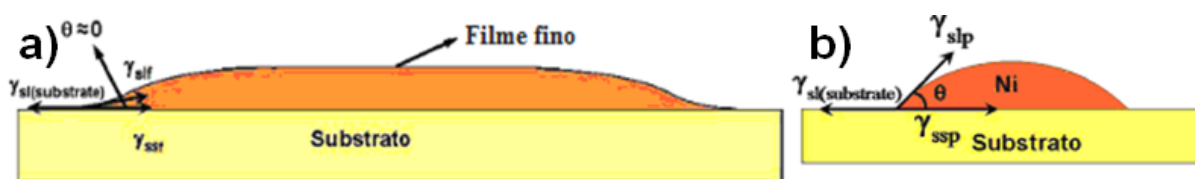


Figura 4.22 – Representação do **a)** filme de metal catalisador e das **b)** nanopartículas em formato de calota ($\theta < 90^\circ$). Editado de [168].

O resultado deste método de síntese foi mostrado primeiramente para NTCPMs, tanto para *PECVD* [14] como *CVD* [114], na forma de NTC verticalmente alinhados (NTC-VAs), sendo também denominado de “floresta” de nanotubos. Este

tipo de crescimento se deve à grande densidade de NP próximas umas as outras, fazendo com que os NTCs interajam entre si por forças de van der Waals, se auto-orientando perpendicularmente ao substrato durante o crescimento [171].

Muitos parâmetros devem ser levados em conta para o crescimento das florestas. O objetivo é, normalmente, uma alta densidade de NP, o que favorece um bom alinhamento, com diâmetro reduzido, resultando em NTCs com menor diâmetro e número de paredes (Figura 4.23). A espessura da camada é vital no controle desses fatores. Seu aumento, em geral, resulta em NP de maior diâmetro, além de afetar a densidade total de partículas [155, 162, 172]. A temperatura também tem papel importante nestes fatores, com um ponto ótimo para cada sistema [173].

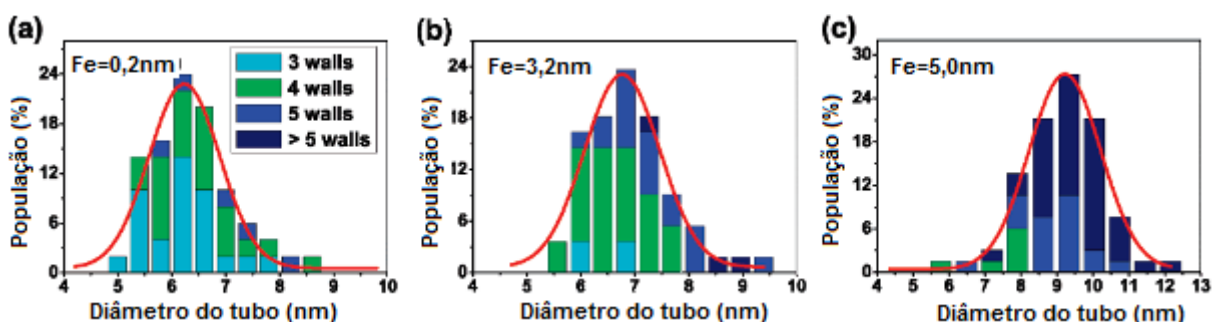


Figura 4.23 – Distribuição dos diâmetros e número de paredes de florestas crescidas a partir de filmes de **a)** 0,2 nm, **b)** 3,2 nm e **c)** 5,0 nm.

Algumas precauções básicas devem ser tomadas frente ao substrato utilizado. Para o crescimento dos NTC-VAs, é importante que haja uma boa planicidade da superfície. Isto permite um bom alinhamento e impede que as partículas se depositem preferencialmente em alguma região do substrato durante o coalescimento do filme. Mesmo assim, alguns grupos produzem filmes de NTCs até mesmo diretamente sobre placas de metais catalisadores. Neste método, a superfície é primeiramente oxidada e posteriormente reduzida para a formação das NP's [174].

Um dos avanços mais recentes desta área foi na utilização de vapor d'água durante a síntese. Uma das limitações deste tipo de síntese é a desativação do catalisador pelo seu recobrimento por carbono amorfo. A adição de pequenas

frações de água ajuda a manter o catalisador ativo por muito mais tempo ao oxidar seletivamente o carbono amorfo [175-179]. O CVD assistido por água, ou supercrescimento como é chamado, aumenta extraordinariamente a qualidade das florestas produzidas, não só no aumento de sua altura (de micrômetros para milímetros) como também reduzindo a quantidade de impurezas (Figura 4.16b e c). Neste, a água age como um agente oxidante leve, oxidando o carbono amorfo que pode se formar no entorno do catalisador o que limitaria o crescimento [180].

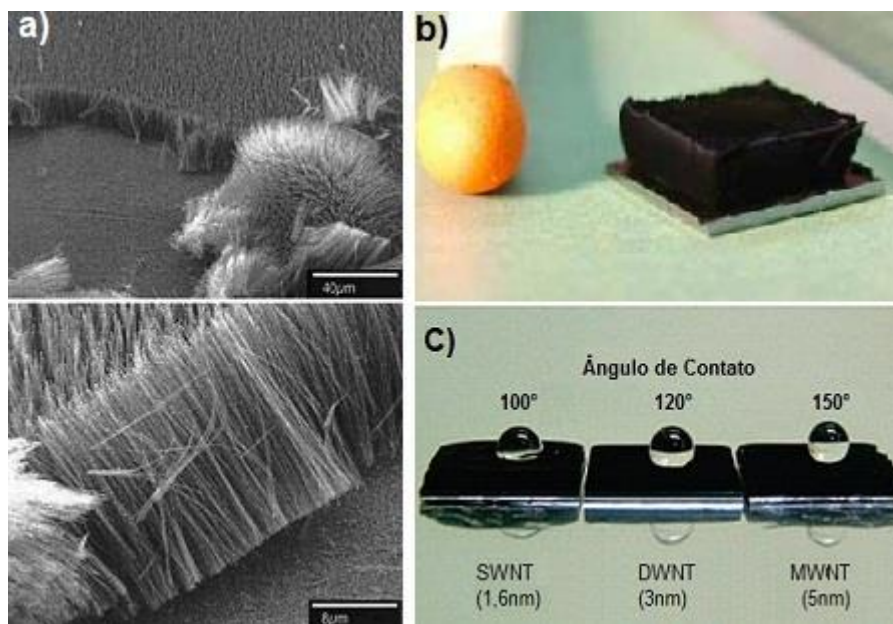


Figura 4.24 – a) Imagens MEV dos NTC-VAs [14]. **b)** NTCs “superalinhados” pelo método de CVD assistido por água [180]. **c)** Ângulo de contato de gotas d’água (hidrofobicidade) de diferentes florestas controladas pela espessura do filme catalisador [155].

Consecutivamente, a densidade de NTCs dos filmes produzidos por esse método aumentou. Para florestas de NTCPUs, a densidade típica é de $5,2 \times 10^{11}$ NTCs/cm², com 0,037 g/cm³ e NTCPUs de 3nm de diâmetro em média. Apesar disso, esses NTC-VAs são relativamente “vazios”, contendo 96% de espaços não preenchidos. Isto acaba sendo importante para a síntese, pois os vazios são necessários para a difusão do carbono até o metal catalisador [181].

Contudo, o acesso ao catalisador ainda apresenta um problema para grandes áreas de síntese [182]. Este problema pode ser contornado alterando o sentido dos gases e da água sobre a amostra. Yasuda *et al.* mostraram que introduzindo os

reagentes por cima da amostra, ao invés de lateralmente, aumenta-se a eficiência do crescimento [183].

Em resumo, muitos parâmetros devem ser controlados para a síntese de NTC-VAs, dependendo das características que se deseja obter nos filmes, como número de paredes, altura, densidade, etc. Estas características alteram enormemente as propriedades dos filmes como molhabilidade (Figura 4.15c), condutividade elétrica ou térmica, efeito de campo, etc. [155].

Até mesmo “arte” é feita de NTC-VAs, utilizando litografia para deposição localizada do metal catalisador (Figura 4.25a). Outras estruturas provenientes dessas florestas são filmes alinhados, formados simplesmente ao “puxar” lateralmente os nanotubos das florestas, fazendo com que se orientem no sentido do deslocamento, conforme ilustra a Figura 4.25b.

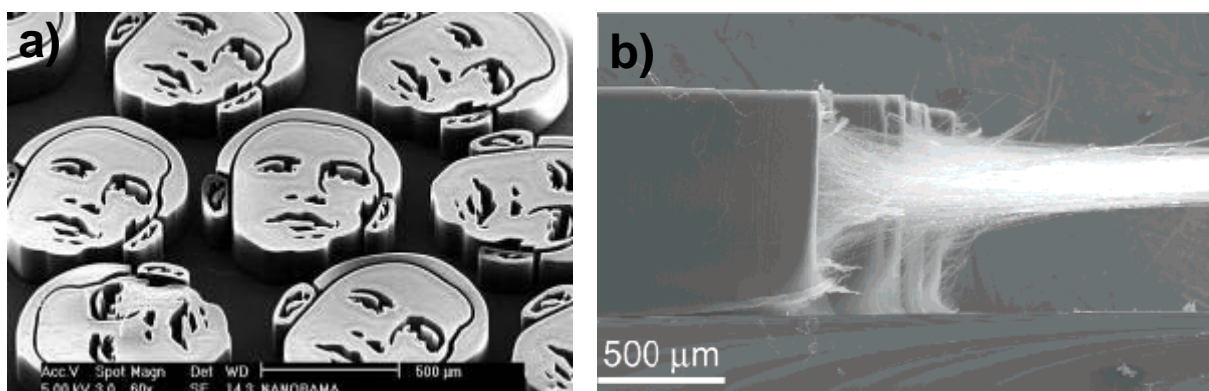


Figura 4.25 - a) Imagens de “nanobamas” feitos por litografia do filme catalisador [184];
b) Filmes de NTC, sendo “puxados” a partir de NTC-VAs [162].

4.6.2.3 CVD de NTCs sem substrato

Neste método, também conhecido como CVD assistida por aerossol (AACVD), a síntese é feita através de um hidrocarboneto gasoso ou líquido, e um organometálico líquido (em geral um metaloceno, $M(C_5H_5)_2$), que age como catalisador. Ambos são introduzidos simultaneamente no forno, onde o organometálico se decompõe formando partículas de metal catalisador, que reagem com o carbono provido pelo precursor. No caso do precursor ser líquido, os

reagentes são misturados previamente e introduzidos no forno de pirólise através de uma seringa, pulverizador ou gerador de aerossol. Se o precursor for gasoso, o organometálico é evaporado e carregado por um gás transportador, ou borbulhado diretamente dentro líquido catalisador [185]. Graças à alimentação contínua de catalisador durante toda a síntese, obtém-se altas velocidades de crescimento (em torno de $50\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) [186].

O interesse essencial destas técnicas é que a síntese seja realizada em uma única etapa, sendo desnecessária qualquer obtenção prévia de catalisador, pré-deposição de catalisador, ou tratamento antes da síntese. Geralmente, os NTC obtidos a partir desta via, apresentam-se sob forma de densos blocos (10^9 NTC. cm^{-2} [152, 187]) de NTCPMs alinhados (Figura 4.26). A desvantagem deste método é a presença do metal catalisador impreterivelmente dentro nos NTCs, uma vez que não há substrato para reter estas partículas.

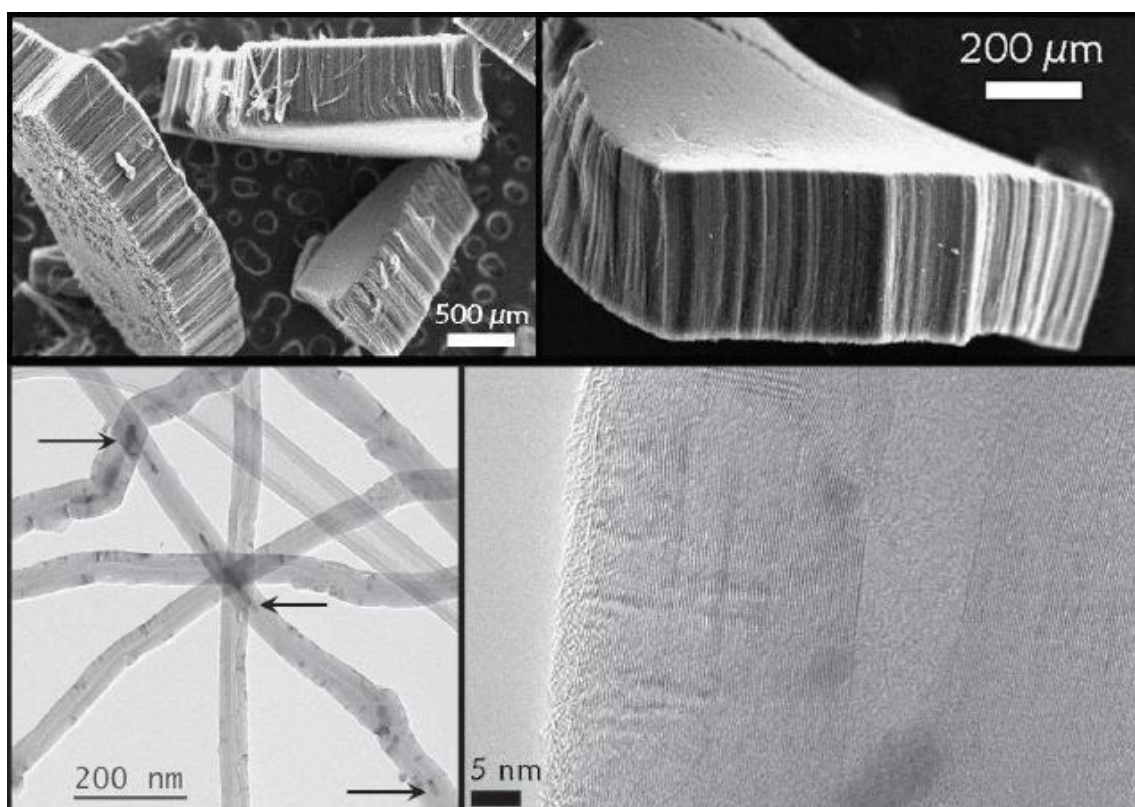


Figura 4.26 – Imagens por MEV (em cima) dos blocos de NTCPMs alinhados e imagens por MET (em baixo) dos NTCPMs. As setas indicam a presença das partículas de catalisador dentro dos NTCs [185].

4.6.3 Síntese de NTC dopados

Existem vários tipos de dopagem na literatura, como a introdução de elementos dentro dos nanotubos ou até mesmo entre as paredes (dopagem não covalente), a funcionalização das paredes, internas ou externas dos NTC [188, 189], e a substituição de átomos de carbono por átomos do elemento dopante. Esta última pode ser realizada de duas maneiras: síntese direta ou pós-síntese.

Na síntese direta, o elemento dopante é introduzido durante a síntese, seja como um precursor que contenha os dois elementos (exemplo: melamina), misturada à fonte de carbono (exemplo: óxido de boro em álcool), ou dois precursores introduzidos paralelamente (exemplo: metano e diborano). A Tabela 4.1 mostra alguns precursores de elementos dopantes.

Tabela 4.1 - Tabela de alguns precursores de elementos dopantes.

	Síntese Direta	Pós-síntese
NTCNx	Dimetilformamida [146]	N ₂ [190]
	Etilenodiamina [191]	
	Amônia [127, 192-195]	
	Acetonitrila [196-198]	
	Benzilamina [92, 93]	
	Pirazina [92]	
	Piridina [192, 199]	
	Melamina [89]	
NTCBx	Trietilborano [91]	Boro [90]
	BF ₃ em solução com metano[200]	Óxido de boro[190]
	Borato de triisopropil [201]	
	Diborano[192]	
	B ₂ O ₃ em álcool etílico[202]	
NTCSix	Metoxitrimetilsilano [92]	
NTCPx	Trifenilfosfina [92, 93]	

Na pós-síntese, um tratamento térmico é efetuado sobre NTC simples, juntamente com uma fonte do elemento dopante, geralmente necessitando altas temperaturas (>1500°C) e uma atmosfera muito bem controlada. Outra grande

desvantagem desse método é que a dispersão do elemento dopante não é homogênea, pois depende da superfície de contato entre o NTC e a fonte dopante.

4.7 ESTRUTURAS 3D DE CARBONO

Nanomateriais podem ser classificados de acordo com a sua dimensão de maior tamanho (não-nanométrica), tendo assim a seguinte classificação: zero dimensional (0D) como *quantum dots* e nanopartículas em geral; unidimensional (1D) como nanofios e nanotubos; bidimensional (2D) como nanofilmes, nanoplacas ou nanodiscos; e tridimensionais (3D), formado pelo conjunto das nanoestruturas anteriores[203].

Entre os alótropos de carbono nanoestruturados descritos na seções anteriores, enquadram-se nesta classificação o fulereno como 0D, os nanotubos de carbono como 1D e o grafeno como 2D. Para nanoestruturas 3D de carbono existem basicamente 2 tipos: esponja de NTC e uma estrutura híbrida grafeno/NTC.

4.7.1 Esponja de NTC

As esponjas de NTC são arranjos matriciais tridimensionais formados majoritariamente por NTC, NTCPU ou NTCPM, mas também podem aparecer nanofibras ou outros alótropos 1D de carbono [204]. Estas são sintetizadas normalmente pelo método de AACVD (ver secção 4.6.2.3) ou outro método que inclua grande quantidade de catalisador.

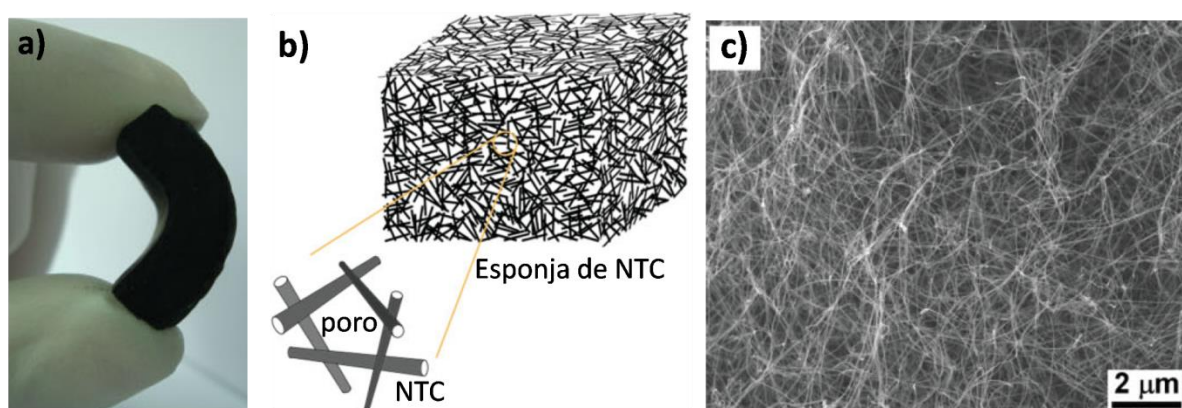


Figura 4.27 – a) Esponja de NTC sendo flexionada entre a ponta de dedos. b) Representação esquemática e c) imagem MEV da superfície da esponja (editado de [204])

Nestas estruturas os nanotubos possuem ramificações, defeitos com formato de Y ou K, “joelhos” ou “cotovelos”, se intercalam formando um grande emaranhado. Estes defeitos são provocados por uma alta concentração de catalisador[205, 206] ou dopante [91], mas também podem ser estimulados pela introdução de outros elementos durante a síntese, como por exemplo enxofre, um conhecido promotor de crescimento de NCT [207].

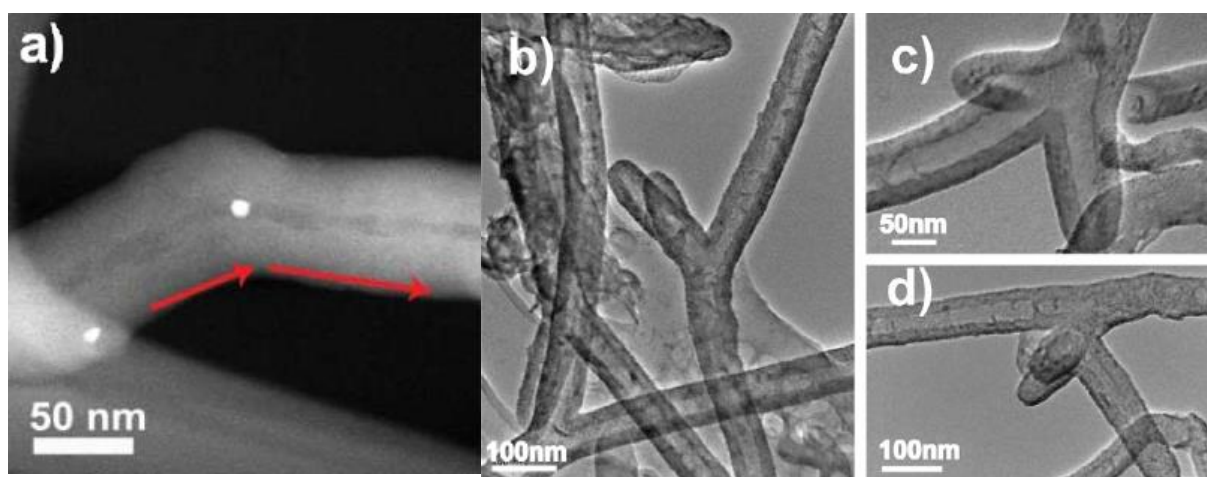


Figura 4.28 – a) Imagem por MET do “cotovelo” ou “joelho” formado pela inserção de boro[91]. **(b-d)** Junções 3D em formato de K. Fonte: (editado de [208]).

A estrutura final apresenta baixa densidade, elevada porosidade, grande área superficial, estabilidade térmica, mecânica e flexibilidade. Estas propriedades despertam muito interesse das áreas ambientais, pois, junto com a hidrofobicidade original dos NTC, resultam em uma alta capacidade de absorção e separação de óleos ou solventes orgânicos[209]. Além dessas aplicações, apresenta alta absorção da luz na faixa do visível, podendo ser considerado potencialmente o material mais escuro já desenvolvido pelo homem, com grandes aplicações em áreas da optoeletrônica [204, 210]. Por outro lado todos esses defeitos necessários para a formação da esponja diminuem muito as propriedades originais dos NTC, principalmente em termos de propriedades elétricas.

4.7.2 Híbrido grafeno/NTC

Estruturas híbridas compostas por grafeno e nanotubos de carbono têm despertado grande interesse na comunidade científica. Estes dois materiais covalentemente ligados podem estender suas excepcionais propriedades de uma ou duas dimensões para três dimensões. A possibilidade de se explorar a alta área superficial de NTC verticalmente alinhados, interconectados por um grafeno que lhes conceda robustez mecânica e condutividade elétrica perpendicular ao eixo dos tubos é almejada para inúmeras aplicações. Dentre estas, destacam-se supercapacitância [22, 211] (ver secção 4.11), *field emission*[212] (ver secção 4.12), fotocatalise (ver secção 4.10), armazenamento de hidrogênio [23] e como eletrodo em diferentes dispositivos (celular solar[213, 214], baterias [215], (bio)sensores [25, 214], etc.).

Existem algumas vias diferentes para síntese deste híbrido, o que repercute nas propriedades e formato final da estrutura. O método mais utilizado parte de uma solução de óxido de grafeno em solução misturado com outra solução de NTC. Esta mistura é então tratada para reduzir os componentes a um estado menos oxidado. O resultado final é quase como a esponja citada na secção anterior com NTC e grafeno orientados aleatoriamente. A ligação entre estes materiais é frágil, sendo puramente ligações tipo van der Waals[22, 214].

Os NTC também podem ser sintetizados diretamente sobre o grafeno. O grafeno é primeiramente formado sobre um substrato, seja por deposição e redução do óxido de grafeno [212] ou por CVD [216]. Este é então recoberto pelo catalisador por *sputtering* [21] ou via solução [217] para a posterior síntese dos NTC. Com este procedimento é possível formar uma estrutura com NTC covalentemente ligados perpendicularmente ao grafeno, porém obrigatoriamente ocorre com a presença de catalisador no interior da estrutura.

Outra técnica investigada é a de sintetizar NTC e grafeno ao mesmo tempo a partir do mesmo catalisador [211, 218]. Este método é mais complexo, altamente dependente do tipo e da espessura do catalisador, formando pedaços de grafeno na superfície de partes da floresta de NTC.

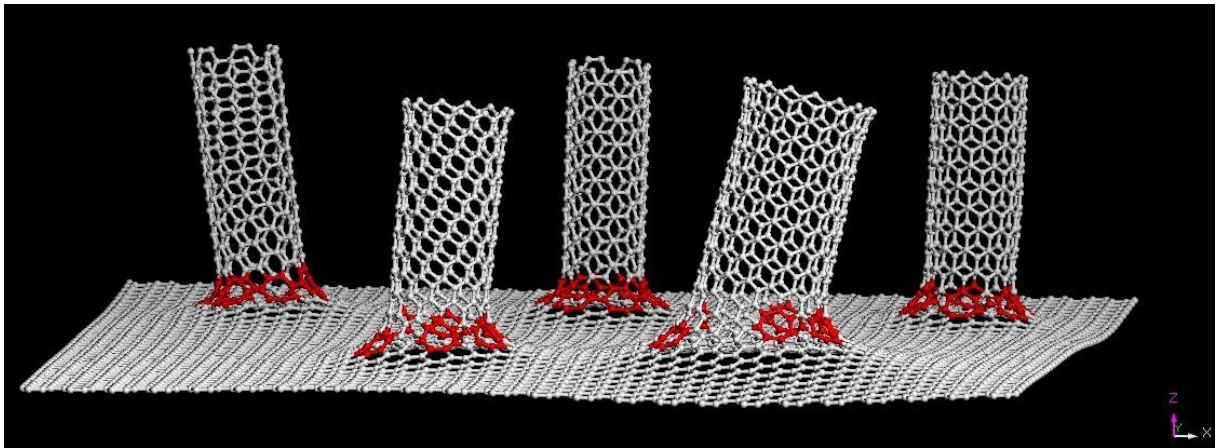


Figura 4.29 – Simulação de uma nanoestrutura híbrida grafeno-NTC[219]

Yan *et al.* sintetizaram uma estrutura que eles denominam de grafeno “Rebar”, que também pode ser visto como um híbrido NTC-grafeno [220]. Nesta, NTC foram depositados sobre cobre e utilizados como fonte de carbono para o posterior crescimento do grafeno. O resultado final é um grafeno “reforçado” por NTC no mesmo plano do grafeno.

4.8 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um material de baixo custo presente em diferentes tipos de rocha na natureza. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o sétimo metal mais abundante da crosta terrestre [221]. O TiO_2 é polimórfico, podendo ser encontrado sob três diferentes formas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). O rutilo é um mineral relativamente abundante [222], sendo a fase termodinamicamente mais estável. A anatase é uma fase metaestável enquanto a brookita é formada em condições hidrotérmicas [223], sendo muito rara na natureza [224].

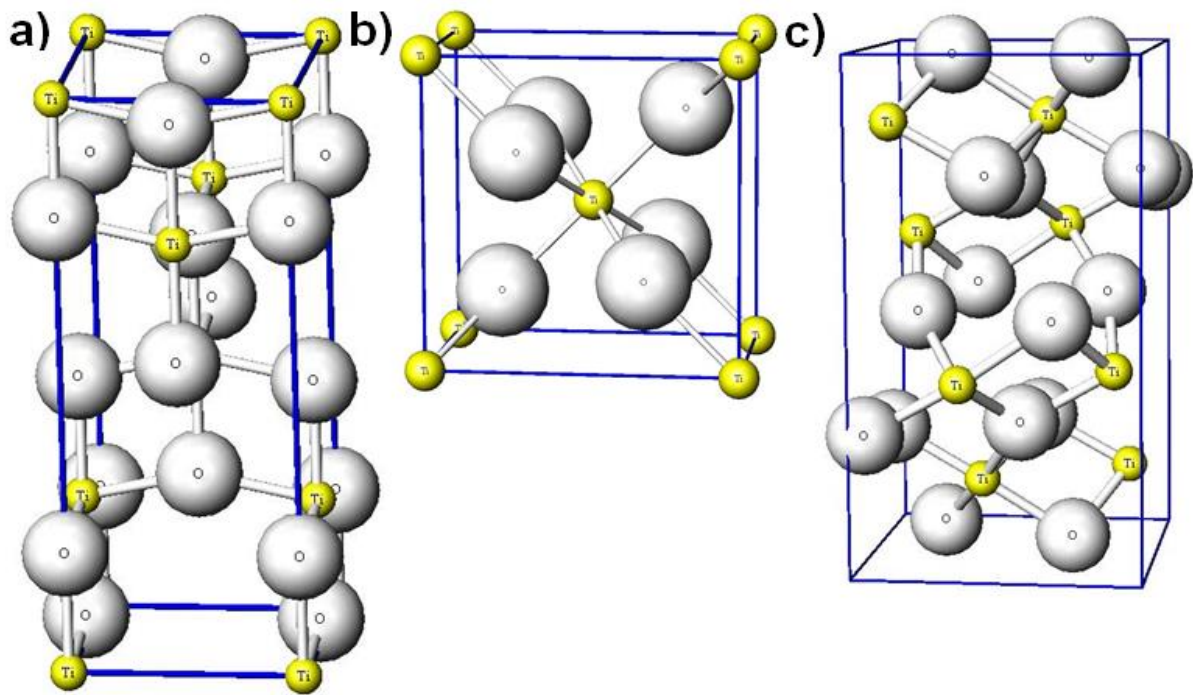


Figura 4.30 – Estruturas das fases do óxido de titânio: **a)** anatase; **b)** rutilo e **c)** brookita [225].

Apesar da rutilo ser a fase mais estável, durante a síntese, a primeira fase a ser formada, sob baixas temperaturas, é a anatase. Estudos indicam que a anatase tem menor energia livre de superfície, mesmo o rutilo tendo menor energia livre de Gibbs. Isso faz com que materiais de maior área superficial (nanomateriais) tendam a cristalizar na fase anatase. Com o tempo, mas principalmente sob ação da temperatura, a anatase é convertida em rutilo. A temperatura na qual a transição ocorre depende de inúmeros fatores, na faixa entre 400-1200°C. A temperatura na qual se considera irreversivelmente transformada em rutilo é a de cerca de 600°C. Dentre os fatores que definem essa temperatura estão: tamanho e forma da partícula, atmosfera, volume total da amostra, taxa de aquecimento, impurezas, taxa e tempo de aquecimento, entre outros [226]. É possível obter a conversão apenas fornecendo energia por ação mecânica durante a moagem [223].

A titânia é considerada um semicondutor de *band-gap* largo, entre 3,0 e 3,2 eV, que tem despertado científico pelas seguintes características de interesse tecnológico:

- Alta resistência elétrica [224, 227];

- Alta dureza [227];
- Boa estabilidade química [228, 229], alta resistência à corrosão e fotocorrosão em meio aquoso[230]
- Alto índice de refração, até ~ 2,70 ($\lambda = 600$ nm) para filmes de rutilo [231, 232].
- Absorve luz na faixa do UV, enquanto é transparente na região do visível [233].

O óxido de titânio é amplamente utilizado. Seu uso primário é como pigmento branco e/ou carga de tintas, polímeros, papel, cosméticos, tecnologia de alimentos, pasta dental, bloqueador solar (agente absorvedor de UV ao mesmo tempo) [234], fármacos, etc. [235-237]. Outras aplicações tecnológicas incluem capacitores e transistores [238], sensores de gases [239, 240], revestimento protetor anticorrosão, e materiais biocompatíveis [236].

A majoritária gama de aplicações está relacionada a suas propriedades ópticas de absorção de UV, especialmente provinda da luz solar. Neste campo, pode-se separar suas aplicações a partir de duas propriedades: o efeito fotovoltaico, em células solares[241-244] e; fotocatalise, com inúmeras aplicações em diferentes campos. Entre eles, tem-se tratamento de águas, materiais autolimpantes, tintas antissépticas, purificação do ar e geração de hidrogênio [226, 245].

4.9 ATOMIC LAYER DEPOSITION

A técnica de deposição de camadas atômicas, mais conhecida como *atomic layer deposition (ALD)*, consiste em impulsos sequenciais alternados de precursores químicos gasosos, que reagem com o substrato (Figura 4.31). Estas reações individuais gás/superfície são chamadas de semi-reações, responsáveis por parte da síntese do material. Durante cada semi-reação, o precursor é pulsado (sozinho ou por um gás carregador inerte, tipicamente N₂ ou Ar) para uma câmara sob vácuo (<1 Torr) por um determinado período de tempo para permitir que o precursor reaja totalmente com a superfície do substrato através de um processo autolimitante que deixa apenas uma monocamada na superfície. Subsequentemente, a câmara é purgada para remover qualquer precursor que não reagiu ou subprodutos da reação. Isto é então seguido de um pulso do precursor contra-reativo (um agente oxidante em geral) e uma nova purga, criando-se uma camada do material desejado. Este

processo é repetido até que a espessura do filme seja alcançada. Tipicamente, os processos de *ALD* são conduzidos a temperaturas modestas (<350°C). A gama de temperaturas em que o crescimento é saturado depende do sistema de *ALD* considerado e é referida como a "janela de temperatura de *ALD*". As temperaturas fora da janela geralmente resultam em pobres taxas de crescimento e camadas não monoatômicas devido a efeitos tais como: a cinética lenta de reação ou condensação do precursor (a baixa temperatura) e decomposição térmica ou desadsorção rápida do precursor (a alta temperatura) [246].

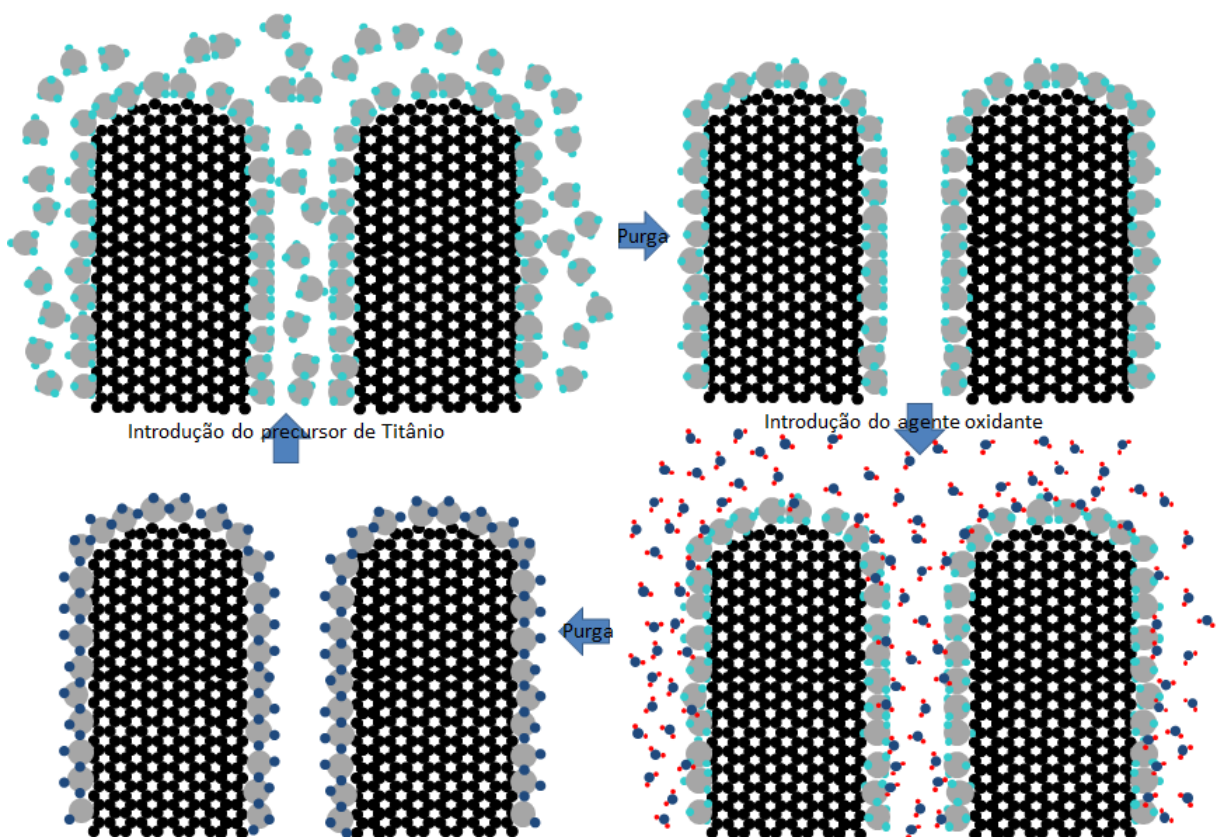


Figura 4.31 – Ilustração do processo de *ALD* usando óxido de titânio sobre nanotubos de carbono como exemplo.

Por esta técnica é possível alcançar deposição monoatômica homogênea em nanoestruturas de morfologia complexa e alta área superficial como, por exemplo, NTC-VAs. Porém, estruturas gráficas são extremamente inertes à adsorção ou reação com os precursores de *ALD* ou com o agente oxidante. Isto resulta em deposições isoladas do material concentradas em defeitos do grafeno ou NTC [247-

249]. Uma melhor nucleação nestes materiais é alcançada criando-se defeitos na estrutura através de funcionalização covalente, como tratamento a plasma [101, 102, 250-252] ou não-covalente [249, 253-256].

A quantidade e distribuição destes centros nucleadores, ou defeitos, no caso dos NTC e do grafeno, determina o modo de crescimento do material depositado. Sítios isolados e espacialmente distribuídos sobre a superfície do substrato propiciam um modo de crescimento chamado 3D, resultando em partículas esféricas que crescem a cada ciclo. Uma alta densidade de centros nucleadores, onde praticamente toda a superfície é reativa, conduz ao modo de crescimento 2D, resultando em um filme contínuo do material depositado. Uma mistura destes dois módulos ainda pode acontecer, com a formação de partículas aglomeradas recobrando completamente a superfície [101].

4.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNIC

A fotocatalise heterogênea está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, realizada em fase gasosa, orgânica líquida pura ou solução aquosa [257].

Semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS , possuem em sua estrutura eletrônica, uma banda de valência (BV) completamente preenchida com elétrons que participam das ligações químicas entre os átomos e uma banda de condução (BC) vazia. As duas bandas estão separadas por uma distância em energia denominada de *band gap* (E_{bg}) [257]. Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da BV para a BC , deixando um buraco positivo na banda de valência. Depois da separação, o par elétron (e^-) e buraco (h^+) podem recombinar-se, gerando calor ou pode se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras (D) e receptoras (A) de elétrons, como mostrado na Figura 4.32. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanossegundos por recombinação[257].

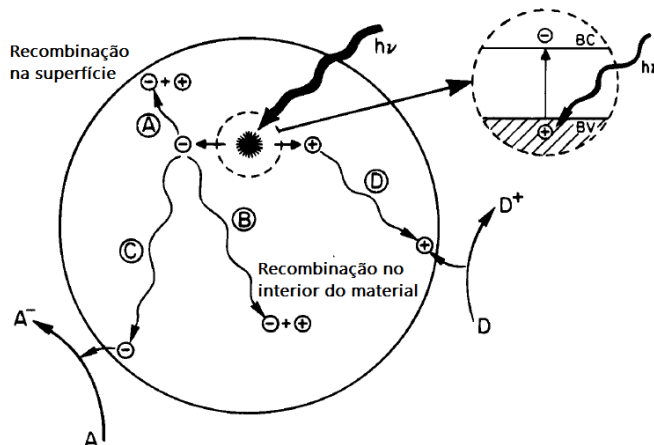
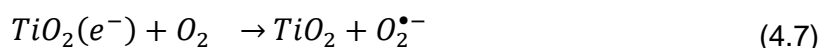
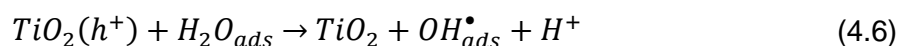
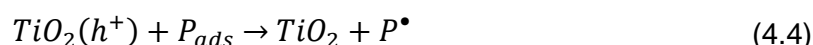


Figura 4.32 – Destino de elétrons e buracos dentro de uma partícula esférica na presença de um elétron receptor (A) e um doador (D). (editada de [26])

Para que a oxidação de um composto aconteça através deste processo, é necessário que a *BV* tenha potencial de oxidação maior que o material a ser oxidado e que o fóton tenha uma energia $h\nu$ igual ou maior que E_{bg} .

Tomando o TiO_2 como exemplo, uma vez que o fóton foi absorvido pela partícula em meio aquoso, os elétrons (e^- da *BC*) e buracos (h^+ da *BV*) gerados (Equação (4.3)) reagem de acordo com as Equações (4.3) a (4.7) [258].



Poluentes orgânicos (P) adsorvidos na superfície de partículas de TiO_2 serão então oxidados diretamente pelos buracos (Equação (4.4)) ou pelos radicais OH^\bullet (Equações (4.5) e (4.6)). A teoria amplamente aceita na fotocatalise afirma que o radical hidroxila (OH^\bullet) é a principal espécie oxidante responsável pela fotoxidação da maioria dos compostos orgânicos[258](Figura 4.33).

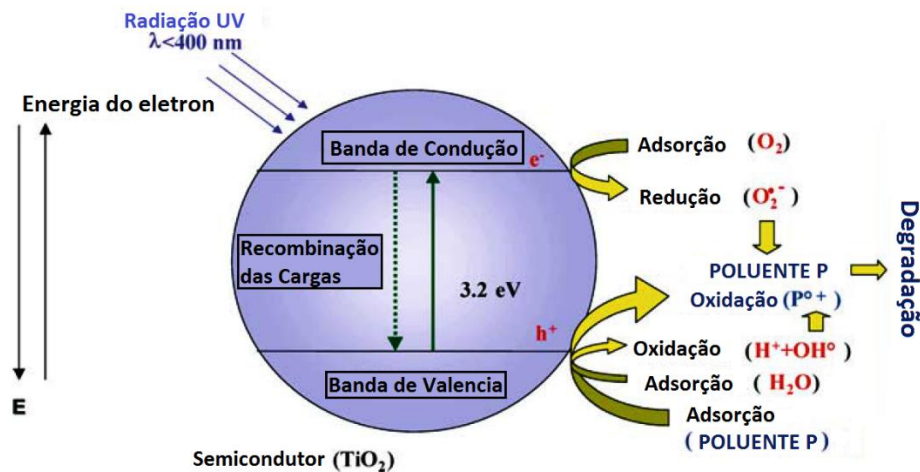


Figura 4.33 – Esquematização da atividade fotocatalítica de uma partícula de TiO_2 na degradação de poluentes[259]

Para evitar recombinação, um receptor de elétron deve estar presente em todo o processo de degradação oxidativa. Em uma reação de transferência de elétrons com o fotocatalisador, o oxigênio molecular é geralmente a espécie receptora (4.7). O superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) gerado age igualmente como oxidante dos poluentes[258].

Entretanto, além da necessidade de se fornecer um agente receptor dos elétrons constantemente em contato com o TiO_2 , a reação da Equação 4.7 é lenta, o que aumenta a recombinação [260]. Para acelerar esta reação, diversas pesquisas são feitas visando incorporar um elemento que irá mais facilmente receber este elétron [261]. O NTC é uma excelente opção, pois é um ótimo receptor de elétrons (Figura 4.34) com grande capacidade de armazená-los [262].

Os fotocatalisadores podem ser usados em suspensão, dispersos em solução aquosa ou fixados sobre um suporte adequado. Recentemente, tem sido investigada a fixação do catalisador TiO_2 sobre vários suportes, sílica/alumina [263], sílica gel [264, 265], polímeros [266, 267], aço inox [268, 269], carvão ativado [270], vidro [271, 272], entre outros. Contudo, vários autores [273-276] concluem que as reações em suspensão tendem a ser mais eficientes que aquelas baseadas em catalisadores imobilizados. Isto se deve principalmente às limitações de transferência de massa em sistemas fixos. Também, a superfície de catalisador disponível para absorver fótons ou reagir com o meio aquoso pode ser significativamente maior no caso de

suspensões de partículas pequenas eficientemente agitadas do que em qualquer arranjo com catalisador fixo.

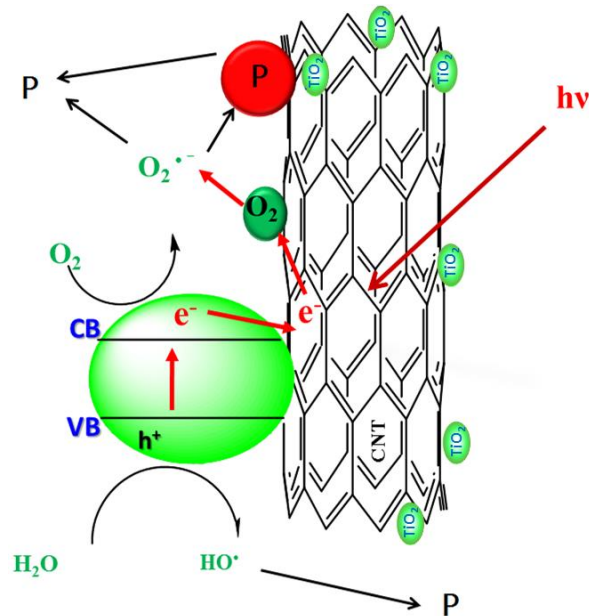


Figura 4.34 – Ilustração mostrando como os NTC ajudam na recepção do e^- evitando a recombinação e assegurando na oxidação de poluentes [27].

Entretanto, para aplicações tecnológicas, há um inconveniente intrínseco nesta alternativa: o catalisador deve ser removido da água após o tratamento. Devido ao tamanho das partículas de catalisador (entre 30 e 300nm), os altos custos e complexidade dos processos de remoção pós-tratamento fariam com que a energia economizada pelo uso da energia solar fosse gasta na descontaminação do processo. Além disso, a profundidade de penetração da luz em meios sólido-líquido é outro parâmetro importante, o qual depende do tamanho das partículas, da sua concentração e da transparência do suporte à radiação[277].

Em geral, considera-se que um bom suporte de fotocatalisador deve ter os seguintes atributos [277, 278]:

- ser transparente à radiação UV;
- apresentar fortes ligações físico-químicas o fotocatalisador sem afetar a sua reatividade;
- ter alta área superficial específica;

- ter boa capacidade de adsorção dos compostos orgânicos a serem degradados;
- ser de fácil separo no fim do processo;
- permita projetos de reatores que facilitem os processos de transferência de massa e
- ser quimicamente inerte.

NTC possuem boa parte dessas características. Inúmeras publicações [279-285] já comprovaram que a incorporação de NTC ao TiO₂ aumenta a eficácia da fotocatalise através do aumento na área superficial, aumento da capacidade de adsorção (do poluente e outras espécies envolvidas), ampliando a gama de comprimentos de onda absorvidos, mas principalmente pela diminuição da taxa de recombinação [27, 286].

Sendo assim, torna-se evidente que a fixação de NTC ancorados com TiO₂ é uma boa alternativa. Nisso, entram as estruturas 3D de carbono, como a esponja de NTC e o híbrido grafeno-NTC, que podem ser boas opções de imobilização de partículas fotocatalíticas [287-289].

4.11 SUPERCAPACITÂNCIA

Supercapacitores, também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, utilizam eletrodos de materiais com alta área superficial e eletrólitos dielétricos muito finos para alcançar capacitâncias muito maiores que dos capacitores convencionais [290, 291]. Desta forma, os supercapacitores conseguem atingir densidades de energia maiores, mantendo a característica de alta densidade de potência dos capacitores convencionais e assim potencialmente substituir as baterias utilizadas atualmente.

A energia acumulada por um capacitor é dada por $\frac{1}{2}CV^2$ onde C é a capacitância em Farads e V a diferença de potencial entre os eletrodos. A capacitância depende da constante dielétrica do eletrólito κ , a distância entre eletrodos d e sua área superficial A , de acordo com a Equação (4.8) [292]:

$$C = \kappa A/d \tag{4.8}$$

Os mecanismos de armazenamento de energia em supercapacitores podem ser divididos em dois termos: dupla-camada elétrica e pseudocapacitância. A física e química mais aprofundada destes processos é explicada na referência [292]. O processo simplificado dos dois componentes será ilustrado nos parágrafos a seguir.

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos envoltos pelo mesmo eletrólito, na interface eletrodo/eletrólito ocorre o fenômeno da **dupla-camada elétrica** (Figura 4.35). Estas dupla-camadas consistem em uma camada eletrônica (elétrons ou buracos) na superfície interna do eletrodo enquanto na superfície externa emergem íons solvatados de polarização inversa. As moléculas do solvente são adsorvidas fisicamente na superfície do eletrodo separando os íons do eletrodo, podendo ser idealizadas como um dielétrico molecular. Neste processo não há transferência de carga entre eletrodo e eletrólito sendo assim nenhuma mudança química ocorre nesta região. Por este fator, este tipo de capacitância alcança uma *performance* estável por muitos e muitos ciclos de carga-descarga.

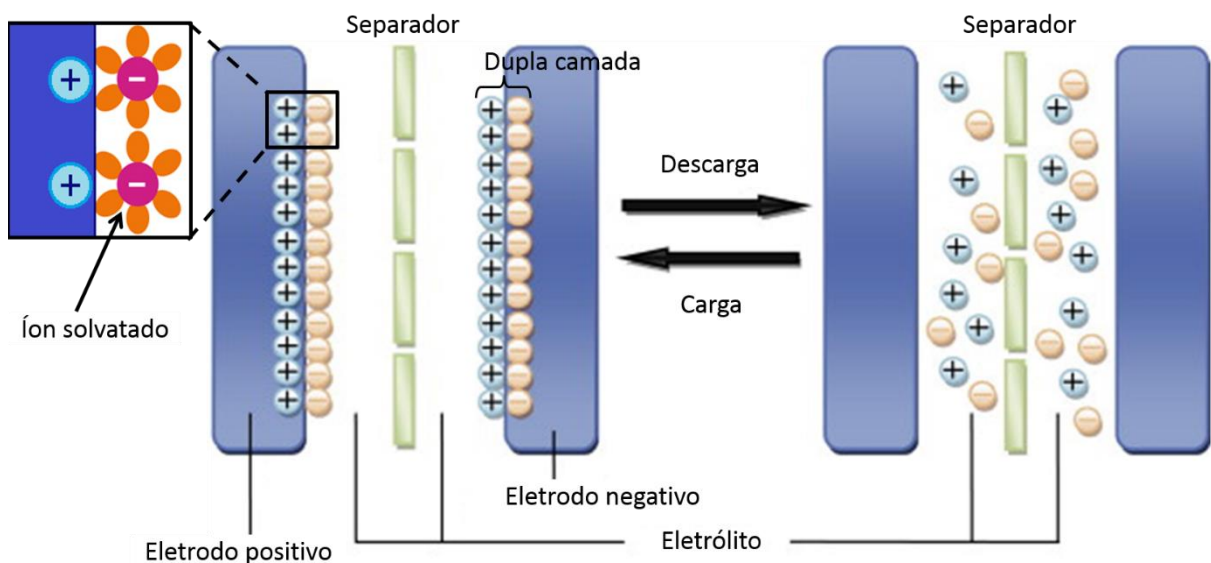


Figura 4.35 – Carga e descarga de um capacitor de dupla camada [293]

A Equação (4.8) ainda é aplicável nesta situação e agora tem-se um d extremamente pequeno, fixo com o tamanho da molécula do solvente, aumentando C . Logo C dependerá basicamente da área superficial do eletrodo. Sendo assim, eletrodos com alta área superficial acarretam em um aumento na capacitância,

porém seus poros tem de ser grandes o suficiente para que o íon solvatado consiga alcançar toda a superfície.

Quando os íons atravessam a dupla-camada e sofrem reações faradaicas redox reversíveis na superfície dos eletrodos, este fenômeno é conhecido como **pseudocapacitância**. Neste caso, íons de-solvatados adsorbidos na interface eletrodo/eletrólito exercem transferência de carga com apenas um elétron sem que haja reação química com os átomos do coletor de corrente (Figura 4.36a). Estes íons de-solvatados têm uma área superficial muito menor que os íons solvatados, assim podem acumular mais carga que a dupla-camada, dada uma mesma área superficial do eletrodo, além de poderem penetrar em poros ainda menores.

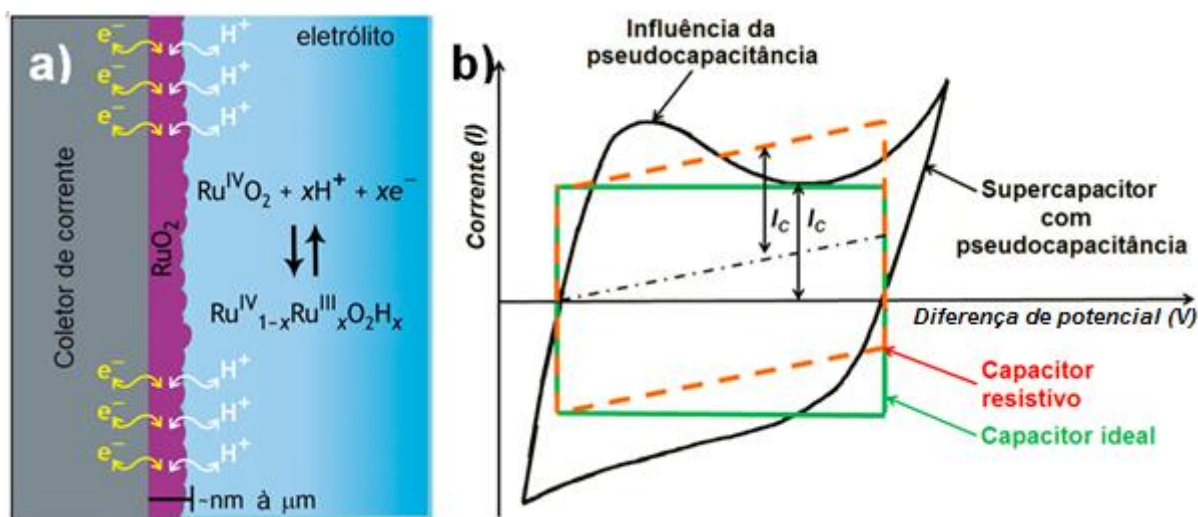


Figura 4.36 – a) Esquema ilustrando o mecanismo de armazenamento de carga por pseudocapacitância, tomando como exemplo o óxido de rutênio como material oxidante/redutor (editado de [294]); **b)** Voltamograma cíclico de um capacitor híbrido ilustrando a componente pseudocapacitiva sobre um capacitor ideal ou dupla camada (editado de [295]).

Os capacitores híbridos tentam explorar as vantagens e contornar as desvantagens dos capacitores de dupla camada e pseudocapacitores para alcançar máxima *performance*. A Figura 4.36b mostra a variação do perfil voltamétrico de um capacitor ideal (comportamento igual ao de dupla-camada) sob influência da pseudocapacitância (capacitor híbrido).

4.11.1 Materiais para capacitores

A Figura 4.37 apresenta a taxonomia dos capacitores e tipos de materiais empregados.

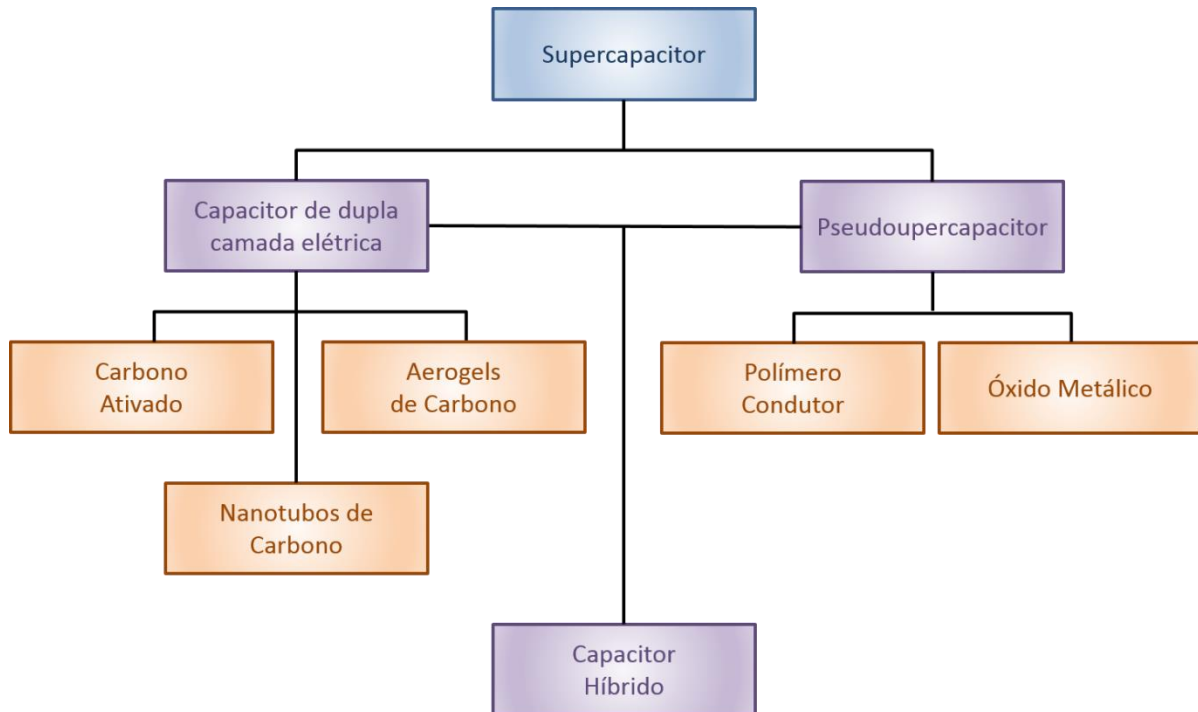


Figura 4.37 – Taxonomia dos tipos de materiais utilizados em supercapacitores.

Materiais à base de carbono são os mais usados para capacitores de dupla-camada. Eles exibem propriedades químicas e físicas como alta condutividade, estabilidade frente à corrosão e em altas temperaturas, alta porosidade, fácil processamento e relativo baixo custo. Além disso, apresentam uma grande variação de estruturas de alta área superficial como fibras, aerogels, carbono ativado e mais recentemente nanotubos de carbono e grafeno [296, 297].

Os NTCs se destacam como fortes candidatos para aplicação como eletrodo em capacitores de dupla-camada, pois além de apresentarem estas propriedades descritas acima com elevados valores, possuem mesoporos mais acessíveis ao eletrólito, o que aumenta a área superficial efetiva [298, 299]. NTC-VAs melhoram ainda mais a difusibilidade dos íons, pois permitem acesso a toda extensão da superfície do tubo uma vez que evitam a aglomeração entre NTC (*bundle*), o que normalmente acontece em NTC depositados por via úmida [300, 301].

Pesquisas mostram também que defeitos presentes nos NTC podem aumentar ainda mais seu efeito capacitivo. Tanto NTC tratados por plasma [302], como NTC dopados [303] obtiveram melhoras tanto na componente de pseudocapacitância, como dupla camada. Isso se deve ao aumento de centros reativos eletroativos e também na maior molhabilidade dos tubos frente ao eletrólito líquido [303, 304].

Estruturas 3D grafeno/NTC se tornam interessantes nesta aplicação, pois expandem a alta condutividade elétrica que estes materiais possuem de 1 ou dois eixos a todas as orientações, além de agregar a robustez mecânica de um material 3D [22, 211, 305].

Polímeros condutores apresentam relativamente altas capacitância e condutividade, com custo similar aos eletrodos de carbono [306]. Para alcançar seu máximo potencial como pseudocapacitores, é necessário utilizar um par de polímeros dopados tipo-*n* e tipo-*p*, um em cada eletrodo, porém a baixa eficiência dos polímeros tipo-*n* tem limitado sua eficiência. Estes também possuem baixa capacidade de suportar uma grande quantidade de ciclos de carga e descarga [307, 308].

Óxidos metálicos têm sido explorados como pseudocapacitores pela sua alta condutividade elétrica. Dentre estes, pode-se citar óxido de manganês (MnO_2), óxido de vanádio (V_2O_5) e óxidos de níquel [309-312], porém o material que obteve os melhores resultados é o óxido de rutênio (RuO_2). A capacitância do RuO_2 foi alcançada através da inserção e remoção de prótons, por intercalação, na sua estrutura amorfa. Em sua forma hidratada, sua capacitância excede a dos materiais à base de carbono e polímeros condutores [313]. Contudo, sua aplicação em dispositivos é limitada devido ao alto custo.

O TiO_2 , apesar de não ser um bom condutor elétrico e não apresentar uma capacitância atrativa em sua versão *bulk*, vem sendo estudado como pseudocapacitor por seu baixo custo e fácil processabilidade. Além disso, pesquisas mostram que a introdução de defeitos, como vacâncias de oxigênio, melhoram suas propriedades pseudocapacitivas. Partículas com tamanho menor de 10nm apresentam também propriedades de dupla-camada [314]. A incorporação de TiO_2 sobre NTC tenta unir todas propriedades capacitivas destes dois materiais, já existindo uma pesquisa substancial sobre o assunto [315-319]. Inclusive, a

referência [29] demonstra que o TiO_2 pode apresentar uma melhora na capacitância destes compósitos maior do que a do RuO_2 sobre NTC.

4.12 EMISSÃO DE ELÉTRONS POR CAMPO ELÉTRICO

O fenômeno da emissão de campo ocorre quando um elétron é ejetado de um objeto condutor para o vácuo, quando aplicada uma diferença de potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo, como ilustrado na Figura 4.38. Tal processo é também conhecido como tunelamento de Fowler-Nordheim (F-N) ou emissão de campo (mais conhecido como *field emission*). No tunelamento quântico, os elétrons atravessam uma barreira de potencial com o auxílio de um campo elétrico externo. O fenômeno de emissão depende do tipo de material, do formato da ponta e da distância entre os cátodos.

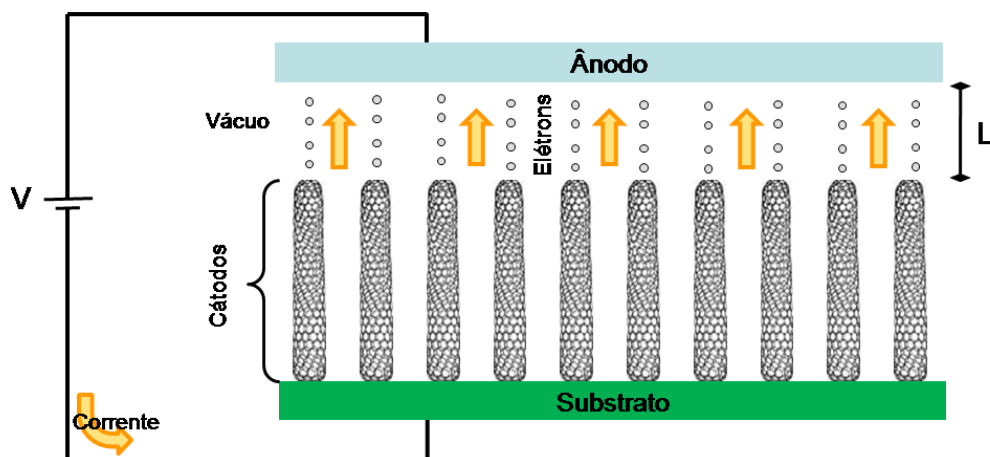


Figura 4.38 – Representação do efeito de emissão de campo.

Os elétrons estão confinados dentro de um poço de potencial eletrostático, o que impede a sua saída de dentro do material. Desta forma, apenas os elétrons que tem energia suficiente para vencer esta barreira podem ultrapassá-la. A energia necessária para vencer a barreira de potencial é também conhecida como a função de trabalho (ϕ) do material em questão.

O elétron pode receber energia para suplantar esta barreira na forma de calor (emissão termiônica) ou também pela absorção de um fóton (efeito fotoelétrico). No *field emission*, também chamada de emissão fria, ao invés de se fornecer energia

para o elétron transpor a barreira de potencial, aplica-se um campo elétrico $E=V/L$, tal que a mesma diminua (Figura 4.39).

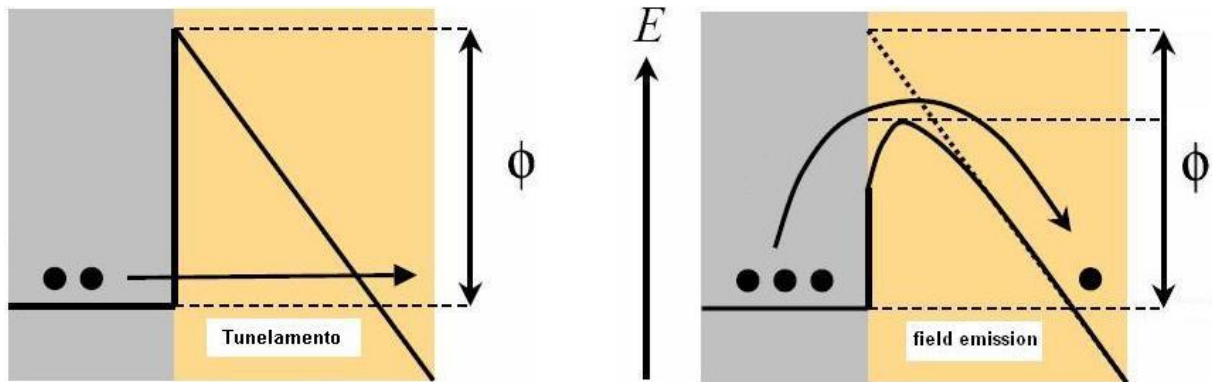


Figura 4.39 – Representação dos elétrons tunelando através de uma grande barreira de potencial e atravessando com a ajuda de um pequeno potencial elétrico [320].

Somente a partir das pesquisas desenvolvidas por Fowler e Nordheim que o fenômeno da emissão de elétrons por campo foi melhor compreendido do ponto de vista teórico. Levando em consideração um campo elétrico gerado por um potencial elétrico externo, a equação de Fowler-Nordheim descreve a densidade de elétrons emitida [321]. A Equação (4.9) é a versão simplificada da equação Fowler-Nordheim [322, 323]:

$$J = \frac{I}{A_{ef}} = \frac{\alpha(\beta E)^2}{\varphi} \exp\left(\frac{10.4}{\varphi^{0.5}}\right) \exp\left(\frac{\alpha\varphi^2}{\beta E}\right) \quad (4.9)$$

onde J é a densidade de corrente, que é igual a corrente (I) em amperes dividido pela área efetiva (A_{ef}) em μm^2 , E é o campo elétrico aplicado em $\text{V}/\mu\text{m}$, φ é função trabalho em eV, β é o fator de ampliação do campo, com $A= 1,50 \times 10^{-6} \text{ A V}^{-2} \text{ eV}$ e $B= 6,44 \times 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ [323].

A partir da Equação (4.9), pode se constatar que para se modificar as propriedades de *field emission*, os únicos parâmetros disponíveis são o φ , que é inerente ao material, e β que está relacionado a fatores geométricos do eletrodo emissor. Quanto maior o β , maior a concentração do campo, e assim, menor o potencial limite para emissão de elétrons. Elementos prolongados, pontiagudos, com

alta razão de aspecto concentram alta quantidade de carga em sua ponta, o que amplifica o fator β .

Neste contexto, NTC se enquadram perfeitamente para a aplicação de emissão de campo. Sua alta razão de aspecto da estrutura tubular aliada à orientação perpendicular ao substrato dos NTC alinhados verticalmente ajudam a maximizar o fator β . Além disso, possuem outras propriedades importantes para a emissão de campo como, alta resistência mecânica e ponto de fusão, serem excelentes condutores térmicos e elétricos, possuem baixa função trabalho e serem estáveis quimicamente, além de terem custo de produção relativamente baixo [324]. A Tabela 4.2 demonstra a superioridade dos NTCs sobre outros emissores de campo convencionais e emissores compostos por carbono.

Tabela 4.2 – Campo elétrico mínimo necessário para uma emissão com densidade de corrente de 10mA/cm² de diferentes materiais [325]

Material do cátodo	Campo limite para emissão (V/um)
Diamante tipo- <i>p</i>	70-100
Pontas de silício	70-100
Sais de terra rara cobertos com diamante policristalino	20-25
Pontas de silício cobertas com grafite	10-15
Nanodiamantes	3-5
Nanofibras de carbono	3-12
Nanopartículas de carbono	2-10
Nanotubos de carbono	1-5

O uso de NTCNx pode ajudar ainda em outro fator, a função trabalho. Como descrito na secção 4.5.2, a dopagem de NTC com nitrogênio cria novas bandas de energia no NTC e isso diminui o ϕ deste material[326].

Outra ferramenta para melhorar a emissão de campo desses materiais é recobrir os NTC com semicondutores com *band gap* largo que possuem baixa

eletroafinidade. Pequenas eletroafinidades positivas permitem a ejeção quasi-termiônica de elétron ao vácuo [327]. A heterojunção formada ao longo da interface CNT/semicondutor pode fazer com que elétrons sejam ejetados ao longo de toda a superfície dos NTC e não apenas nas pontas [328]. Estes materiais também possuem alta rigidez mecânica, estabilidade térmica e química.

Em resumo, o papel destes semicondutores de banda larga para a melhoria da emissão pode ser vista de duas vias distintas, ativa e passiva. Na ativa, eles diminuem a função trabalho dos emissores, correspondendo a um aumento da emissão [329]. Na passiva, eles agem como uma camada protetora sobre os NTCs, uma vez que uma interface estável é alcançada, eles prevêm ou minimizam instabilidades na emissão, protegendo contra adsorção e ionização de moléculas residuais [28].

A literatura mostra uma série destes materiais sendo utilizados para recobrir NTC, e todos comprovam a melhora das suas propriedades de *field emission*. Dentre estes, pode-se destacar o ZnO [328, 330], TiO₂ [331-333], MgO [28], óxido de molibdênio [334], MoS₂ [335] e o óxido de ferro [336].

Além destas propriedades citadas anteriormente, para o material ou materiais do cátodo, é necessário que haja uma conexão elétrica entre o substrato e o cátodo. Em boa parte dos materiais clássicos utilizados, a ponteira metálica é fabricada acima de um substrato do mesmo material. No caso dos NTC verticalmente alinhados, estes são comumente sintetizados sobre *wafers* de silício, os quais ainda possuem uma interface de SiO₂, além de catalisador e outros materiais (como alumina por exemplo). Sendo assim, a conexão elétrica fica fragilizada. Os NTC sintetizados sobre substratos metálicos raramente apresentam a mesma qualidade dos sintetizados sobre silício.

Neste contexto se insere os híbridos NTC-grafeno, os quais apresentam boa condutividade perpendicular à orientação do NTC, efetuada pelo grafeno, e também bom contato com o substrato, em geral cobre. Bons resultados já foram obtidos com estas estruturas [212, 337].

4.13 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta tese, foi utilizada uma vasta gama de métodos de caracterização, dos mais usuais como MET, MEV e ATG, a mais complexos como Raman e XPS. Nos subcapítulos a seguir, serão detalhados alguns desses métodos os quais requerem um conhecimento mais aprofundado para a interpretações dos resultados contidos neste trabalho. A revisão bibliográfica destes métodos será focada nos materiais utilizados dentro das circunstancias exigidas do que será discutido posteriormente.

4.13.1 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica analítica para determinação qualitativa e quantitativa, não-destrutiva, imune a interferências e que pode ser aplicada *in situ*. Esta técnica utiliza o espalhamento inelástico da radiação pelas moléculas, na qual a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula, o que pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia. Sua atividade depende da variação do momento dipolo (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração.

O efeito Raman consiste de uma variação no comprimento de onda (logo variação de energia) que é espalhado pelas moléculas. Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material, cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente, ocorre o fenômeno do espalhamento (Figura 4.40a).

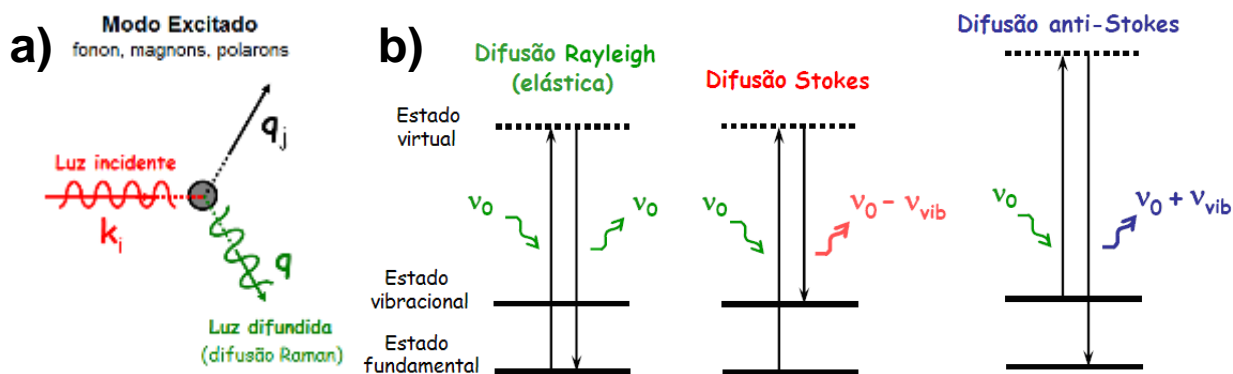


Figura 4.40 – Representação do efeito Raman. a) espalhamento inelástico da luz e b) difusão Rayleigh, difusão Stokes e difusão anti-Stokes.

A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este é conhecido como espalhamento *Rayleigh*. Se na luz espalhada houver diferença de energia positiva, a frequência do fóton difuso será inferior à frequência do fóton excitado (incidente) e a isto se denomina difusão *Raman Stokes*. Caso houver perda de energia, a frequência do fóton difuso será superior à do seu fóton excitado denominado difusão Raman anti-Stokes (Figura 4.40b).

No espectro Raman de NTCs, existem dois modos vibracionais ativos: o assim chamado modo de respiração radial (*radial breathing mode*, **RBM**, Figura 4.41a) e o conjunto de modos vibracionais, chamados modos tangenciais, cujos picos desta região do espectro formam a chamada **banda G** (Figura 4.41b).

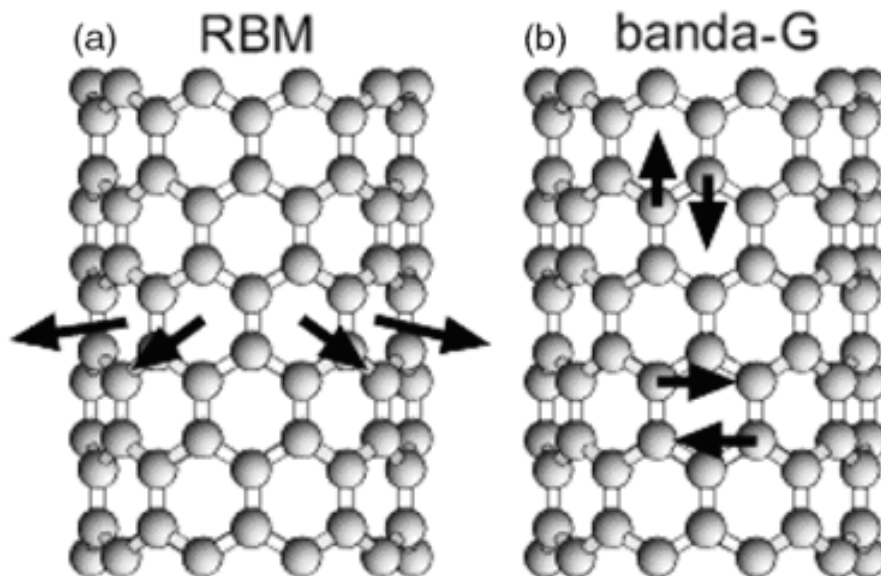


Figura 4.41 – Representação esquemática das vibrações atômicas para os modos **a) RBM** e **b) banda G** [338].

Os valores típicos de deslocamento Raman são 100 a 300 cm^{-1} para a banda *RBM* e de 1500 a 1600 cm^{-1} para a banda *G*. Além desses, dois modos de vibração de segunda ordem são facilmente visualizados: **G'** e **D** (*disorder*). A Figura 4.42 mostra um típico espectro Raman de NTCPUs e de NTCPMs, com as bandas *RBM*, *G*, *G'* e *D* visíveis.

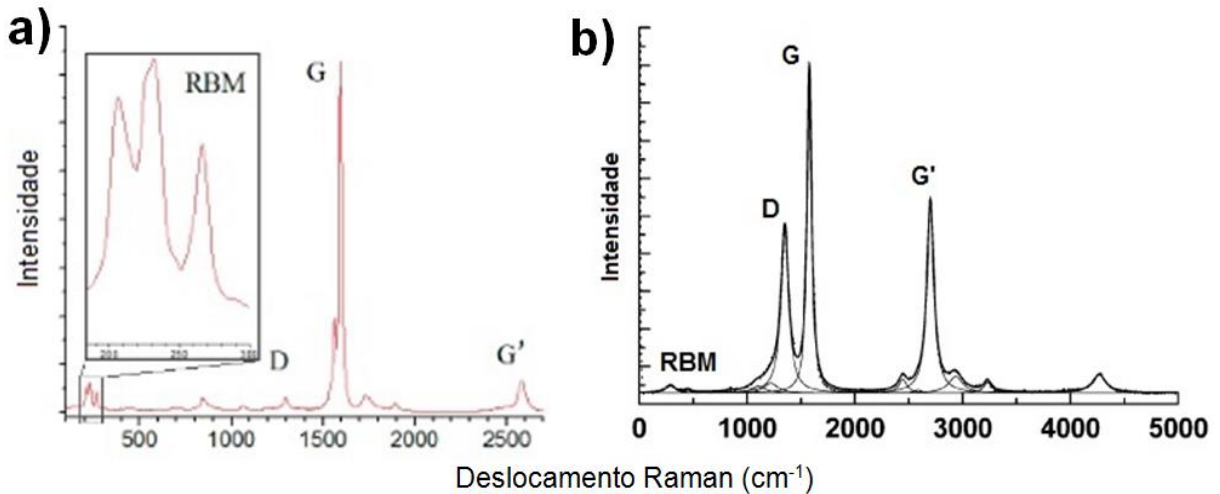


Figura 4.42 – Típicos espectros Raman de **a)** NTCPU (editado de [339]) e **b)** NTCPM (editado de [340]).

Em termos práticos, cada banda fornece algum tipo de característica dos NTCs produzidos. Entre as bandas citadas acima, a RBM é a mais rica em detalhes, sendo considerada uma impressão digital de NTCPU (também visível em NTCPD), mas não encontrado em NTCPMs e NTCs de diâmetros maiores. Esta região do espectro é útil para a determinação dos diâmetros dos NTCs através da Equação (4.10), onde ω_{RBM} é a frequência de cada pico da banda, A e B são constantes determinadas experimentalmente e d_t o diâmetro [338].

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (4.10)$$

O RBM permite também, pela análise de múltiplos espectros Ramans realizados com *lasers* de energias diferentes, identificar a quiralidade dos NTCPUs e, por consequência, e sua característica metálica ou semicondutora.

A banda G , também presente no grafite, é a mais intensa banda do espectro Raman de NTC. A forma do pico pode fornecer algumas informações, como para a análise de NTCPUs individuais, onde NTCs metálicos mostram a presença de um pico à esquerda de G , chamado G^- . Enquanto em NTC semicondutores G^- é muito menor, para NTCs metálicos é mais evidente, com um grande alargamento deste.

A banda D é de extrema importância na caracterização de NTCs, pois está associada a defeitos presentes na estrutura dos NTCs e com a presença de carbono

amorfo [341]. A razão entre as bandas D e G tem sido usada como um parâmetro de avaliação da qualidade de NTCs produzidos por diversos métodos, referindo-se à qualidade como quantidade de defeitos estruturais (como vacâncias, pentágonos presentes ou bordas livres) ou de impurezas carbonosas com hibridização sp^3 , como o carbono amorfo. Entretanto, não é possível estabelecer uma relação direta entre a concentração dos mesmos e o parâmetro D/G , sendo este apenas um critério comparativo.

Uma quantidade menor de informações é obtida em espectros Raman para NTCPM, mas além de ser uma maneira rápida e precisa de identificar se NTCs produzidos são NTCPU ou NTCPMs (além da ausência da banda RBM, frequentemente uma pequena saliência é vista à direita do pico G , característico de NTCPM), pode-se ainda identificar a qualidade destes e a presença de carbono amorfo pela razão G/D . Outro sinal da qualidade da síntese é a razão G'/G que deve ser a menor possível [342].

No caso de NTC dopados, há um aumento considerável do pico D como era de se esperar, devido a diferentes defeitos causados direta e indiretamente pela inclusão do átomo dopante [343-346]. O alargamento do pico D é também um indicativo da presença de diferentes espécies de defeitos [347](Figura 4.43a). A característica mais evidente no espectro Raman de NTCNx é a forte diminuição do pico G' (Figura 4.43b). Isto ocorre tendo em vista que o ordenamento a longa distância é destruído pela inclusão do *nitrogênio*, o que pode ser visto diretamente pelo formato *bamboo-like* dos tubos [348].

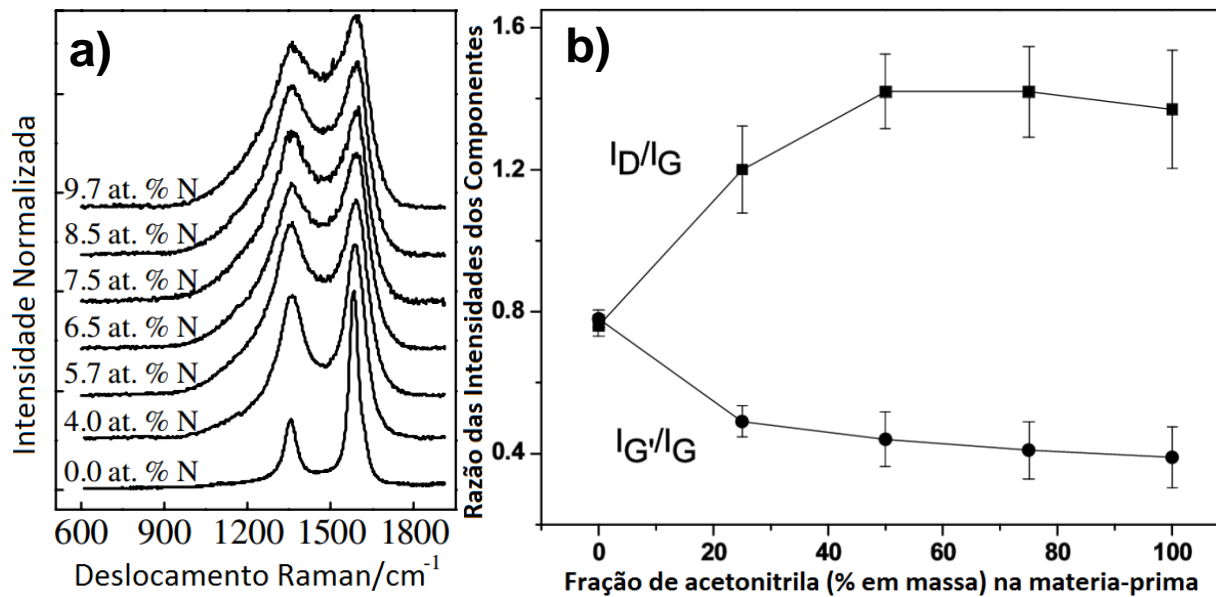


Figura 4.43 – a) Espectro Raman da região *D* e *G* de NTCNx com diferentes concentrações de N [348] **b)** Gráfico ilustrando as variações nas frações de intensidade de *D*/*G* e *G'*/*G* para NTCNx com diferentes frações do precursor de N (acetonitrila)[349].

Grafeno possui os mesmos picos *D*, *G* e *G'* que os dos NTC. A presença do pico *D* igualmente indica a quantidade de defeitos na estrutura o qual tende a ser relativamente baixo, similar a dos NTCPU. O fator mais interessante do Raman do grafeno é o pico *G'*. Ele é extremamente preciso em indicar o número de camadas presentes, se tornando uma ferramenta essencial na caracterização destas estruturas (Figura 4.44b). Na Figura 4.44a, pode ser visto outras nanoestruturas cristalinas assim como carbono amorfo. Neste último as alturas e larguras dos picos *D* e *G* variam bastante dependendo das ligações químicas presentes (*sp*³, *sp*², oxigênio, etc.)

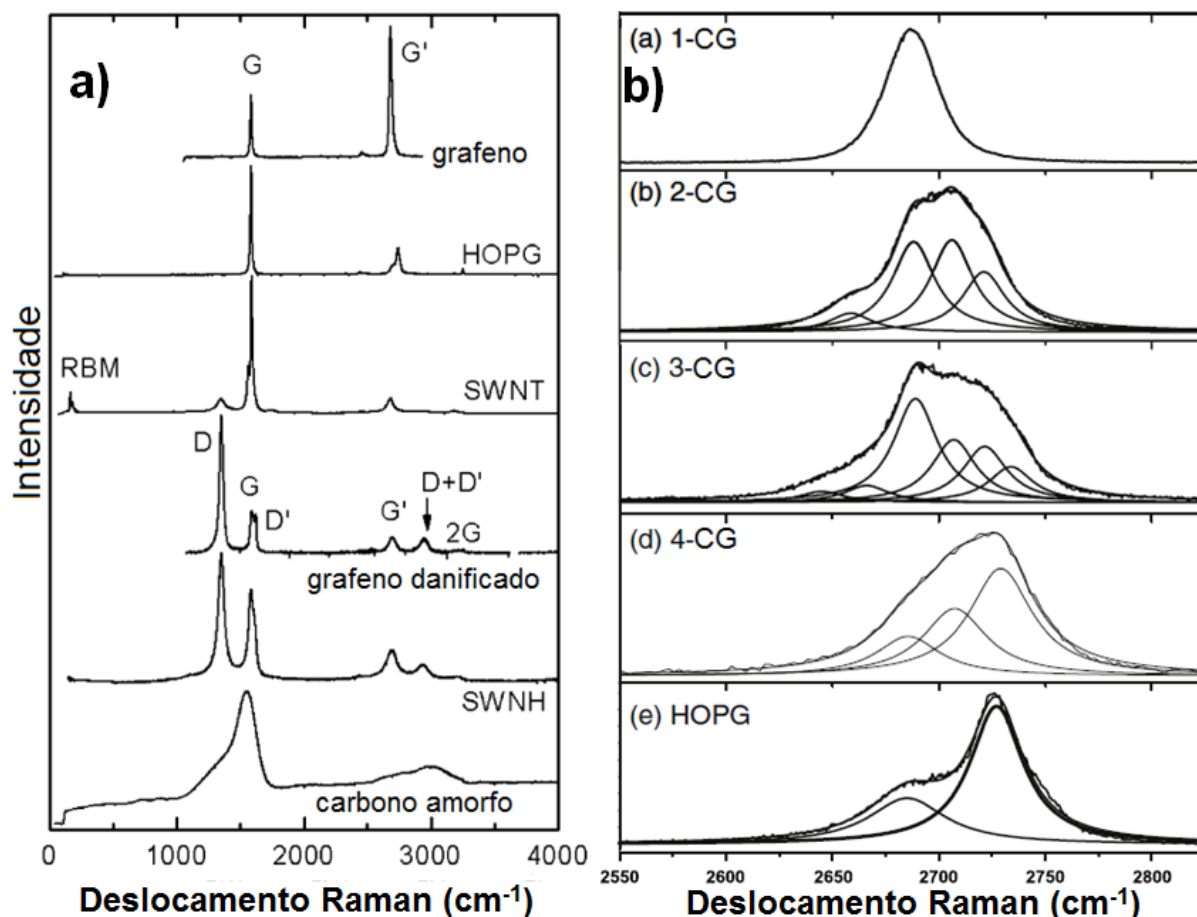


Figura 4.44 – a) Espectro Raman de diferentes nanoestruturas de carbono (SWNH-*nanohorns* de parede única; SWNT- nanotubo de parede única; HOPG- grafite de alta cristalinidade)[350]. **b)** Espectro raman na região G' para grafenos de (a) uma, (b) duas, (c) três, (d) quatro e (e)múltiplas camadas (grafite)[351]

O óxido de titânio foi igualmente caracterizado por Raman neste trabalho. Através dele pode-se identificar a fase presente e ter um indicativo da quantidade relativa de TiO₂ depositado.

Por último, também serviu como uma ferramenta para observar a possível oxidação dos substratos de cobre devido a alguma contaminação no reator durante os tratamentos térmicos realizados. CuO e CuO₂ possuem seus picos característicos (mais intensos) em 297 e 215cm⁻¹ [352], respectivamente, enquanto metais em geral possuem apenas um intenso background.

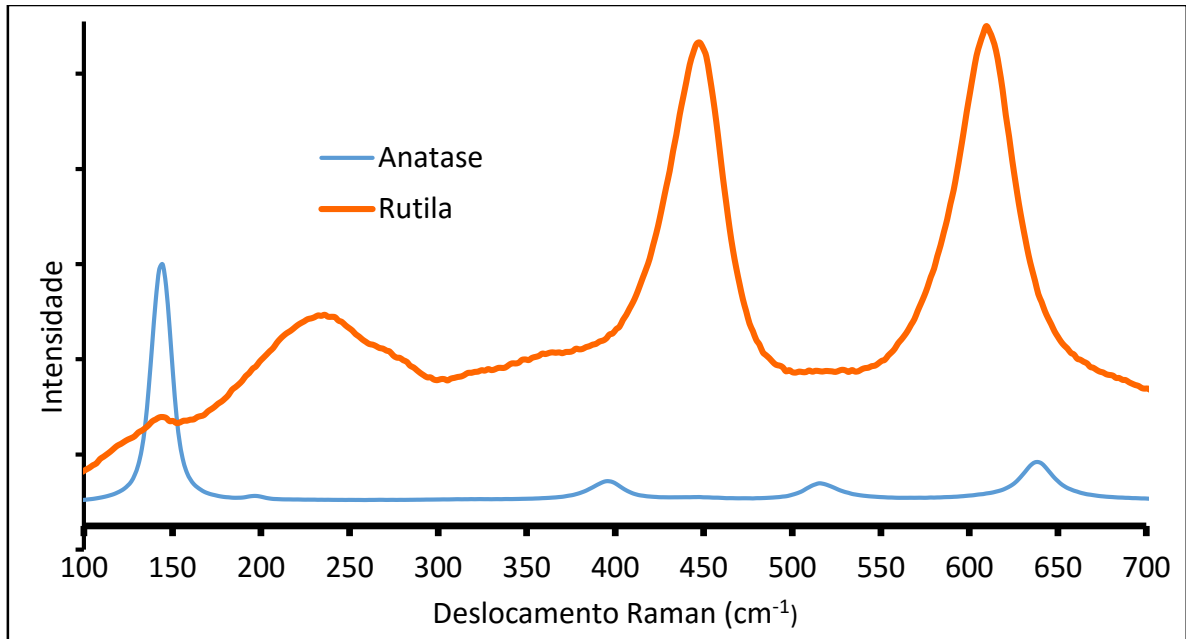


Figura 4.45 – Espectro Raman do TiO₂ (laser 532nm) das fases anatase e rutila.

4.13.2 XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

Nesta técnica, a amostra é irradiada por fótons monocromáticos de raio-X que interagem com os átomos da superfície por efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons (Figura 4.46). Os elétrons emitidos têm energia cinética (KE) dada por pela Equação (4.11):

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (4.11)$$

onde $h\nu$ é a energia do photon (raio-x), BE é a energia de ligação do orbital do qual o elétron foi expelido e ϕ_s é a função trabalho do espectrômetro [353].

Tendo $h\nu$ e ϕ_s conhecidos, BE pode ser diretamente obtido. O valor de BE dependerá não somente do átomo que está perdendo este elétron, mas também do ambiente químico no entorno deste átomo, ou seja, das ligações químicas com os átomos adjacentes. Sendo assim, esta técnica é capaz de identificar não só os átomos presentes, mas também indicam com quem eles estão ligados no material. Por XPS é possível identificar todos os elementos com massa atômica maior que 3, sendo uma das únicas técnicas capazes de identificar Boro[354].

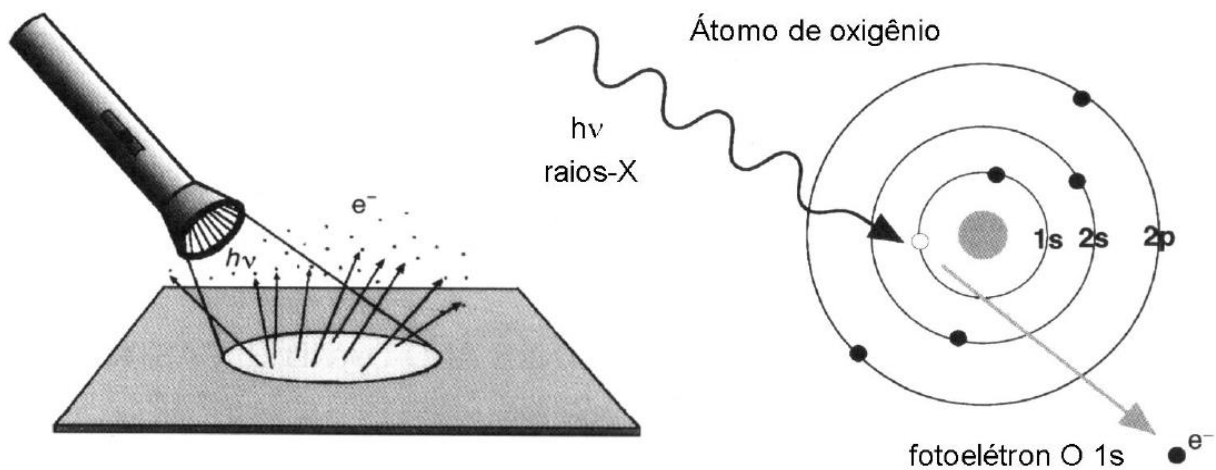


Figura 4.46 – Ilustração da análise de *XPS*. A superfície de uma amostra é irradiada com fótons com energia na faixa dos raios-X, que possuem energia suficiente para emitir elétrons de níveis energéticos mais internos do átomo (Editado de [355]).

Apesar da profundidade de penetração dos raios-X ser da ordem de micrômetros, só os fotoelétrons emitidos da superfície da amostra conseguem escapar sem serem reabsorvidos pelo material. Assim, apenas uma camada da ordem de poucos nanômetros poderá ser analisada, o que torna o *XPS* realmente uma técnica de análise de superfícies [353]

No caso da análise de NTC por *XPS*, ele permite avaliar a qualidade dos NTC pelo tipo de ligação dos átomos de carbono, mas principalmente identificar e quantificar a presença de outros átomos ligados ao carbono do NTC. Para isto, é necessário deconvoluir cada pico do espectro *XPS* em picos relativos às diferentes ligações químicas, utilizando referências que indiquem não só a posição deste pico (energia), mas também o seu formato.

Um exemplo pode ser observado através da Figura 4.47, extraída da referência [356]. Nela, é mostrada o formato exato do pico assimétrico das ligações gráficas, assim como as posições deste (284,6 eV) e de outros componentes como ligações quebradas (sp^3) ou “defeitos” (285,6 eV), ligações C-O e C=O (286,7 e 288,9 \pm 0,3 eV, respectivamente), além do pico referente à transição π - π^* (291 eV), presente em estruturas gráficas. A análise da região C1s dos NTCs foi realizada com base nesta referência.

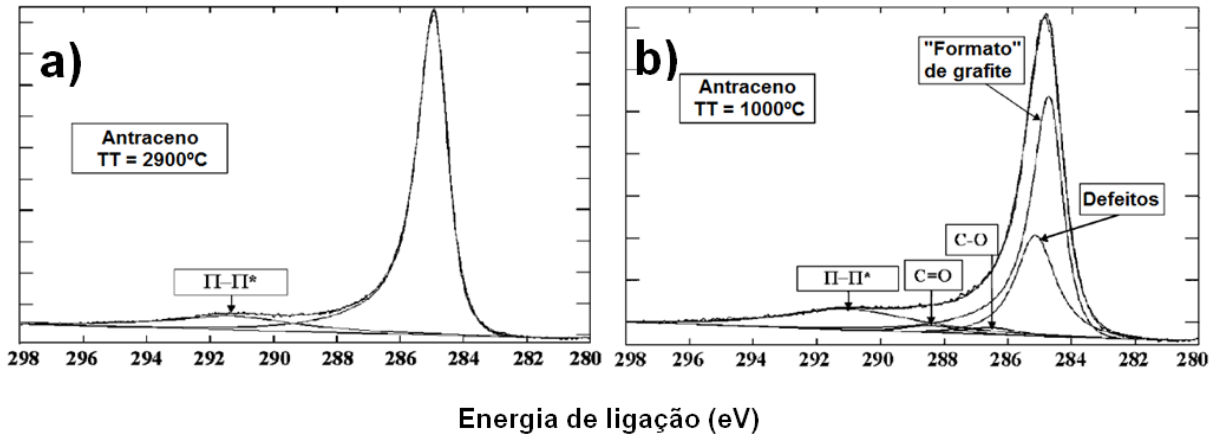


Figura 4.47 – a) Grafeno formado a partir do tratamento térmico (TT) a 2900°C de antraceno: presença apenas do pico assimétrico das ligações gráficas e a transição $\pi-\pi^*$; **b)** Antraceno TT à 1000°C: o pico referente ao grafite diminui, mantendo mesmo formato e posição. Surgem também os picos relacionados a “defeitos” do grafite, bem como ligações C-O e C=O.

Em relação à presença de nitrogênio nos NTCNx, uma série de referências identificam as diferentes ligações do N e suas posições e/ou formatos, os quais variam levemente de uma referência para outra [347, 357, 358]. Nesta tese, a referência [87] foi tomada como padrão, estabelecendo as energias das seguintes ligações: N tipo piridina, N gráfico, N₂ molecular e NO_x (ver secção 4.4), apresentando, respectivamente, as energias de ligação de 398,4, 400,2, 405,2 e 403.2 eV.

É bastante crítico na análise por XPS, que nos ajustes dos picos se leve em consideração não apenas a posição dos picos, mas também o formato e a largura. As ligações identificadas entre dois átomos diferentes devem estar presentes em ambas as regiões correspondentes a cada átomo [359].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma do procedimento adotado para a confecção das amostras neste trabalho.

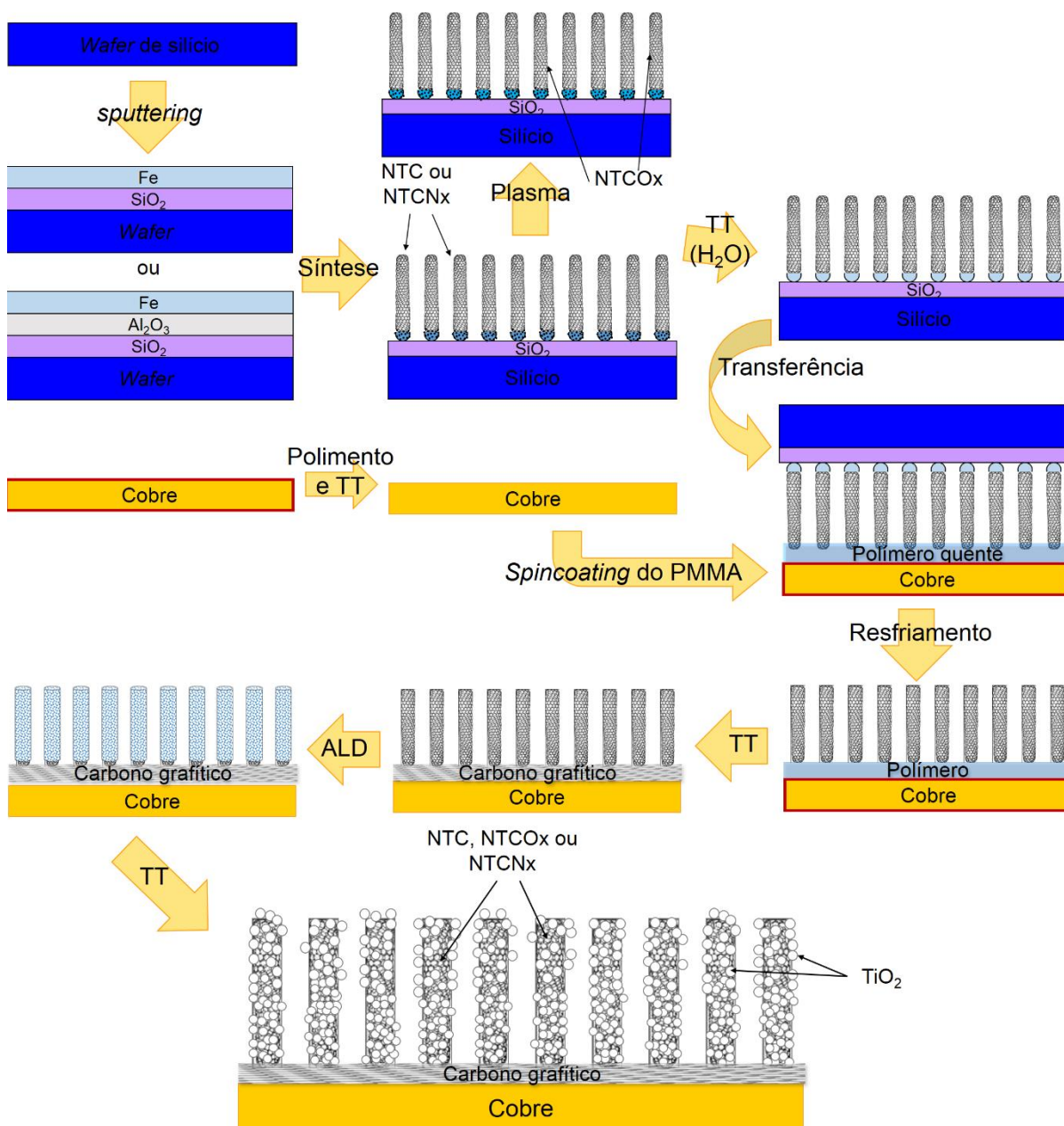


Figura 5.1 – Fluxograma ilustrando as etapas experimentais para a confecção das estruturas 3D de NTC decoradas com TiO_2 .

No decorrer deste texto serão utilizadas as denominações (no plural ou singular): “NTCP” para os nanotubos de carbono não-dopados (*pristine* ou primitivo); “NTCNx” para os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio; “NTCOx” para os nanotubos de carbono tratados com plasma (oxidados). “NTC(s)” será usado apenas para denominar os nanotubos de carbono genericamente.

5.1 MATERIAIS

Os gases utilizados no reator foram argônio (Air Liquide – 99,99%), hidrogênio (Air Liquide 99,999%) e ar comprimido. A limpeza dos substratos de silício foi feita com água destilada, álcool etílico e acetona comerciais.

As fontes de carbono durante a síntese foram hexano (mistura de isômeros, PA - Synth) e acetonitrila (PA - Synth), esta última é igualmente fonte de nitrogênio (ver Figura 5.2). Nas soluções de polimetil-metacrilato (PMMA), foram usados restos de placas de acrílico dissolvidos em anisol (“para síntese” - Merck).

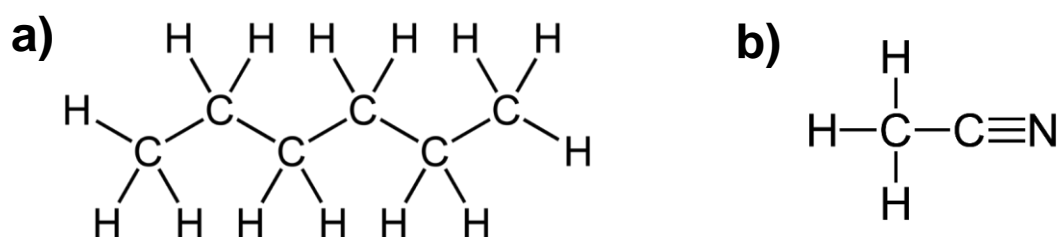


Figura 5.2 – Precursores de carbono (e nitrogênio): **a)** Hexano e **b)** Acetonitrila

Os substratos são constituídos por um *wafer* de silício monocristalino (espessura de ~1mm) de superfície com orientação [001] (El-Cat Inc.), repartido em pequenos pedaços, limpos com acetona (99,5% - Dinâmica) e etanol (99,5% - Dinâmica). Os substratos de cobre são anéis de vedação (usados) de equipamentos a vácuo do Instituto de Física da UFRGS, que são então laminados e cortados.

Na deposição de TiO₂ por *ALD*, foi utilizado isopropóxido de titânio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄ - Sigma-Aldrich) como precursor de TiO₂ e água deionizada como agente oxidante.

Para fotocatalise, o corante utilizado foi azul de metileno hidratado (Sigma-Aldrich) dissolvido em água deionizada.

5.2 SÍNTESE

Neste trabalho, a síntese dos NTCs, assim como os tratamentos térmicos (TT), foram realizados em um reator de CVD de leito fixo horizontal. Este equipamento, concebido e montado no LACER, consiste de um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 20 mm e 1 m de comprimento. Dois tubos diferentes foram usados, um apenas para síntese e outro para tratamentos térmicos, evitando contaminações. Nesses tubos, em uma das extremidades há uma redução de seção onde é inserida a canalização que conduz os gases para o interior da câmara de reação. Na outra extremidade, tem-se a abertura para inserção das amostras e a saída dos gases, a qual é conectada a dois borbulhadores: um com água que serve como filtro e resfria os gases antes que sejam expelidos para o exterior; e outro invertido e vazio que evita o contra-fluxo de água (“*trap*”) para dentro do forno.

O tubo de quartzo é aquecido por um forno elétrico tubular (marca SANCHIS) com temperatura máxima de 1050°C, a qual é medida por um controlador (N480D-RPR, NOVUS). O forno opera sob pressão ambiente (aproximadamente), sendo os fluxos controlados por fluxômetros manuais (fabricados pela DWYER) calibrados para cada gás. Nas Figura 5.3 e Figura 5.4, são apresentados um desenho esquemático e as imagens do reator usado (e seus componentes), respectivamente.

Tanto Ar quanto H₂ são compartilhados com outro forno e, para que não haja oscilações devido ao uso simultâneo, foi instalado um estabilizador de pressão para cada linha, fixado em 1atm (Figura 5.4-III). Os precursores de carbono foram hexano e acetonitrila - neste caso, o seu vapor foi injetado dentro do reator através da passagem de uma fração controlada de argônio por um borbulhador contendo o precursor.

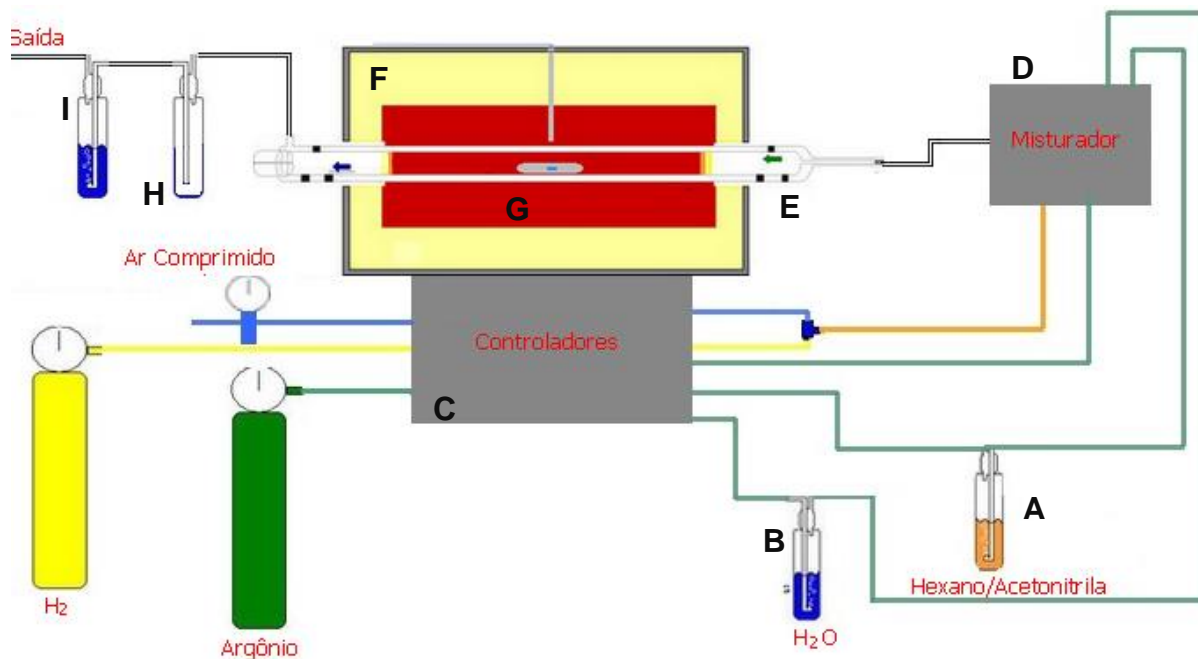


Figura 5.3 – Ilustração esquemática do reator horizontal. **A)** Borbulhador com precursor de carbono; **B)** Borbulhador de H₂O; **C)** Controladores de fluxo; **D)** Misturador na entrada de gases; **E)** Tubo de quartzo; **F)** Forno elétrico; **G)** Porta amostras; **H)** Borbulhador “Trap”; **I)** Borbulhador com H₂O para a saída de gases.



Figura 5.4 – I) Reator de CVD de leito horizontal sendo: **A)** Borbulhador com precursor de carbono; **B)** Borbulhador de H_2O ; **C)** Controladores de fluxo; **D)** Misturador na entrada de gases; **E)** Tubo de quartzo; **F)** Forno elétrico; **G)** Borbulhador “Trap”; **H)** Borbulhador com H_2O para a saída de gases; **II)** Controladores manuais de fluxo. **III)** **A)** regulador de pressão da linha de ar comprimido; **B)** sensor de gases combustíveis e; **C)** central estabilizadora de pressão.

5.2.1 Preparação dos substratos e catalisador

Os substratos de silício são, primeiramente, tratados termicamente para formação de uma camada de SiO_x que serve como interface entre o metal catalisador (ferro) e o silício, evitando qualquer tipo de reação entre os dois. Para isto, primeiramente é feita a limpeza padrão tipo RCA [360], que também remove o óxido nativo sobre o *wafers*. Este é então inserido em um forno à $1100^\circ C$ dentro de uma sala limpa, sob atmosfera de oxigênio por algumas horas, até a formação de uma camada de óxido de aproximadamente 100nm. Em algumas amostras foi depositado entre o ferro e o SiO_x uma camada de Al_2O_3 , a qual pode melhorar a formação das ilhas de catalisador sobre o substrato

As deposições dos filmes de metal catalisador foram feitas em um *sputtering* à plasma (ATC Orion 8 *Sputtering System*, *AJA International, Inc.*) com alvo de ferro, em atmosfera de argônio (25 sccm) sob 10 mTorr de pressão e potência de 60W. Os tempos de deposição de cada amostra estão na Tabela 5.1. Em alguns substratos foi depositado, entre o substrato e o ferro, uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) igualmente depositada por *sputtering*. Para deposição do Al_2O_3 , foi utilizado alvo de alumínio em atmosfera de Ar e O_2 (20 ml/min e 0,5 ml/min, respectivamente) sob 4 mTorr de pressão e potência de 95W por 285 segundos.

Os *wafers* dentro do *sputtering* foram mantidos sob uma temperatura de 150°C para a formação de um filme mais homogêneo. Estas espessuras dos filmes de ferro foram medidas por RBS (*rutherford backscattering spectroscopy*), em ângulos de 0° e 60°, os valores se encontram na Tabela 5.1. A espessura do filme de Al_2O_3 foi de ~22nm, medida por elipsometria.

Tabela 5.1 – Nomenclatura dos filmes depositados por *sputtering*.

Denominação da amostra	Tempo de deposição	Espessura (nm)	Com Al_2O_3
A	80	0.47	
B	80	0.47	sim
C	190	1.35	
D	190	1.35	sim
E	270	1.88	sim
F	360	2.24	
G	420	2.94	
H	480	3.71	
I	540	4.44	
J	600	5.17	

5.2.2 Síntese dos nanotubos

Primeiramente, todos os gases foram calibrados separadamente e a câmara de reação foi examinada quanto à presença de vazamentos para o funcionamento correto do mesmo. Na sequência, o tubo foi pré-aquecido (~150°C) sob o fluxo de 1000 mL/min de argônio por alguns minutos para expurgar impurezas como

oxigênio, vapor d'água, etc. Periodicamente, o tubo foi limpo com uma solução de ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água, para uma remoção mais profunda das impurezas na câmara de reação.

Cada substrato, contendo o filme de catalisador, foi limpo usando para isso água deionizada, álcool etílico, acetona e novamente álcool, nesta ordem, e então secas por um jato de ar comprimido. As amostras foram posicionadas sobre uma barca de quartzo como porta-amostra, o qual é posicionado no centro da câmara de reação por meio de uma guia, sob fluxo constante de argônio. Uma vez posicionadas e com o tubo fechado, é aguardado mais alguns minutos para purgar o oxigênio residual.

Na síntese dos NTCP, o fluxo de argônio é substituído por um fluxo de vapor de água a uma taxa de 50mL/min. Ao mesmo tempo, é iniciado o processo de aquecimento até a temperatura da síntese, de 800°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 100°C/min. Quando se atinge a temperatura de aproximadamente 790°C, o fluxo de água é interrompido e o H₂ é introduzido com um fluxo de 800 mL/min, durante 2 minutos e 30 segundos. Após esse período, o fluxo é reduzido a 300 mL/min por mais 60 segundos. Nesse momento, inicia-se a síntese propriamente dita, com a introdução de hexano a 100mL/min e vapor d'água (50 mL/min), durante 10 minutos.

Na síntese dos NTCNx, assim como a síntese de NTCP, o aquecimento é feito sob fluxo de vapor de água a 50ml/min, mas até a temperatura de 900°C, utilizando a mesma taxa de aquecimento. Quando se atinge a temperatura de aproximadamente 890°C, o fluxo de água é interrompido e o H₂ é introduzido (800 mL/min), durante 1 minuto e 30 segundos. Após esse período, o fluxo é reduzido a 300mL/min por mais 60 segundos. Nesse momento inicia-se a síntese com a introdução de acetonitrila à 100 mL/min e argônio (50 mL/min), durante 30 minutos.

Ao fim das sínteses, o fluxo do precursor de carbono (hexano ou acetonitrila) e do vapor d'água são cortados e o aquecimento interrompido. Argônio é introduzido à 50mL/min e o fluxo de H₂ é reduzido para 50mL/min até que o reator alcance a temperatura de 700°C. Quando esta temperatura é atingida, o fluxo de H₂ é interrompido, mantendo o resfriamento sob fluxo de argônio.

As amostras são removidas do interior da câmara de reação apenas a temperaturas inferiores que 500°C, quando uma nova síntese pode ser feita.

É importante frisar que as medidas de fluxo, tanto de água como do precursor de carbono (acetonitrila ou hexano), são dadas em ml/min de argônio, o gás de arraste. O valor exato de quanto cada um desses líquidos é introduzido depende de vários fatores, dentre os quais o mais relevante é a temperatura. O hexano, por ter alta pressão de vapor em temperatura ambiente, foi mantido em uma faixa de temperatura entre 15 e 20°C.

5.2.3 Pós-tratamento a plasma

As amostras denominadas NTCOx são NTCP tratados por plasma oxidante, num processo também conhecido como *etching*. O equipamento utilizado foi um RF Magnetron LEYBOLD UNIVEX 450B Sputtering System que contém em sua câmara uma tulipa para aplicação de plasma sobre as amostras, normalmente usada para limpeza de substratos.

As amostras de NTCP crescidas sobre os substratos de silício foram fixadas em lâminas de vidro, utilizando uma fita dupla-face e introduzidas no equipamento com os NTCP virados para baixo, de frente a tulipa, a 150 mm de distância desta. As diferentes potências, pressões e tempos de aplicação do plasma se encontram na Tabela 5.2. A atmosfera foi mantida constante, em uma razão de 50/50% de argônio/oxigênio. Os fluxos de ambos os gases (iguais) foram ajustados para manter a pressão desejada.

Tabela 5.2 – Parâmetros utilizados nos tratamentos a plasma

Potencia (W)	Tempo (min)	Pressão (mbar)	Bias(V)
75	30	0.6	18
100	15	0.6	37
100	30	0.6	37
100	45	0.6	37
125	30	0.6	46
125	30	0.46	77
150	30	0.46	105
150	60	0.46	105

5.2.4 Síntese da estrutura 3D

Como descrito no fluxograma da Figura 5.1, após a síntese dos NTCs, estes são tratados termicamente para uma mais fácil remoção do substrato de silício, transferidos para os substratos de cobre/PMMA e então tratados novamente.

5.2.4.1 Substratos de cobre com PMMA

Os substratos de cobre como recebidos são relativamente planos e levemente oxidados na superfície. Eles foram cortados em pedaços de aproximadamente 20x20 mm², lixados (lixa d'água NORTON T223 #100) e polidos (disco de espuma TRIZACT P3000 - 3M) até que a superfície estivesse homogeneamente espelhada. Estas são então tratadas a 950°C por meia hora em atmosfera de H₂ (10 ml/min), proporcionando alívio de tensões e crescimento de grão.

O filme de PMMA foi depositado por *spincoating* usando uma solução contendo 5% em massa de PMMA em anisol. Os substratos de cobre tratados foram fixados no centro da placa rotatória por meio de uma fita dupla-face. O substrato é então lavado, pingando acetona em quanto este gira a 1500 RPM. Em seguida, a rotação é reduzida a zero, a amostra então é recoberta pela solução de PMMA e a rotação aumentada lentamente até 1500 RPM, permanecendo nesta velocidade por 1min. Esta deposição foi repetida 3 vezes para cada amostra, alcançando uma espessura de 1,57(±0,13) µm, medida por elipsometria (Elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E).

5.2.4.2 Transferência dos NTCs

Para remoção dos NTCs do substrato de silício foi realizado um tratamento térmico em atmosfera de H₂ (10 ml/min) e vapor d'água (50 ml/min) com o borbulhador aquecido a ~50°C. Para os NTCP, a temperatura de tratamento térmico foi de 850°C por 15min, enquanto para os NTCNx, a temperatura foi de 725°C por 2 horas. O tratamento com vapor d'água promove a oxidação do catalisador, na interface NTC/substrato, promovendo o desprendimento deste, sem oxidar os NTCs [361, 362].

A técnica de transferência utilizada é similar à da referência [363]. Os substratos de cobre com PMMA são aquecidos a uma temperatura de $\sim 170^{\circ}\text{C}$ (medida por infravermelho na superfície do cobre), superior à temperatura de fusão do PMMA $130\text{-}160^{\circ}\text{C}$, em uma chapa quente. A amostra é então levemente pressionada com seu lado contendo os NTCs contra o polímero fundido, mantida nesta posição por um minuto, e resfriada até temperatura ambiente.

5.2.4.3 Carbonização

As amostras contendo cobre/PMMA/NTC são agora introduzidas no forno sob atmosfera de argônio. Lá permanecem por cerca de 1h para purga total de oxigênio, umidade e outros contaminantes. A atmosfera é então alterada para H_2 (10 ml/min) e inicia-se o aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até o patamar de 250°C , por 2h. Nesta temperatura, a oxidação superficial do cobre é reduzida novamente a cobre puro, sem que haja eliminação do PMMA. Ao fim desta etapa, o forno é rapidamente aquecido até 950°C ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$), mantendo a atmosfera de H_2 , onde fica por 30min, e resfriado até a temperatura ambiente.

5.2.5 Deposição do TiO_2

As deposições de TiO_2 sobre os NTCs foram realizadas por *ALD* usando um reator BENEQ TFS200. O isopropóxido de titânio (TTIP) foi aquecido a 60°C , enquanto o agente oxidante (água) foi mantido à temperatura ambiente. Durante as deposições, o reator foi mantido à 250°C sob pressão da ordem de 1 mbar, o precursor e a água foram introduzidos por um fluxo de argônio de 500 mL/min. Cada ciclo foi constituído da seguinte sequência: pulso de 500ms de TIP; 1 segundo de purga; pulso de 600ms de água, 1 segundo de purga. Antes da retirada do reator, as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio por cerca de 1h para que resfriassem completamente. Por fim, estas foram tratadas termicamente por 2h sob atmosfera de argônio para cristalização do material depositado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 Morfológica

5.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Três MEVs do centro de microscopia eletrônica da UFRGS (CME) foram utilizados nesta tese: MEV JEOL 5800, usado normalmente pela opção identificação química de elementos através do EDS; MEV JEOL 6060, para avaliação estrutural, tanto da altura das florestas (em ângulo de 30°) como análise de topo e; MEV Auriga FEG-FIB da ZEISS, que permite uma maior resolução da camada interfacial NTC/cobre. Nesta última, a estrutura 3D de NTC foi removida da superfície do cobre colando sobre esta uma fita carbono e descolando parte da estrutura para análise.

Foi utilizado igualmente o MEV FEI-QUANTA 250, equipado com EDS da *Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas*, (FCFM-Universidad de Chile) onde foi possível analisar quimicamente a interface NTC/cobre. Para isto foram feitos dois cortes em linha no substrato de cobre ao lado dos NTCs, sem cortá-los. Esta amostra foi introduzida em nitrogênio líquido e quebrada na fissura criada para posterior análise (Figura 5.5).

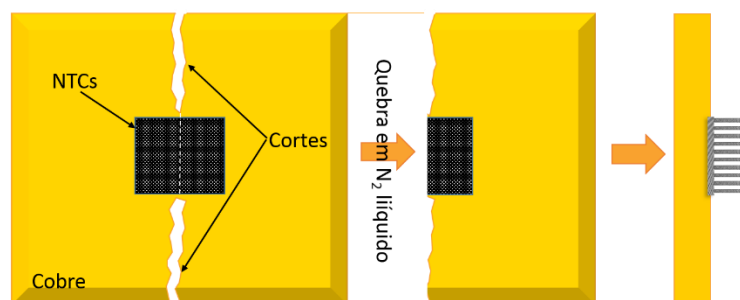


Figura 5.5 – Ilustração do corte e quebra na preparação da amostra

Todos estes equipamentos foram utilizados sob tensão de 20kV, sem metalização.

5.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi utilizado o MET JEM2010, operando numa tensão de 200 kV, com alta resolução (resolução de ponto: 0,25nm, resolução linha: 0,14 nm), para aquisição de imagens e difração de elétrons.

5.3.2 Análise química e de fases

5.3.2.1 Espectroscopia Raman

O Raman foi utilizado na constante avaliação das amostras de NTCs sintetizados, bem como para o TiO₂ depositado, além da camada gráfica na superfície do cobre. Esta técnica serviu igualmente para a avaliação da oxidação dos substratos de cobre pré- e pós-tratamentos.

Nestas análises, foi utilizado um microRaman modelo RENISHAW inVia spectrometer, com laser de 532nm de comprimento de onda, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em temperatura ambiente.

5.3.2.2 XPS

As análises de XPS foram utilizadas para identificar e quantificar os elementos dopantes dos NTCs sintetizados. Dois equipamentos contribuíram nestas análises: OMICRON-EA125 Station com radiação Mg K α (1253,6eV) e KRATOS AXIS Ultra com radiação Al K α (1486,6 eV). Os resultados foram analisados usando o programa CasaXPS.

5.3.3 Análise quantitativa

A medida das áreas superficiais dos NTCs foi realizada pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET), usando nitrogênio como gás adsorbedor por um QUANTACHROME Autosorb Automated Gas Sorption System (NOVA 1000). As análises termogravimétricas foram conduzidas em um TA Instruments SDT-Q600 nas temperaturas entre 25 e 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob um constante fluxo de ar sintético (30ml/min).

Quantificar diretamente a massa de NTCs em uma amostra é uma tarefa complexa, pois todas amostras têm tamanhos, formatos e massas diferentes. Não é possível medir a massa dos substratos e NTCs separadamente, além de possuírem diferentes ordens de grandeza (~0,1mg para NTCs e ~10g para o cobre). Para isso, foi calculado uma “densidade volumétrica de NTC” nas florestas.

Imagens das áreas e alturas dos NTCs sobre os substratos de silício foram feitas por microscopia ótica. Para as alturas, as imagens foram feitas em ângulo de 45° com duas ampliações diferentes e a altura foi medida em vários pontos das amostras. As imagens por microscopia ótica foram coletadas através de um microscópio Olympus SX61 com uma câmera Infinity1-1C, utilizando o programa Infinity Capture. Utilizando imagens de uma referência, foram calculadas as áreas e alturas através do programa *ImageJ* (software gratuito para download).

Estas mesmas amostras foram pesadas usando a balança de quartzo de um equipamento de ATG (Termobalança NETZSCH modelo STA 409 PC Luxx). Os NTCs foram removidos e o substrato de silício foi pesado na mesma balança. Subtraindo a massa do substrato da massa das amostras, tem-se a massa dos NTCs. Por fim, a massa dos NTCs foi dividida pelo seu volume (área vezes altura) e assim estabelecida a densidade das florestas. Este procedimento foi realizado em uma média de 3 amostras para NTCP, NTCNx, NTCP+TiO₂ e NTCNx+TiO₂ (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Valores medidos das “densidades das floresta”.

	Densidade da floresta (mg/mm³)	Desvio padrão (mg/mm³)		Densidade da floresta (mg/mm³)	Desvio padrão (mg/mm³)
NTCP	0.0606	0.0018	NTCP+TiO ₂	0.0656	0.0018
NTCNx	0.0188	0.0047	NTCNx+TiO ₂	0.0394	0.0046

Através da densidade das florestas, foi possível calcular a massa de cada amostra NTC/cobre apenas medindo a altura e área dos NTCs sobre o cobre.

5.3.4 Propriedades fotocatalíticas

Para realização dos ensaios de fotocatalise, foi desenvolvido um reator adaptado para catalisadores imobilizados em um substrato (não na forma de pó). Ele foi concebido para que se pudesse realizar ensaios de degradação de corantes (aberto, inserido oxigênio através de um borbulhador) e de produção de hidrogênio por batelada (fechado, iluminado através de uma janela de quartzo e coletando H₂ por uma válvula).

Neste reator, é possível imergir a amostra em solução, mantendo um agitador magnético abaixo desta. Oxigênio é inserido na solução por via de um tubo de vidro, contendo um filtro em sua extremidade inferior, imergido paralelamente a amostra (Figura 5.6). A amostra foi iluminada por cima através de uma lâmpada de xenônio de 300 W. Foi utilizado um colimador de 15 mm de diâmetro para levar a luz da lâmpada até a fibra óptica (LOT-QuantumDesign, com uma intensidade correspondente a 1,5 AM (1sun, 1000 W/m²) centrada na superfície da amostra. Durante os experimentos, o reator é imergido em água, mantida em 25°C por um circulador de banho refrigerado (Thermo Scientific SC100 –A10).

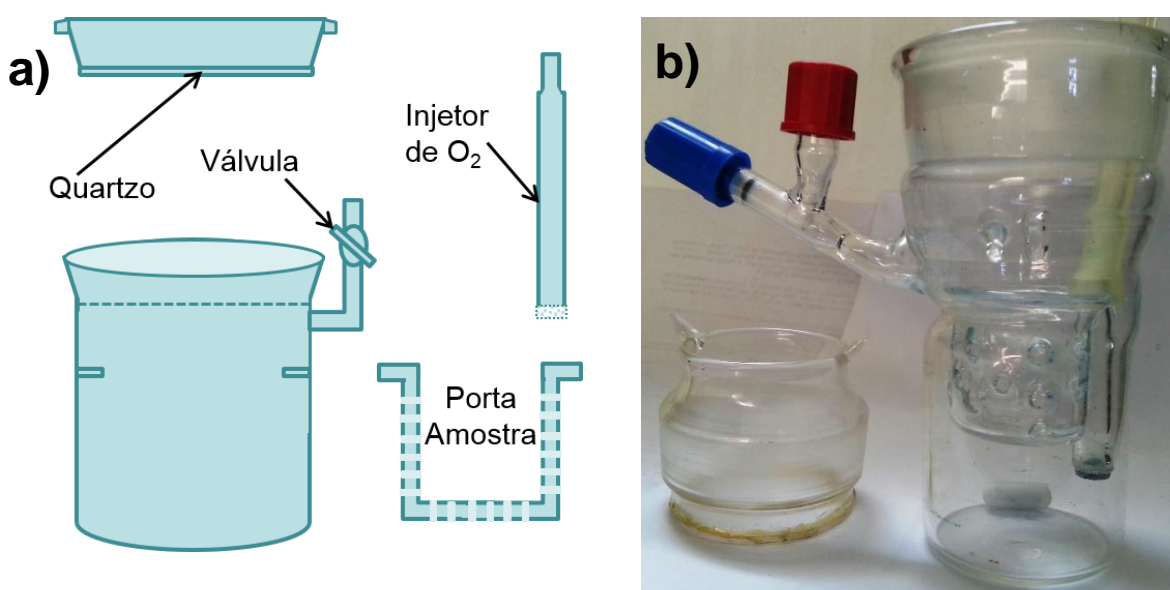


Figura 5.6 – (a) Ilustração e (b) imagem do reator de fotocatalise e seus componentes

Em um ensaio de fotocatalise típico, foram utilizados 60mL de uma solução de corante, contendo 5ppm de azul de metileno (AM). Cada amostra (~1mg) foi colocada sobre o porta-amostra e inserida no centro do reator. A amostra

permaneceu dentro da solução por 12h no escuro e uma alíquota foi retirada. Após o sistema de iluminação ser ligado, amostras foram coletadas de 15 em 15 ou 30 em 30 minutos e colocadas em cuvetas de PMMA com caminho ótico de 10mm para posterior análise via espectrofotometria (AGILENT CARY 7000). Cada alíquota retirada, de aproximadamente 4ml, foi devolvida ao reator após análise, antes da iluminação ser novamente iniciada.

Antes da realização do ensaio de fotocatalise, para se observar o efeito da simples diluição da solução de AM, uma curva de absorbância, no espectro UV-Vis, para as soluções nas concentrações de 20, 15, 10, 5 e 2.5 ppm foi preparada. O resultado está representado na Figura 5.7. Para as soluções de AM, o pico de maior absorbância se localiza, tipicamente, no comprimento de onda de 665nm e, um segundo pico, menos intenso, pode ser identificado em 610nm. O gráfico inserido na Figura 5.7 mostra as máximas em 665nm em relação à concentração do AM.

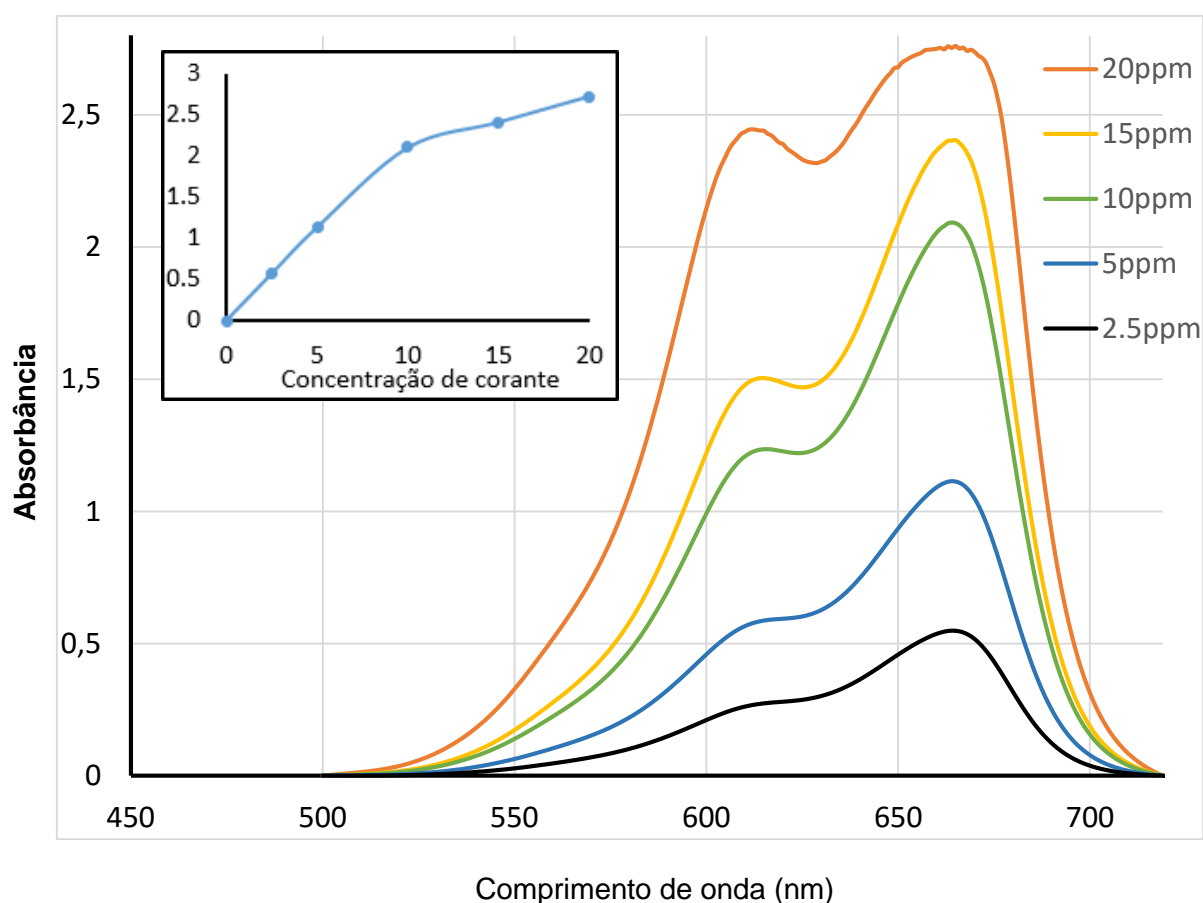


Figura 5.7 – Absorbância do azul de metileno em diferentes diluições

5.3.5 Propriedades capacitivas – Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um tipo de varredura de potencial que envolve a aplicação de um potencial que varia com o tempo no eletrodo de trabalho, neste caso, as amostras de nanotubos de carbono depositados sobre cobre. O objetivo é que aconteçam reações de oxidação e redução, processos de adsorção e formação de dupla camada eletroquímica [364].

O experimento consiste em variar linearmente o potencial, desde o potencial inicial E_i até o potencial final E_f e medir a corrente respectiva. Ao atingir o potencial final, a varredura executa-se na forma inversa até o potencial inicial; isto constitui um ciclo ou voltamograma cíclico. A varredura realizada no sentido crescente de potenciais denomina-se anódica, enquanto a varredura que se executa em sentido decrescente de potenciais chama-se de catódica. Os parâmetros mais importantes são os potenciais inicial e final, o potencial máximo e o potencial mínimo, a direção da varredura inicial e a velocidade de varredura [364, 365].

Realizaram-se análises de voltametria cíclica para determinar a capacitância específica das amostras sintetizadas. Os experimentos foram conduzidos em eletrólito de KOH 6 M [366]. Utilizou-se uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho correspondeu à amostra de NTCs depositados sobre cobre e, como contraeletrodo, utilizou-se um fio de platina. Outro fio de platina foi empregado como semi-referência e os potenciais dos voltamogramas estão apresentados em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (SHE).

Sobre a região do substrato de cobre sem a presença dos NTCs, foi depositada uma espessa camada de PMMA para evitar que a oxidação do cobre interferisse nas medidas. Realizaram-se seis varreduras, das quais se utilizou a terceira para efetuar os cálculos de capacitância. As varreduras de potencial vão desde 0 V até 1 V vs. SHE[367], com velocidades de varredura de 1000, 800, 400, 200, 100 e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As medições, assim como os cálculos respectivos, realizaram-se em triplicata para avaliar a reprodutibilidade das amostras. Os valores de corrente obtidos foram normalizados pelas áreas superficiais das amostras respectivas, para obter as densidades de corrente j . Calculou-se a capacitância específica a partir da Equação 5.1.

$$C(F.g^{-1}) = \frac{\int_{E_0}^{E_f} I(E) dE}{\Delta E \cdot m \cdot v} \quad (5.1)$$

onde $\int_{E_0}^{E_f} I(E) dE$ corresponde à área sob a curva do respectivo voltamograma, ΔE é o intervalo de potenciais, m representa a massa do eletrodo e v é a velocidade de varredura[366].

5.3.6 Análise de emissão por campo

O sistema de medida para emissão de campo, Figura 5.8a, é constituído por uma fonte de alta tensão, um gerador de funções, uma câmara de vácuo, um ânodo móvel e um osciloscópio, enquanto o cátodo do sistema é a própria amostra (Figura 5.8b). Este sistema de medida está localizado no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), na cidade de Campinas – SP, onde foram feitas as análises.

Para sua análise, as amostras eram conectadas eletricamente com o porta-amostra por uma presilha metálica (Figura 5.8b). Como o substrato é um bom condutor, nenhum arranjo especial foi necessário. As análises basicamente são feitas medindo a corrente em função da tensão aplicada.

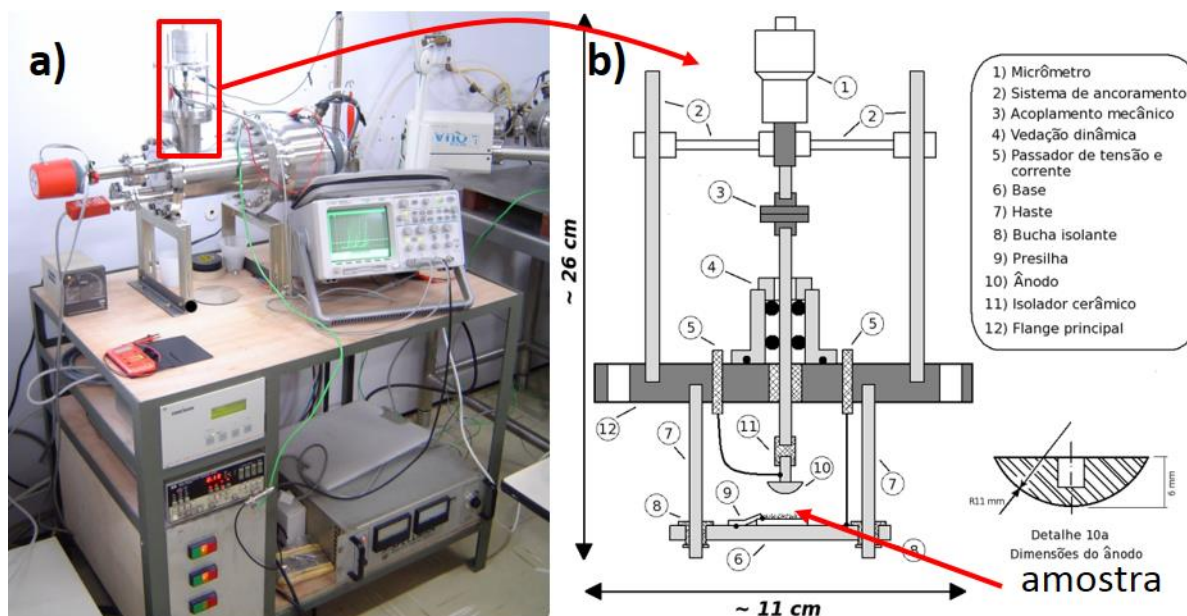


Figura 5.8 – a) Imagem do sistema completo de medição; b) Ilustração detalhada do anodo e suporte da amostra

As amostras foram medidas com distâncias nominais entre a amostra e o cátodo de 0, 40, 80, 120 e 160 μm . Porém, as distâncias reais mudaram de amostra para amostra, já que a distância inicial (d_0) estipulada manualmente de forma arbitrária. A d_0 real foi aferida posteriormente por extrapolação dos valores de tensão para cada distância (Figura 5.9).

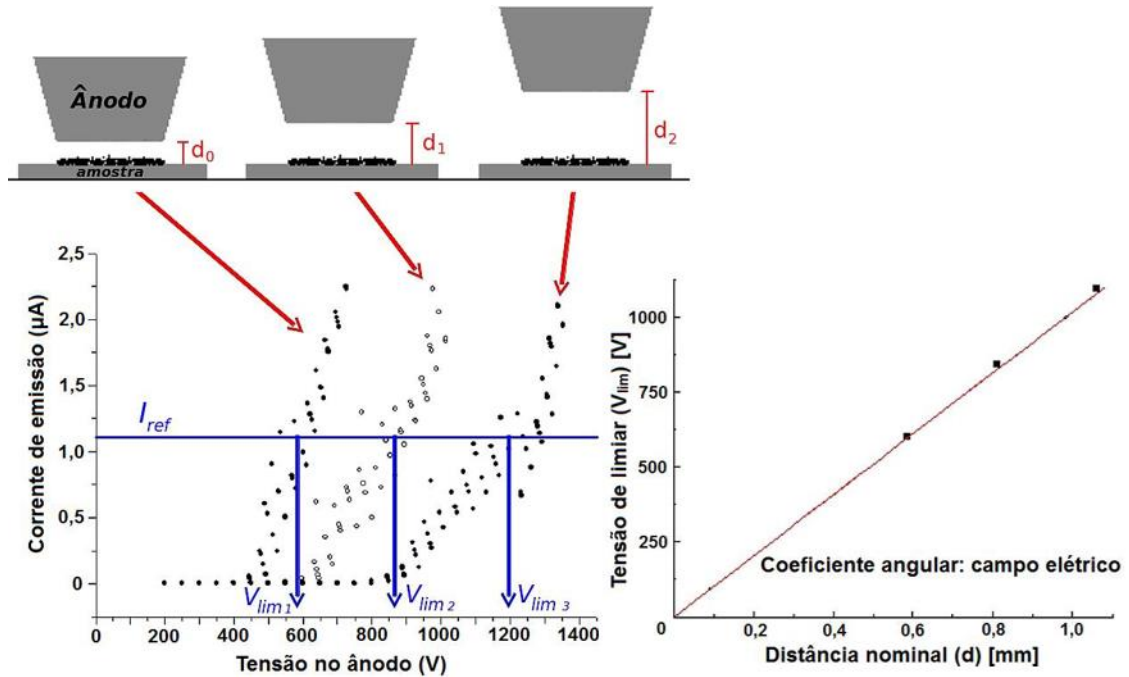


Figura 5.9 – Ilustração do cálculo da distância real entre o anodo e a amostra.

A partir das curvas $I \times V$ medidas, dois gráficos foram gerados. O primeiro, $I \times E$, através do cálculo $E = V/d$, para cada distância. A partir destas curvas, extrai-se os valores de campo elétrico de *threshold* (E_{TH}). E_{TH} é um valor de E a uma I arbitrária, fixada para todas as amostras, servindo como comparativo entre as mesmas. Quanto maior este E_{TH} , menor a propriedade de emissão de campo da amostra, pois necessitaria um campo maior para emitir uma mesma quantidade de corrente.

O segundo gráfico, conhecido como diagrama de Fowler-Nordheim (F-N), foi obtido em função de $\ln \frac{I}{V^2}$ como eixo y e $\frac{1000}{V}$ no eixo x . A partir deste, pode ser calculado o fator β e a área efetiva (ver secção 4.12) de emissão. A Equação (4.9) pode ser expressa na forma da Equação (5.2).

$$\ln \frac{I}{V^2} = \frac{B\varphi^3 d}{1000\beta} \cdot \frac{1000}{V} + \ln \left[A_{ef} \frac{A\beta^2}{\varphi d^2} \exp \left(\frac{10.4}{\sqrt{\varphi}} \right) \right] \quad (5.2)$$

O diagrama F-N forma retas para cada distância que podem ser expressas em equações no formato $y = ax + b$. Assim, a partir da Equação (5.2), tem-se os quocientes angular e linear, que podem ser expressos pelas Equações 5.3 e 5.4, respectivamente.

$$a = \frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}d}{1000\beta} \quad (5.3)$$

$$b = \ln \left[A_{ef} \frac{A\beta^2}{\varphi d^2} \exp \left(\frac{10.4}{\sqrt{\varphi}} \right) \right] \quad (5.4)$$

Isolando-se β e A_{ef} em (5.3) e (5.4), respectivamente, tem-se as Equações 5.5 e 5.6.

$$\beta = \frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}d}{1000a} \quad (5.5)$$

$$A_{ef} = \frac{\varphi d^2}{A\beta^2} \exp \left(b - \frac{10.4}{\sqrt{\varphi}} \right) \quad (5.6)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão inicialmente abrangidas as características morfológicas e químicas dos NTCs sintetizados na parte experimental (NTCP, NTCNx e NTCO e em seguida será analisada a deposição por *ALD* sobre esses NTCs (ver secção 5 para definição das siglas). Posteriormente, será discutida a formação das estruturas 3D a partir desses NTCs e, por fim, abordadas algumas aplicações tecnológicas em potencial.

6.1 SÍNTESE DOS NTCs

Na secção 5.2.2 foram detalhados todos os parâmetros finais utilizados na síntese dos NTCs investigados nesta tese. Porém, a definição desses parâmetros envolveu um número considerável de testes, pois a síntese e o forno possibilitam o controle de um número considerável de variáveis. Dentre estas, pode-se destacar: tempo de patamar, fluxo de cada gás (H_2 , argônio, vapor d'água e precursor de carbono), a ordem da entrada destes, temperatura e até mesmo o quão rápido são introduzidos no forno, além da espessura do catalisador (e presença de Al_2O_3).

A Figura 6.1 apresenta imagens por microscopia óptica de duas amostras de NTCP e NTCNx. O uso de H_2O durante a rampa de aquecimento mostrou-se útil em ambas as sínteses. É possível que a umidade evite que o filme de ferro começasse a formar NPs em temperaturas mais baixas, antes da temperatura de síntese, o que acarretaria em ilhas de maior diâmetro.

Ao longo tempo, houve um momento aonde as florestas de NTCs começaram a crescer preferencialmente nas bordas dos substratos, permanecendo o centro do substrato vazio. Possivelmente deve-se isso ao fato de se realizar a síntese dos NTCs e tratamentos térmicos no cobre no TiO_2 depositado no mesmo tubo, resultando em uma contaminação que afetou fortemente a síntese. Com o uso de um tubo de quartzo barra tratamentos térmicos e um para síntese, o crescimento voltou a ser homogêneo na superfície do substrato.

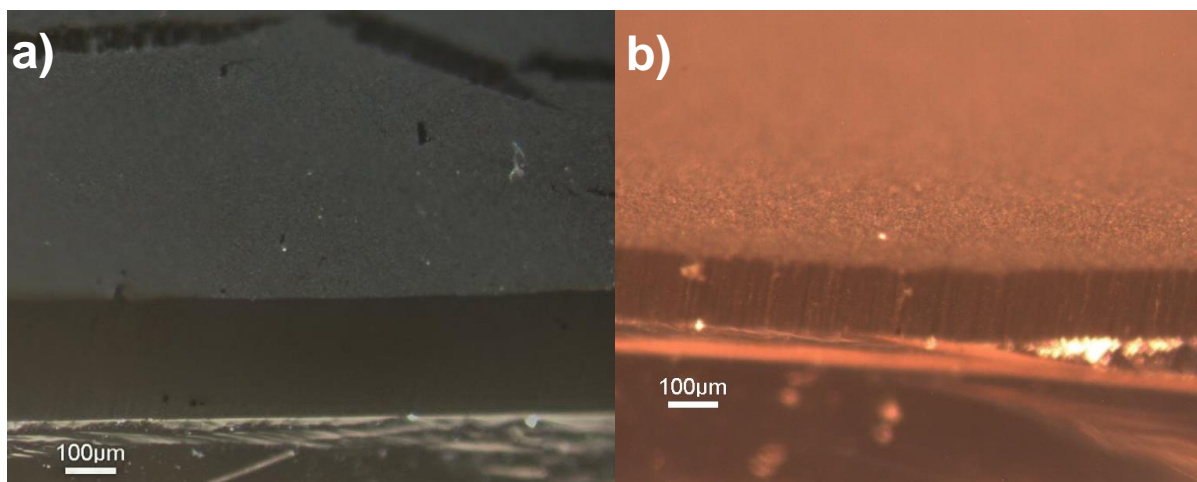


Figura 6.1 – Imagens por microscopia ótica de **a)** NTCP e **b)** NTCNx.

6.1.1 Síntese dos NTCP

Os parâmetros iniciais para a síntese dos NTCP foram baseados na dissertação sobre o tema [370]. A partir desta, foram fixados a temperatura e o tempo de síntese para o posterior ajuste dos outros parâmetros. Quanto às espessuras de catalisador descritas na secção 5.2.1, os melhores resultados foram obtidos com as amostras D(1,35nm) e E(1,88nm), ambas com Al_2O_3 , apresentando alturas levemente superiores para as amostras D. Os espectros Raman obtidos para ambas amostras são efetivamente iguais.

As alturas das florestas podem variar bastante de uma síntese para outra, ficando entre 200 e 500 μm , mas em geral sua altura é constante ao longo da mesma amostra (Figura 6.2).

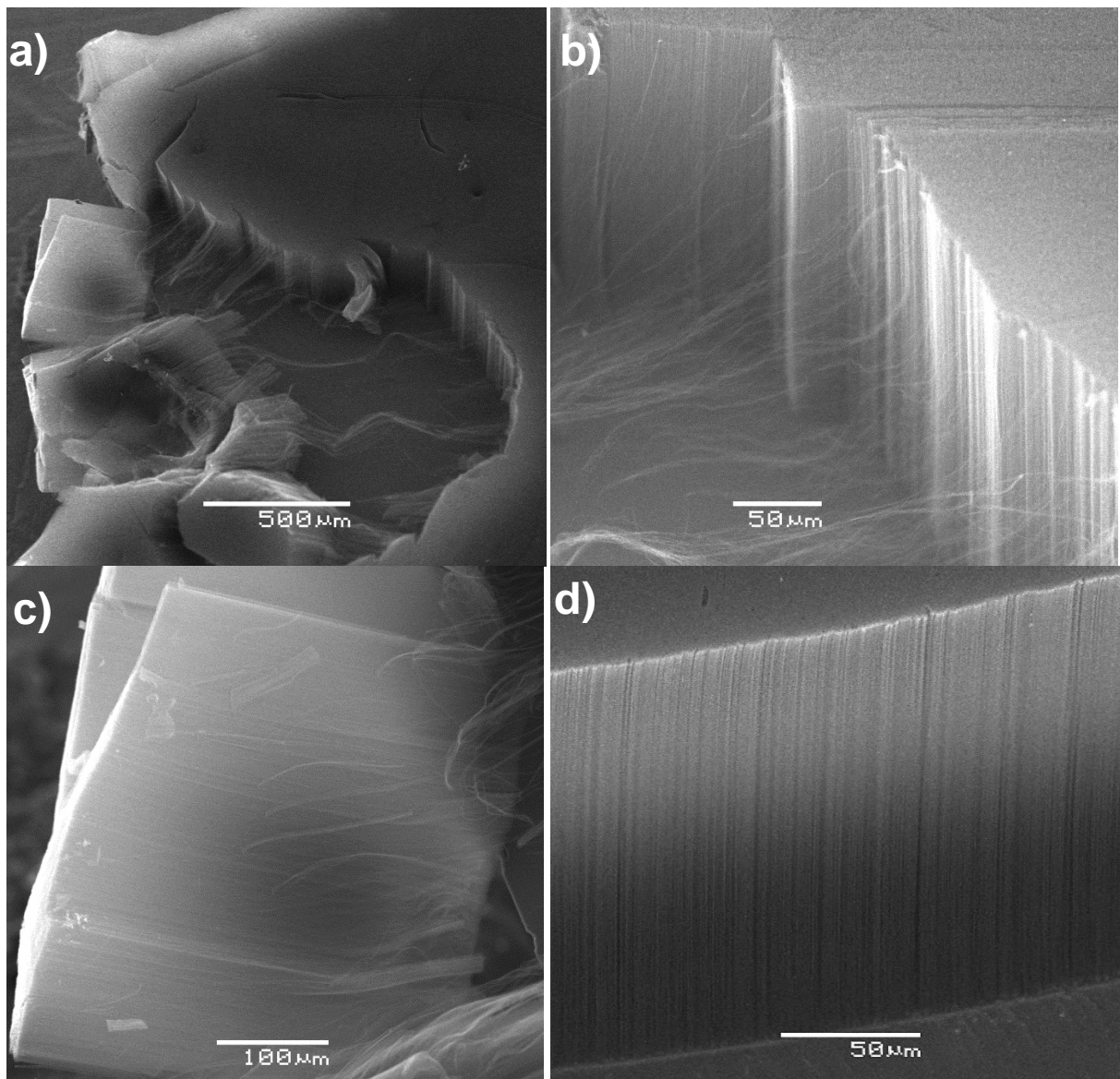


Figura 6.2 – Imagens por MEV de florestas de NTCP (ângulo de 30°)

O uso de Al_2O_3 entre as camadas silício e ferro repercutiu em florestas mais altas e de boa qualidade para síntese dos NTCP. A literatura mostra que Fe tem uma interação mais forte com Al_2O_3 do que com SiO_2 , assim as ilhas de ferro formadas são menores (mais centros de nucleação) e diminui a movimentação destas ilhas durante a síntese, evitando que elas aglomerem[371].

Já a obtenção de NTC com a introdução de vapor d'água durante a síntese mostrou-se bastante efetiva. Estudos mostram que a presença de pequenas quantidades de agentes oxidantes durante a síntese dos NTCs pode ser benéfica. Os agentes oxidantes, têm o papel de oxidar o carbono amorfo produzido paralelamente à síntese dos NTCs e manter o catalisador ativo por mais tempo. A

H₂O atua como um oxidante leve que irá preferencialmente oxidar estruturas menos resistentes, como a do carbono amorfo. A presença do oxigênio pode ter o mesmo efeito, porém tende a oxidar também os NTC, causando defeitos nestes, ou quando em maiores concentrações, interrompendo a síntese [368, 369].

Como pode ser visto na Figura 6.3, o diâmetro dos tubos é relativamente homogêneo, com uma média de 15nm. Conseqüentemente, o número de camadas também não varia tanto, em torno de 10 camadas. Houve uma redução significativa nesses valores em relação aos nanotubos produzidos anteriormente pela mesma técnica (dissertação de mestrado[370]).

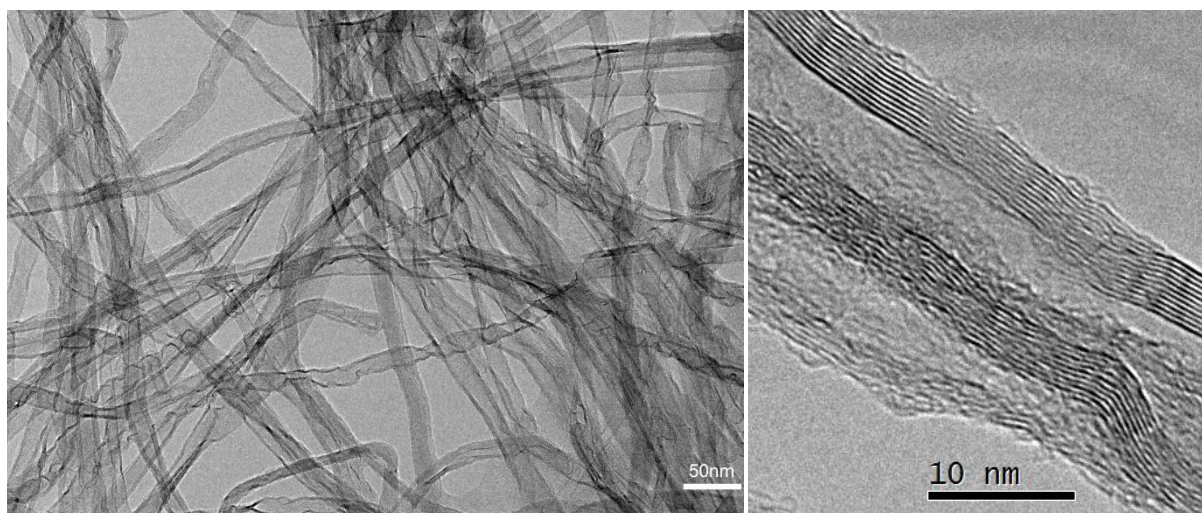


Figura 6.3 – Imagens por MET dos NTCP obtidos.

É importante salientar a ausência de catalisador nas extremidades ou dentro dos tubos. Dentre as várias amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, muito raramente foi identificada a presença de ferro em qualquer parte dos tubos. Isso é fácil de explicar pela forte interação Al₂O₃-Fe, já referida. Essa forte interação fixa o catalisador no substrato, caracterizando um modo de crescimento tipo *bottom growth*, e a oxidação promovida pelo tratamento térmico por vapor (secção 5.2.4.2) faz com que a NP permaneça no substrato.

6.1.2 Síntese dos NTCN

Na síntese dos NTCNx foi utilizada acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio. Todos os parâmetros foram testados de início, sendo otimizados individualmente, tendo como método de controle a microscopia ótica. As florestas mais altas e homogêneas foram obtidas em temperaturas mais elevadas, quando comparado com os NTCP, sem a utilização de H₂O durante a síntese e com tempo de patamar superior. Em relação aos substratos, o uso da camada de Al₂O₃ não se mostrou relevante, havendo crescimento das florestas apenas para os filmes de Fe mais espessos, a partir de ~3nm (amostra G). Com o progressivo aumento da espessura de ferro, houve a melhora da qualidade das florestas, até o ponto que entre as amostras I e J não houve mais diferença (Tabela 5.1). O espectro Raman destas é da mesma forma, similares entre si.

A altura das florestas obtidas é relativamente menor que a das florestas de NTCP, ficando entre 80 e 150µm, porém, em geral, mantendo-se constante ao longo da mesma amostra (Figura 6.4).

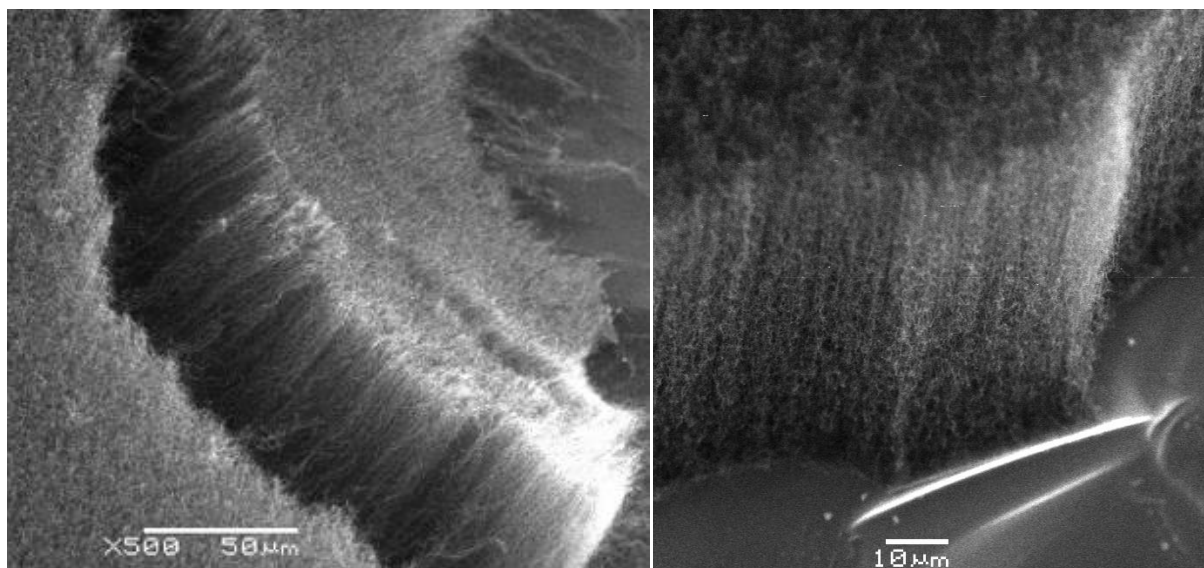


Figura 6.4 – Imagens por MEV de florestas de NTCNx (ângulo de 30°).

Imagina-se que a maior temperatura necessária para síntese seja devido à diferença de reatividade entre a acetonitrila e o hexano [372, 373]. O hexano decompõe-se muito mais rapidamente nesta atmosfera de síntese do que a acetonitrila, além de fornecer um maior número de átomos de carbonos por

molécula, o que concorreria igualmente para um tempo maior de reação. Um aumento no fluxo de acetonitrila não influenciaria nos resultados, já que a ação da acetonitrila seria limitada pela sua pirólise na interface catalisador/precursor.

O fato da adição de H₂O não influenciar a síntese também é baseado na menor reatividade da acetonitrila. Como a formação de carbono é lenta, um excesso de agentes oxidantes, além do contaminante já presente no reator, dificulta o crescimento dos NTCs.

Conforme apresentado na

Figura 6.5, os nanotubos apresentam formato *bamboo-like* (ver secção 4.4) como era esperado para NTCs dopados com nitrogênio. O diâmetro dos tubos varia sensivelmente em uma mesma amostra, com uma média de 45nm, conseqüentemente, o número de camadas também varia na mesma proporção. A distância entre os “nós” (onde eles se fecham dentro tubo) é aleatória e não depende do diâmetro do tubo.

O melhor resultado, a partir de camadas de ferro mais espessas, está ligado ao diâmetro dos NTCN. Diâmetros maiores partem normalmente de NPs de catalisador maiores, logo a necessidade de mais ferro para a formação destas.

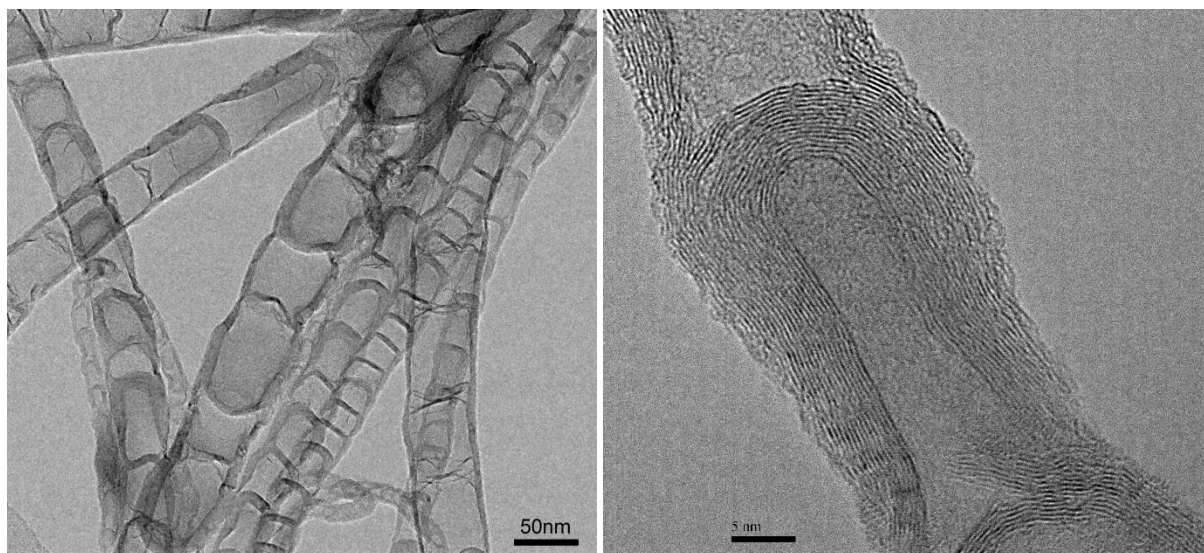


Figura 6.5 – Imagens por MET dos NTCNx sintetizados.

Da mesma forma que os NTCP, a presença de catalisador nos tubos é praticamente inexistente. Nanotubos *bamboo-like* normalmente apresentam

mecanismo tipo *bottom growth* [374], e como sofrem o mesmo tratamento térmico que os NTCP, as NPs permanecem no substrato.

6.1.3 Tratamento à plasma (NTCOx)

O tratamento à plasma oxidante (*etching*) foi feito sobre as amostras de NTCP crescidas sobre o substrato de silício com o intuito de criar defeitos nestes. Inicialmente, a pressão do reator foi fixada em 0,6 mbar e variou-se a potência e o tempo (Tabela 5.2). Em nenhuma destas amostras, houve alteração nem na morfologia da floresta (analisadas por MEV), nem no espectro Raman.

Devido à dificuldade de se estabilizar o plasma nesta pressão de trabalho, relativamente alta, a pressão foi reduzida para 0,46 mbar. A diminuição da pressão aumenta o livre caminho médio, aumentando a ionização dos átomos, logo possibilitando a criação de mais defeitos [375].

A Figura 6.6 ilustra a topografia das florestas pós-tratamento a plasma para as três amostras na pressão reduzida de trabalho. Quando a potência do plasma é de 125W (Figura 6.6a e b), não houve alteração morfológica, os nanotubos permaneceram iguais aos NTCP. Para um *etching* com plasma de 150W por 30min (Figura 6.6c e d), as pontas de pequenos grupos de nanotubos se aglomeram, de maneira relativamente homogênea, mas sem alterar a floresta como um todo. A 150W por 60min (Figura 6.6e e f), este efeito é ainda mais intenso, com pontas aglomeradas a partir de um grupo ainda maior de tubos. A Figura 6.6f mostra que houve ao mesmo tempo a segmentação de partes da floresta, alterando nesta amostra a morfologia da floresta como um todo.

Através da análise Raman, ficam mais claras as alterações provocadas pelo *etching*. Nas 3 amostras supracitadas, houve um aumento relativamente parecido do pico *D* (ver secção 4.13.1) em comparação a estas mesmas amostras sem tratamento. Mesmo para a amostra tratada a 125W (Figura 6.7a), houve um aumento considerável do pico *D* apesar de não apresentar alteração perceptível na sua imagem por MEV, ou seja, houve igualmente a introdução de defeitos nos nanotubos. Este aumento de *D*, depende também do *D* inicial, que pode variar de amostra para amostra.

Em compensação, na região do pico *G'*, a diferença de tratamento entre as amostras é mais evidenciável. Enquanto *G'* permanece similar nas amostras

tratadas a 125W e 150W por 30min, para a amostra tratada em 150W por 60min, o pico G' reduziu consideravelmente (Figura 6.7c), indicando uma amorfização de sua estrutura com a redução do ordenamento a longa distância.

A partir destes resultados, o tratamento a plasma em 0.46 mbar, 150W por 30min foi estabelecido como padrão, uma vez que foi possível criar uma quantidade razoável de defeitos sem o colapso da estrutura. As análises subsequentes têm NTCOx nestas condições como objeto de estudo.

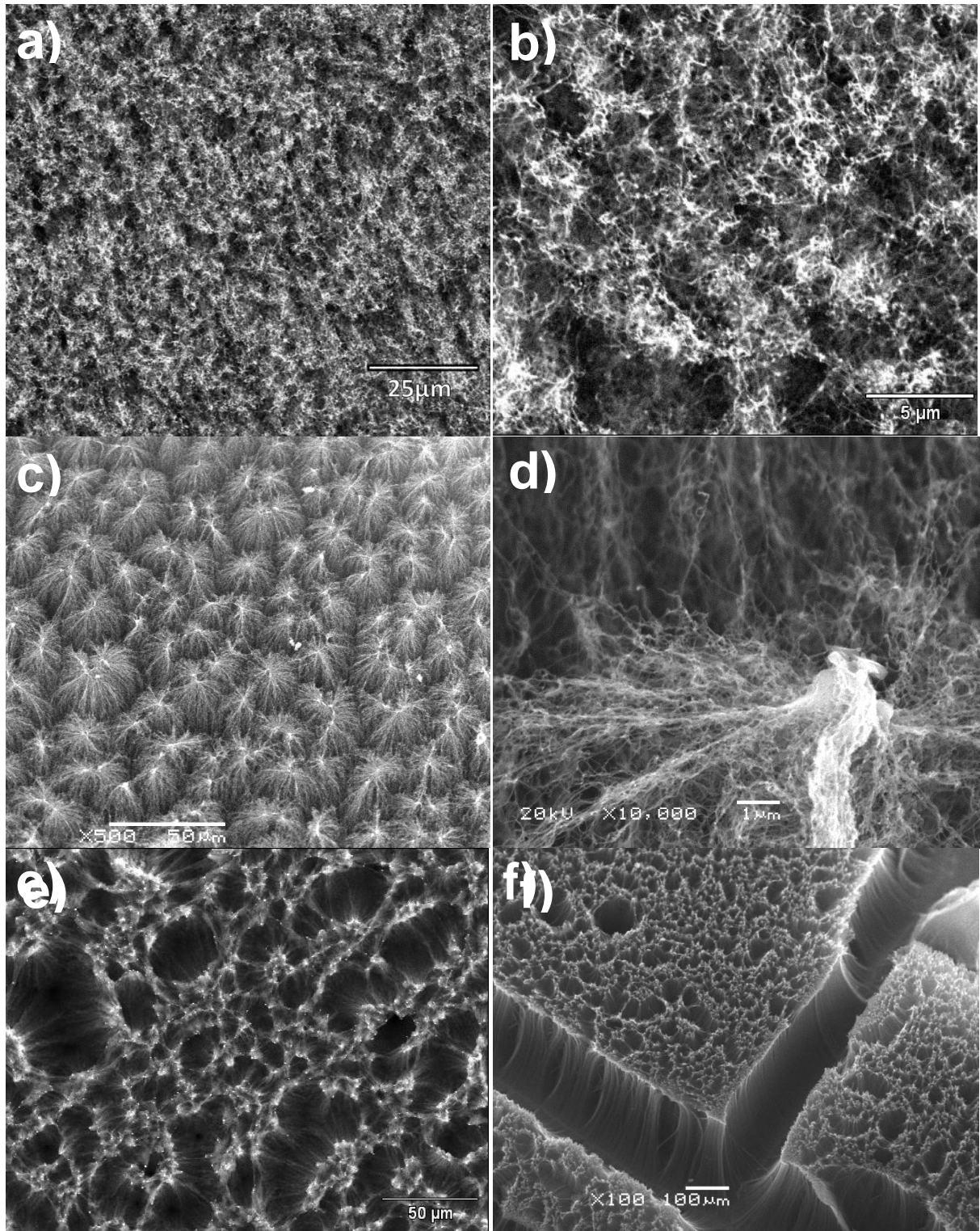


Figura 6.6 – Imagens por MEV dos NTCOx após *etching* por plasma sob 0,46 mbar e a) e b) 125W por 30min; c) e d) 150W por 30min; e) e f) 150w por 60min.

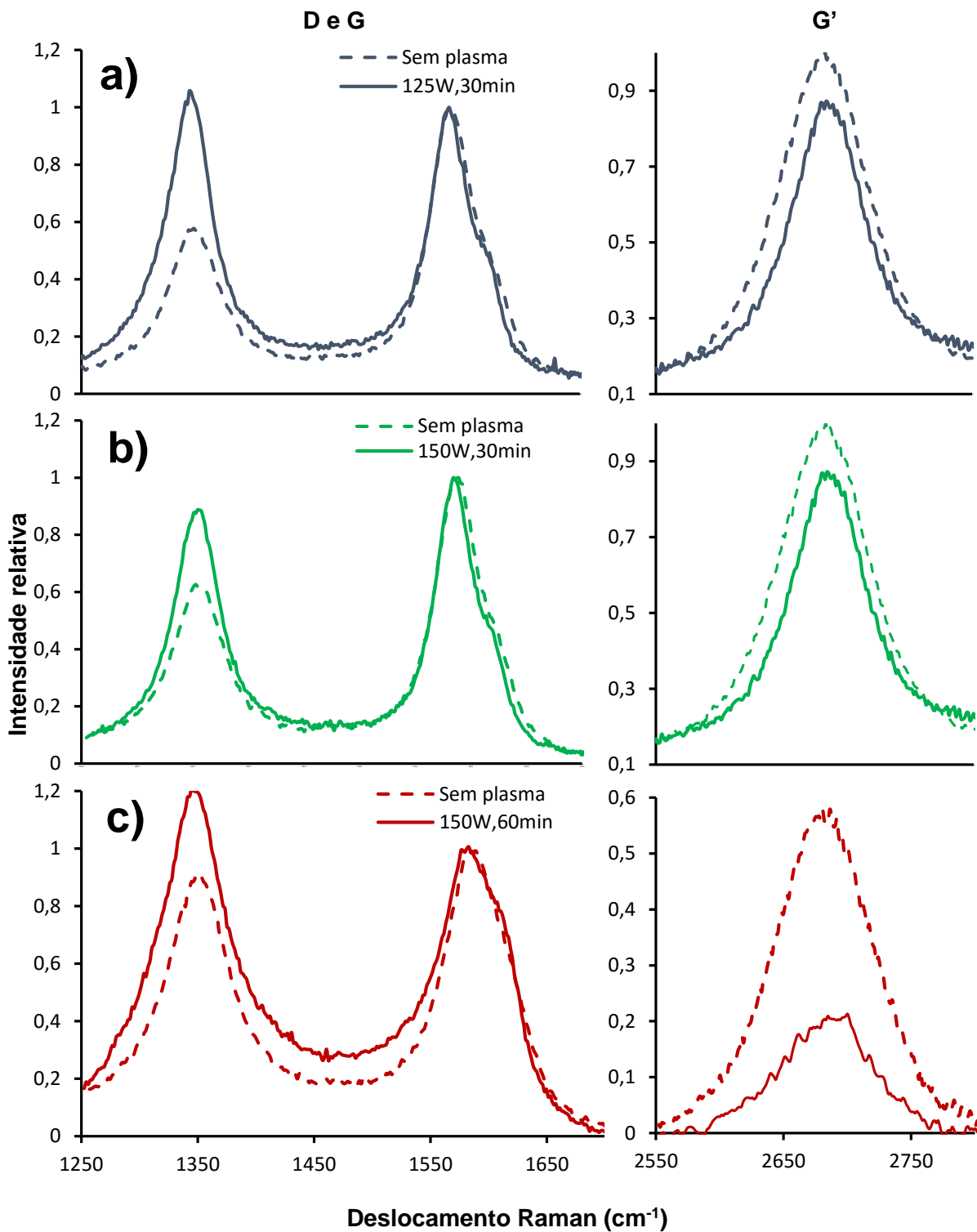


Figura 6.7 – Espectros Raman das amostras tratadas a plasma na pressão de 0,46 mbar sob **a)** 125W por 30min; **b)** 150W por 30min; **c)** 150W por 60min. À esquerda, tem-se a região dos picos *D* e *G*, enquanto à direita, a região do pico *G'*. Todos os espectros foram normalizados pelo pico *G*.

6.1.4 Avaliação das características químicas dos NTCs

Análise Raman é uma ótima ferramenta para uma avaliação direta das características dos nanotubos produzidos. Primeiramente, é importante ressaltar que nenhum espectro apresenta picos na região de RBM (ver 4.13.1), confirmando que todos os NTCs são de paredes múltiplas.

A Figura 6.8 ilustra as características dos 3 tipos de NTCs sintetizados neste trabalho, pela qual é possível avaliar e comparar a presença de defeitos nas suas estruturas. Como era de se esperar, os NTCP possuem menos defeitos, logo a razão I_D/I_G é inferior à dos outros nanotubos. Já NTCOx e NTCNx possuem I_D/I_G semelhantes, com um leve aumento para NTCOx, o que confere com a grande presença de defeitos nas duas amostras.

NTCNx possuem um pico D alto, mas também mais alargado, isso é devido a uma grande variedade de defeitos presentes na estrutura, como indicado pelo seu formato *bamboo-like*. Nos NTCNx, ocorre também uma redução acentuada do pico G' devido ao menor ordenamento a longo alcance. Isso se deve possivelmente à presença do átomo de N distribuído por toda a rede, em todas as camadas, o que faz com que a camada gráfica seja bem menos ordenada que nos outros NTCs. Os NTCOx por outro lado possuem defeitos mais superficiais que os NTCNx causados pelo plasma na superfície destes, mas não nas camadas mais internas, diferentemente dos NTCNx, onde os defeitos são gerados diretamente durante a síntese.

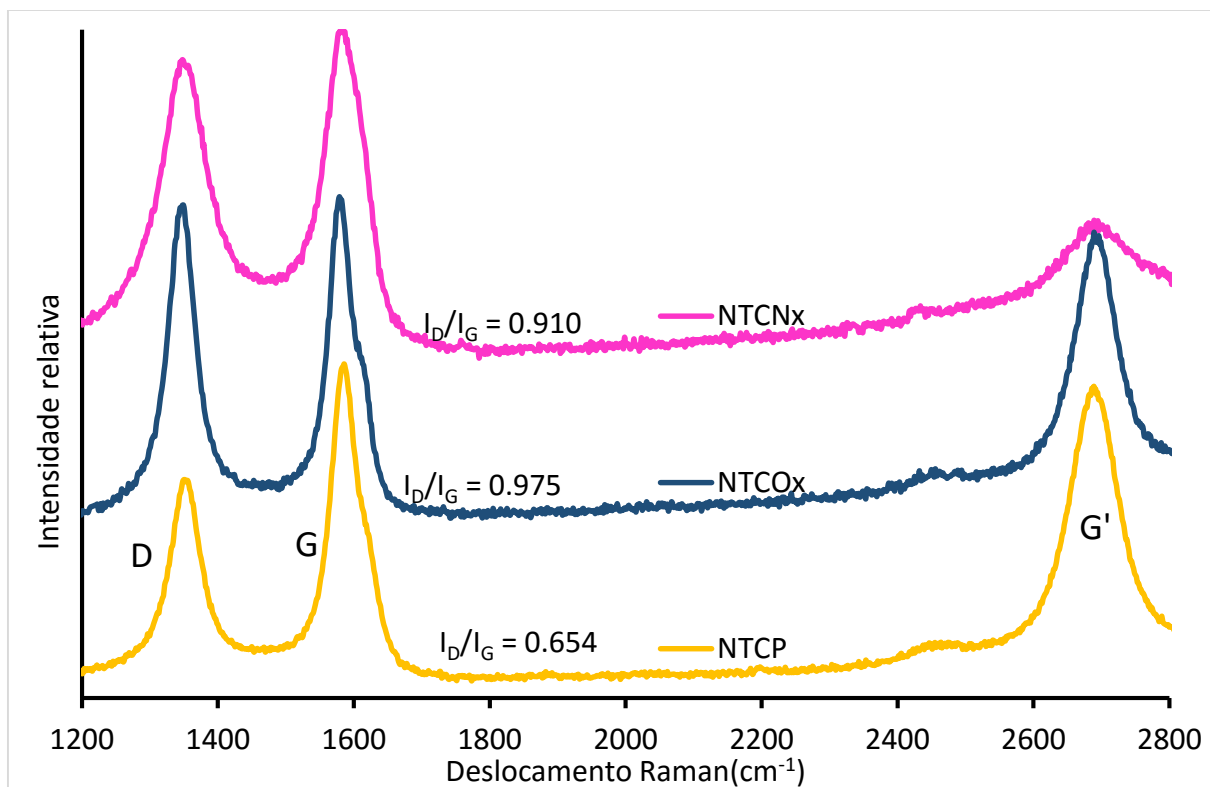


Figura 6.8 – Comparativo dos espectros Raman dos NTCx, NTCOx e NTCNx sintetizados. Todos os espectros foram normalizados pelo pico G.

A técnica de XPS foi utilizada na identificação química (qualitativa e quantitativa) de defeitos envolvendo heteroátomos (qualquer átomo que não seja carbono) presentes. Os únicos heteroátomos presentes foram nitrogênio e oxigênio.

O teor de heteroátomos (X), que pode ser definido pela razão atômica (N ou O)/(C+N+O), foi estimado pela área dos picos N, O e C 1s, levando em consideração suas intensidades relativas. Os valores estimados para as amostras estão contidos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Teor (em %atômico) de átomos nos três tipos de NTCs, identificados pela análise de XPS.

	NTCP	NTCNx	NTCOx
N		2,12	
O	2,15	1,05	13,18
C	97,85	96,82	86,82

Como pode ser visto na Tabela 6.1, o teor de heteroátomos nos NTCOx é muito superior do que nos NTCP ou NTCNx. Este comportamento repercute no pico C 1s de cada amostra (Figura 6.9a, b e c). Era esperado um pequeno deslocamento para maiores energias de ligação do pico C 1s dos NTCNx em relação ao NTCP, devido a componentes das ligações C-N e C-O, mas por causa da pequena quantidade total de heteroátomos (N+O), este deslocamento foi imperceptível.

Por outro lado, o pico C 1s da amostra de NTCOx mostra uma grande quantidade de componentes relativas a ligações C-X ao lado do pico principal C-C gráfico. Estas componentes foram decompostas em 4 bandas *PC1*, *PC2*, *PC3* e *PC4* (ver secção 4.13.2) com áreas de 40,5%, 30,4%, 18,5%, e 10,6%, respectivamente.

A presença de nitrogênio nos NTCNx é mais claramente vista na região N 1s. Esta banda pode ser facilmente decomposta em 4 picos, como discutido na secção 4.13.2, denominados *PN1*, *PN2*, *PN3* e *PN4* com percentagem de área de 19,2%, 39,0%, 36,9% e 4,9%, respectivamente. Em relação a outras amostras de NTCNx, existe certa aleatoriedade entre a razão das áreas destes picos, que é independente dos parâmetros de síntese, como espessura de ferro, H₂O ou fluxo de acetonitrila. Apesar disso, a quantidade de N substitucional nas amostras foi sempre parecido, em torno de 40%. Já N₂, NO_x e N tipo piridina variaram abruptamente. Porém, a quantidade de total permanece em torno de 2% de nitrogênio.

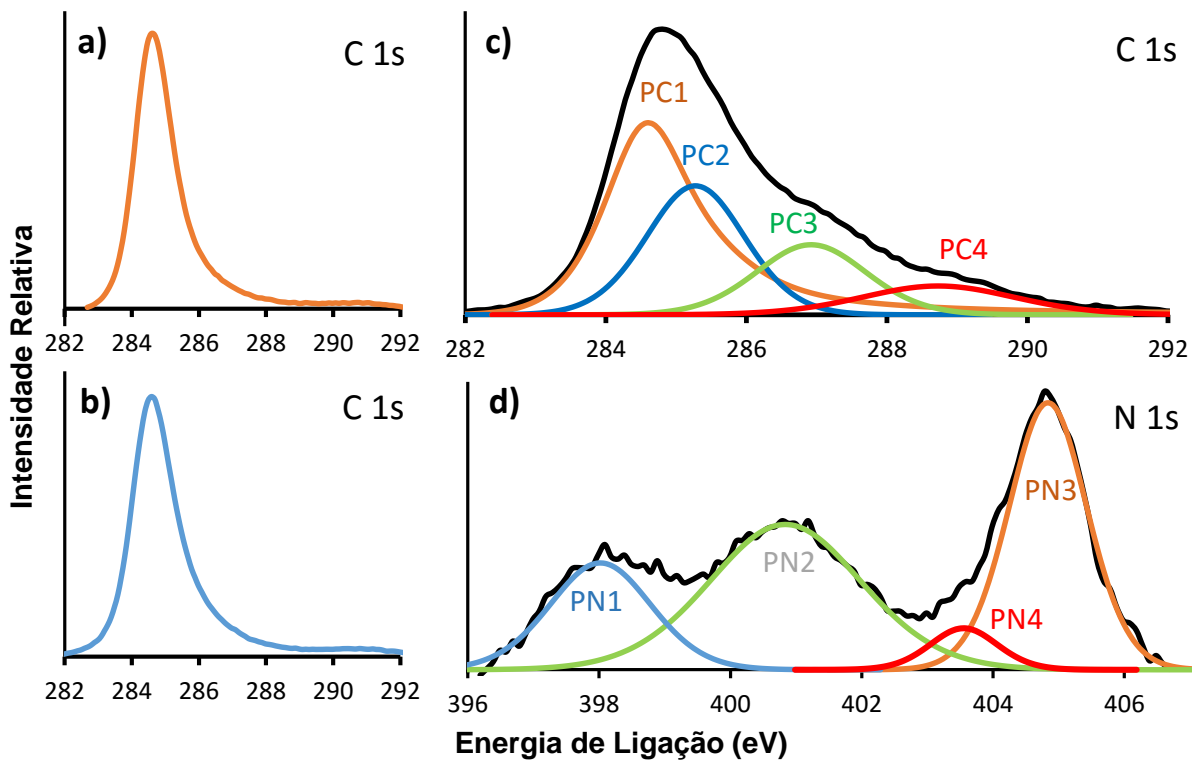


Figura 6.9 – Espectro *XPS* da região *C 1s* de **a)** NTCP; **b)** NTCNx e **c)** NTCOx. **d)** Espectro *XPS* da região *N 1s* do NTCNx.

Quando comparados ambos os métodos, Raman e *XPS*, nota-se que o Raman identifica uma quantidade similar de imperfeições na estrutura dos NTCNx e NTCOx, enquanto *XPS* quantifica uma presença muito maior de defeitos para os NTCOx. Isto é devido ao fato de que a análise por Raman ser muito sensível a vários tipos de distorções, como à presença de qualquer outro alótropo de carbono, à distribuição dos defeitos na rede, a qualquer tipo de má formação do plano gráfico (pentágonos, heptágonos, ligações tensionadas, etc.) e até mesmo ao diâmetro e número de paredes do tubo são indicados pelo Raman como “defeito”. Desta maneira, tem-se um grande aumento do pico *D*, condizente com o que é observado nas imagens por MET destes nanotubos, porém esta sensibilidade não repercute em um deslocamento do pico *C 1s*. *XPS* tem uma resposta muito mais direta a ligações átomo-átomo, o que pouco varia, por exemplo, entre um pentágono e um heptágono ou com o número de paredes.

6.2 DEPOSIÇÃO DE TiO₂ POR ALD

Inicialmente, foram realizadas deposições de TiO₂ por ALD nos NTCP e NTCNx com 50, 100 e 200 ciclos. A análise Raman foi utilizada primeiramente como uma forma rápida para identificar a presença do TiO₂ nestes NTCs através do pico mais intenso da fase anatase, uma vez que nenhum pico de rutila foi identificado. Para os NTCP, apenas com 200 ciclos foi possível identificar TiO₂ enquanto para NTCNx, o pico de TiO₂ foi visível com 200 e 100 ciclos (Figura 6.10). A partir disto, foi fixado em 200 ciclos nas deposições por ALD em todas as amostras subsequentes.

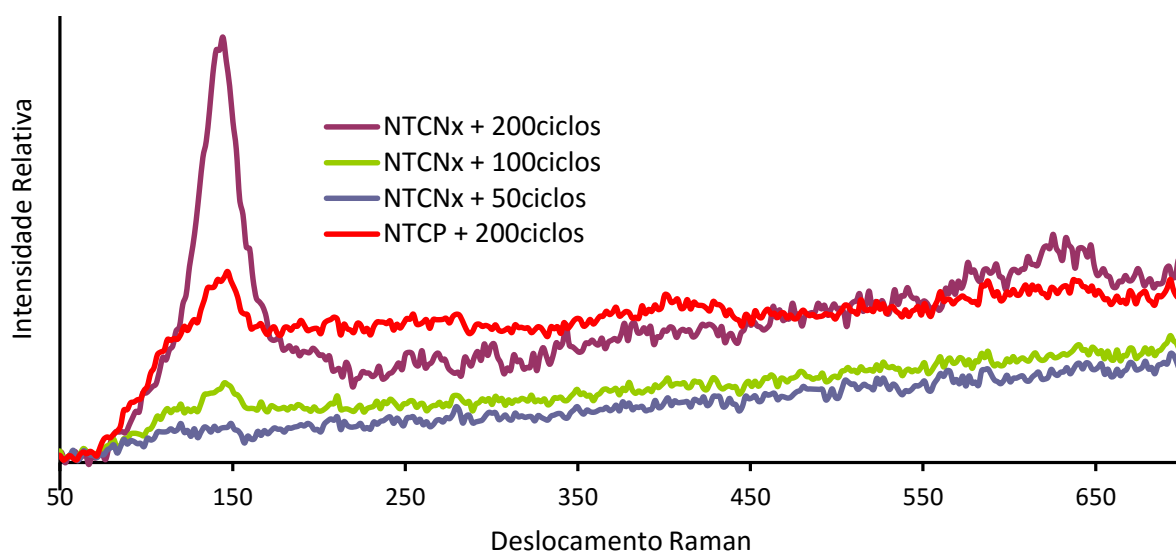


Figura 6.10 – Espectro Raman da região dos picos de TiO₂ depositado por ALD em NTCP (por 200 ciclos) e NTCN (200, 100 e 50 ciclos). Todas as análises foram realizadas com a mesma intensidade de laser e número de acumulações.

6.2.1 Análise morfológica dos compósitos NTC-TiO₂

A amostra de NTCP com TiO₂ depositado por ALD pode ser vista na Figura 6.11. NTCP-TiO₂ apresentou as menores partículas de TiO₂ dentre as 3 amostras, além de algum TiO₂ amorfo na superfície de alguns tubos. A deposição de TiO₂ é completamente irregular, pela visualização de várias imagens. Nota-se que existem nanotubos com praticamente nenhuma partícula visível, enquanto outros apresentam quantidades consideráveis (Figura 6.11a). Pela Figura 6.11b, pode-se

ver os planos cristalinos no centro da partícula, enquanto o seu entorno exibe uma interface disforme, possivelmente de TiO₂ amorfo.

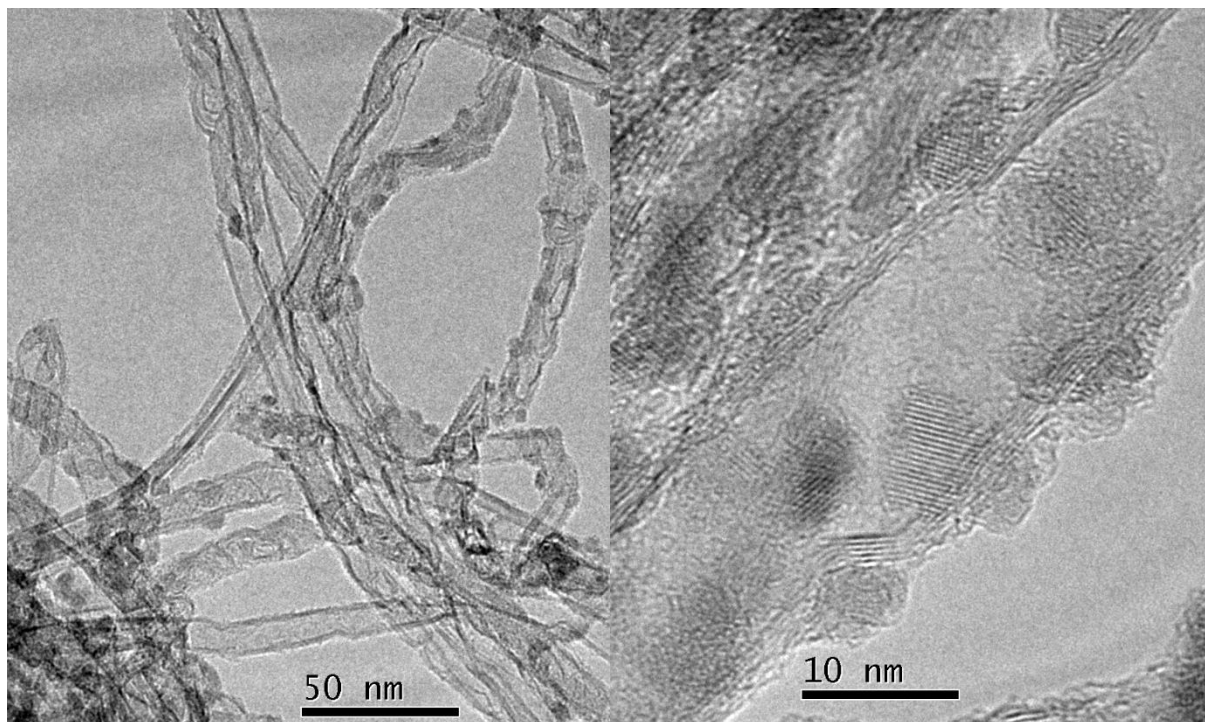


Figura 6.11 – Imagens por MET de NTCP com TiO₂ depositado por 200 ciclos de ALD.

Já os NTCNx com TiO₂ apresentam uma grande quantidade de partículas, de tamanho uniforme, e bem distribuídas ao longo de todos os tubos. Não é possível visualizar a mesma estrutura disforme no entorno destas partículas, nem nas paredes dos tubos. A imagem em alta resolução da Figura 6.12b destaca algumas destas partículas.

Não existem regiões específicas na superfície dos NTCNx (pontas ou “nós do bambu”, por exemplo) com uma maior ou menor densidade de partículas. A difração de elétrons (Figura 6.12d) e a imagem em campo escuro formada a partir da seleção de um destes *spots* (Figura 6.12e) ilustram bem esta afirmação. Os anéis de difração são compostos por uma grande quantidade de *spots* de difração, o que caracteriza uma grande quantidade de diferentes centros espalhadores, logo supõe-se várias partículas com diferentes orientações. Na imagem de campo escuro, os pontos luminosos aparecem em toda superfície do tubo, confirmando a boa distribuição de partículas.

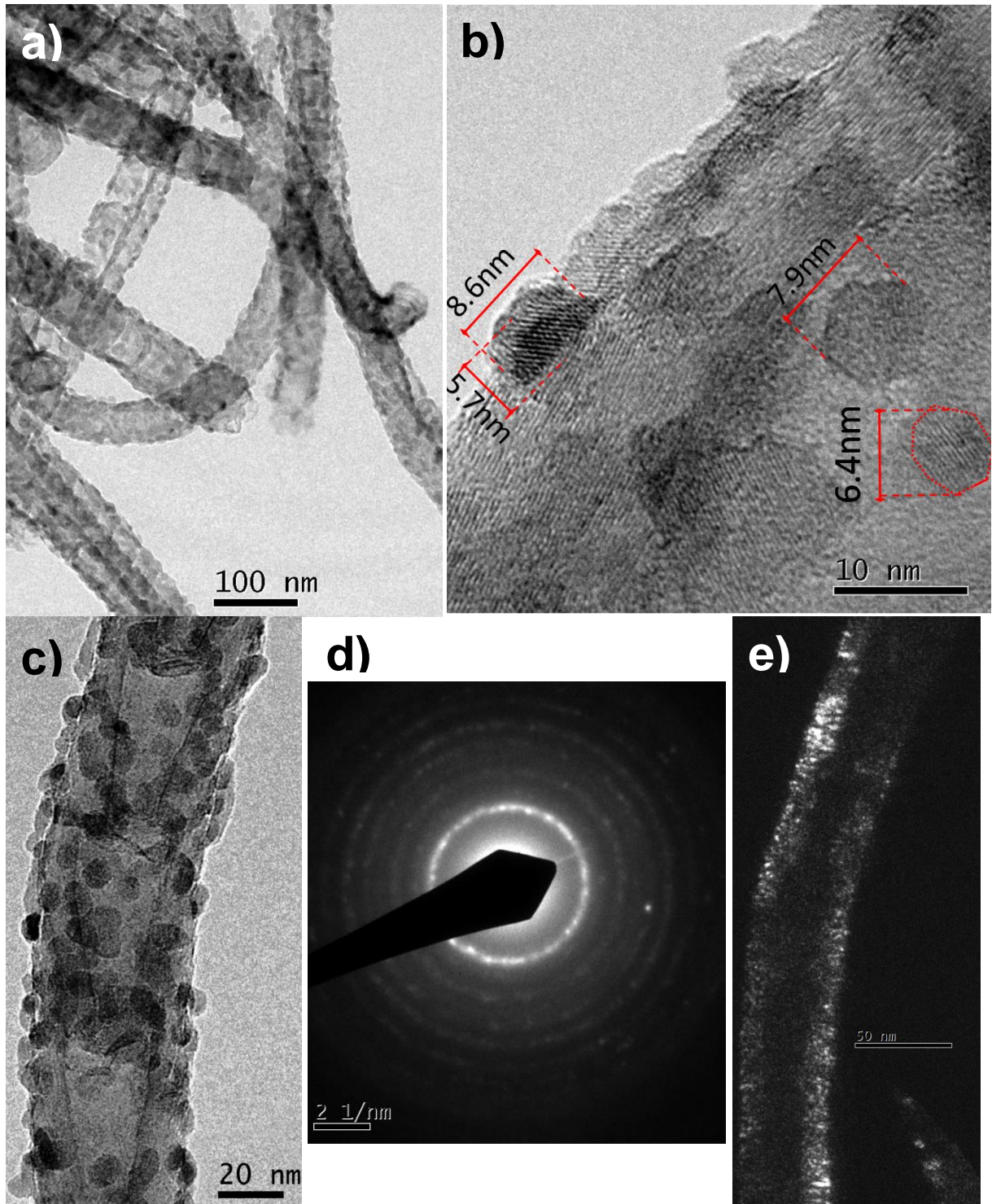


Figura 6.12 – Imagens por MET de NTCNx com TiO_2 depositado por 200 ciclos de ALD

A Figura 6.13 quantifica a distribuição em tamanho das partículas de TiO_2 nos NTCP e NTCNx. Como apresentado nas imagens da Figura 6.12, a distribuição é irregular para NTCP, tendo uma média de 6,2nm. Já para NTCNx, os diâmetros das partículas seguem uma distribuição mais gaussiana, com média de 7,7nm.

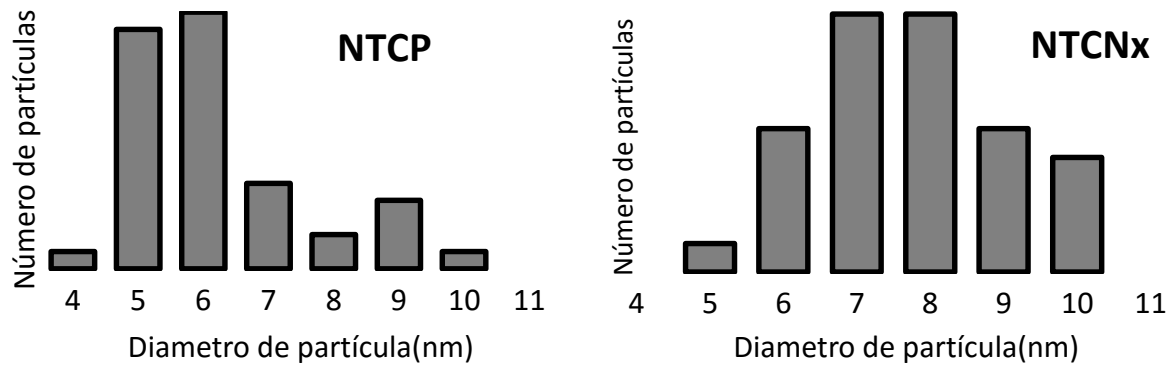


Figura 6.13 – Histogramas da distribuição de diâmetros das partículas de TiO_2 para NTCP (esquerda) e NTCNx (direita). Os diâmetros das partículas foram determinados a partir de uma série de imagens por MET. A área (A) de cada partícula foi medida e o diâmetro (D) calculado por ($A=\pi D^2/4$), aproximando a forma das partículas a um círculo. Os diâmetros médios $D \pm 0,5\text{nm}$ foram estipulados a partir de 42 partículas para NTCP e 33 partículas para NTCNx.

Os $\text{NTCO}_x\text{-TiO}_2$, por outro lado, apresentam uma morfologia diferente das amostras NTCP e NTCNx com TiO_2 . Não é mais possível identificar partículas isoladas na superfície dos tubos; estes estão agora cobertos por uma camada cristalina de TiO_2 formada por grãos (Figura 6.14a). Esses grãos são monocristais que se espalham por dezenas de nanômetros ao longo do eixo do tubo e em alguns lugares, cobrem o tubo de lado a lado, como observado na Figura 6.14b, indicando um possível recobrimento de toda a circunferência.

Este contraste entre NTCNx e NTCO_x é mais bem ilustrado pela imagem de campo escuro e pela difração de elétrons. Neste caso, os *spots* de difração são mais intensos e em menor quantidade, o que caracteriza a existência de estruturas (grãos) maiores de TiO_2 e uma menor variabilidade de orientações (Figura 6.14d). A Figura 6.14c é uma superposição de 4 imagens em campo escuro gerados a partir de 4 *spots* de difração, cada um ilustrado por uma cor. Pode-se ver grandes regiões de uma só cor irregularmente distribuída, enquanto outras regiões não apresentam cor nenhuma.

Da mesma forma que para os NTCNx-TiO_2 , todos os nanotubos estão cobertos por TiO_2 , independentemente de região.

Como não é possível identificar partículas nos NTCO_x , não foi possível quantificar os tamanhos de partículas em forma gráfica como na Figura 6.13.

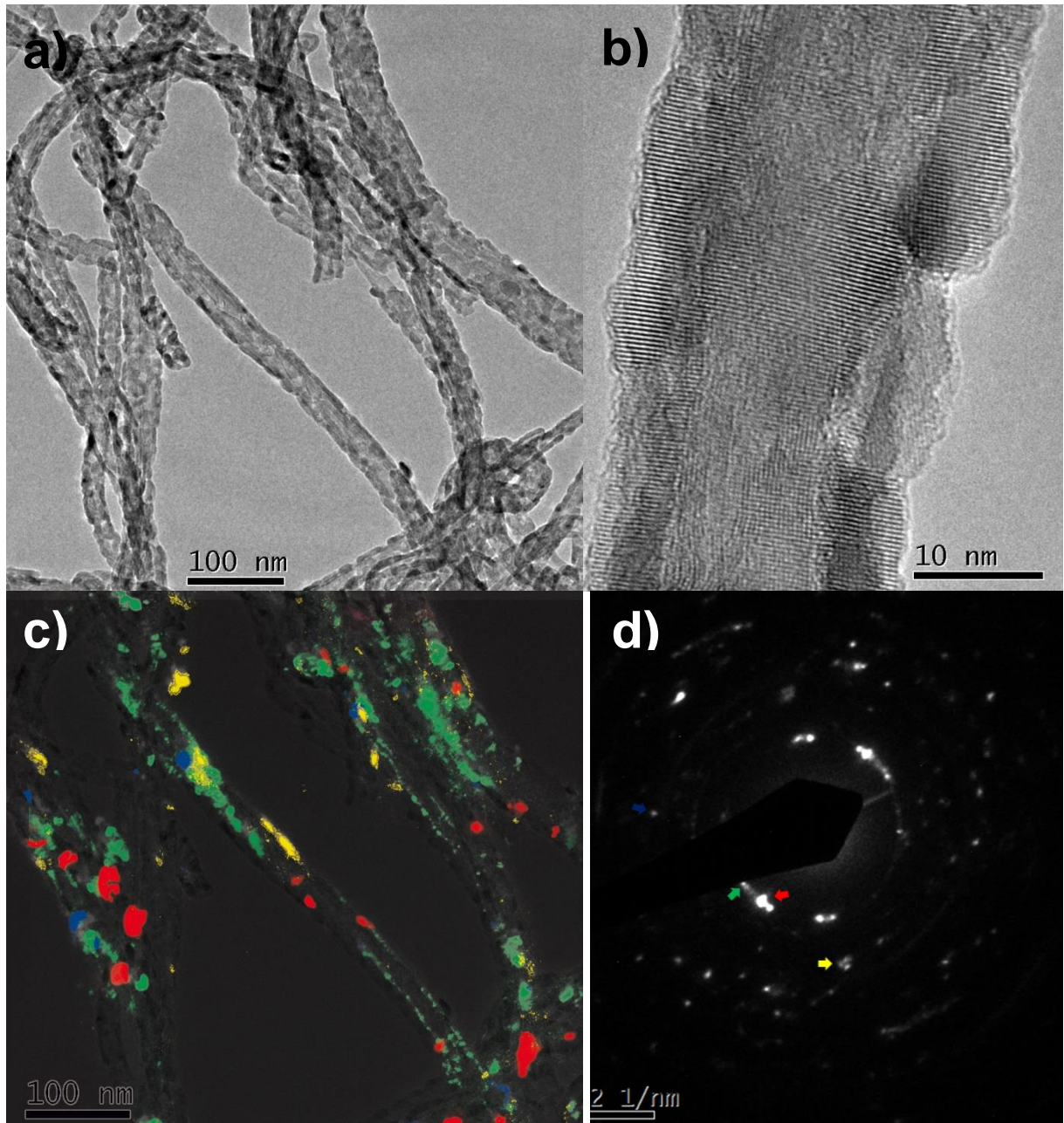


Figura 6.14 – Imagens por MET de NTCox com TiO_2 depositado por 200 ciclos de ALD. **c)** mostra a sobreposição de quatro imagens em *dark field* utilizando os *spots* identificados no padrão de difração da imagem **d)**.

Tanto na Figura 6.12d, quanto na Figura 6.14d, os planos de difração correspondentes aos *spots* confirmam que a fase do TiO_2 é anatase, em acordo com os resultados da análise por Raman.

6.2.2 Relação entre defeitos e deposição de TiO₂

Fica evidente, a partir das Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 que a deposição de TiO₂ através do processo de *ALD* é altamente dependente da distribuição de defeitos na parede dos nanotubos, mas mais precisamente, da presença de ligações carbono-heteroátomo.

Os relativamente baixos, mas uniformemente bem distribuídos centros de nucleação (C-N) das paredes dos NTCN_x, favorecem um modo de crescimento dito 3D, onde ilhas de TiO₂ crescem a cada ciclo. O mesmo tipo de crescimento ocorre nos NTCP, porém com uma pobre distribuição e baixa densidade de centros nucleadores. Os NTCO_x, por outro lado, tem alta densidade de centros nucleadores, possibilitando os precursores de *ALD* a reagir completamente com a parede do nanotubo, promovendo o modo de crescimento dito 2D, no qual uma monocamada cresce sobre os nanotubos a cada ciclo.

O espectro Raman encontra-se de acordo com o que foi visto nas imagens por MET. Este aumento na quantidade de TiO₂ para NTCO_x em relação à NTCN_x, que por sua vez é maior que para NTCP, se reflete na intensidade do pico mais intenso da anatase (ver secção 4.13.1). Seus respectivos valores de intensidade, normalizados pelo pico G dos NTCs ($I_{anatase}/I_G$), estão identificados na Figura 6.15. O TiO₂ contido nas amostras de NTCP só pode ser medido com maior intensidade de laser e número de acumulações.

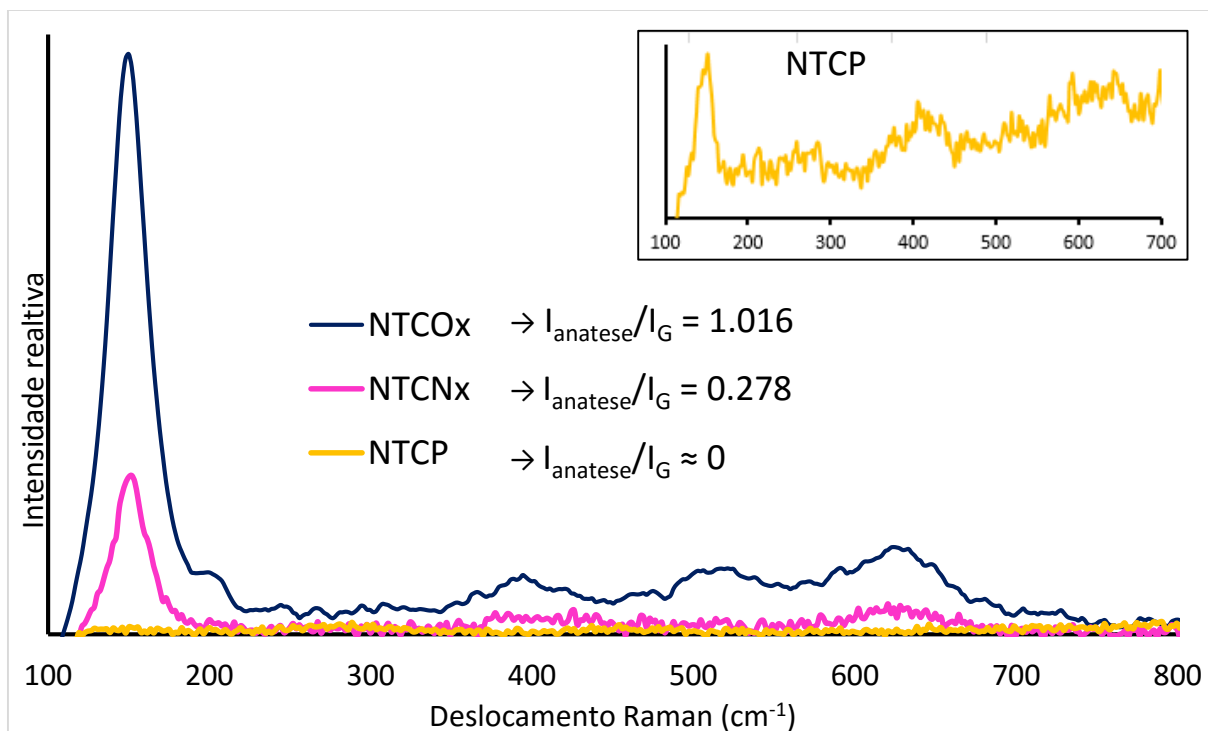


Figura 6.15 – Espectro Raman da região do TiO_2 para NTCP, NTCNx e NTCOx. Os espectros foram normalizados pelo pico G dos respectivos NTCs. Inserido no canto superior direito, tem-se a amostra NTCP- TiO_2 não normalizada.

Através da análise térmica (ATG), foi possível quantificar mais precisamente o TiO_2 presente nas amostras. Devido à baixa densidade dos nanotubos produzidos sob forma de florestas (~96% é espaço vazio, secção 4.6.2.2), a massa total analisada foi relativamente baixa, o que resulta em um determinado erro nas curvas da análise. Para isto, o cálculo da massa (em %) de TiO_2 (% TiO_2) foi feita medindo separadamente a quantidade total inicial (~1mg) e a massa residual dentro do cadinho ao fim da análise. Essa massa residual pode ser considerada 100% TiO_2 , uma vez que a ATG dos NTCs puros não deixou nenhum resíduo no cadinho, o que está de acordo com a secção 6.1, onde nenhum catalisador foi identificado nas imagens.

Os valores de % TiO_2 das amostras de NTCP e NTCNx medidos por ATG se encontram na Tabela 6.2. Devido a uma falha no equipamento de plasma não foi possível realizar este experimento para os NTCOx. Porém, algumas aproximações puderam ser feitas a partir de características geométricas dos NTCOx- TiO_2 , medidas de densidade da floresta e da análise Raman.

Tabela 6.2 – Fração mássica (em %) de cada tipo NTC com TiO₂ (*valor estimado).

	NTCP	NTCNx	NTCOx
%TiO₂	8%	47%	~80*%
%NTCs	92%	53%	~20*%

Estes resultados mostram a importância da criação de defeitos para deposição de TiO₂ por *ALD*. O aumento do teor de TiO₂ para as 3 amostras acima, acompanha a quantidade de defeitos evidenciados por *XPS*, diferentemente do método Raman, no qual NTCNx e NTCOx possuem “quantidade de defeitos” similares. Isto mostra que a deposição por *ALD* em NTCs está ligada intimamente a ligações quebradas na superfície dos tubos, mais especificamente nas ligações C-X. Como dito anteriormente, os defeitos identificados por Raman decorrem de inúmeras fontes, deformações estruturais ou número de camadas e inclusive elementos dopantes nas paredes internas dos NTCs, os quais não contribuem como centros de nucleação.

Isto pode ser visualmente identificado na Figura 6.16, em uma imagem de NTCP com TiO₂. Nota-se que o nanotubo na parte superior apresenta uma série de deformações estruturais com sua parede gráfica completamente distorcida, enquanto o nanotubo na parte inferior é quase livre de defeitos, com poucas paredes, bem definidas e planas. Mesmo assim, nenhum destes apresenta partículas de TiO₂, apenas algum TiO₂ amorfo. Isto se deve ao fato de, provavelmente, nenhum dos tubos possuírem ligações quebradas C-X na parede externa.

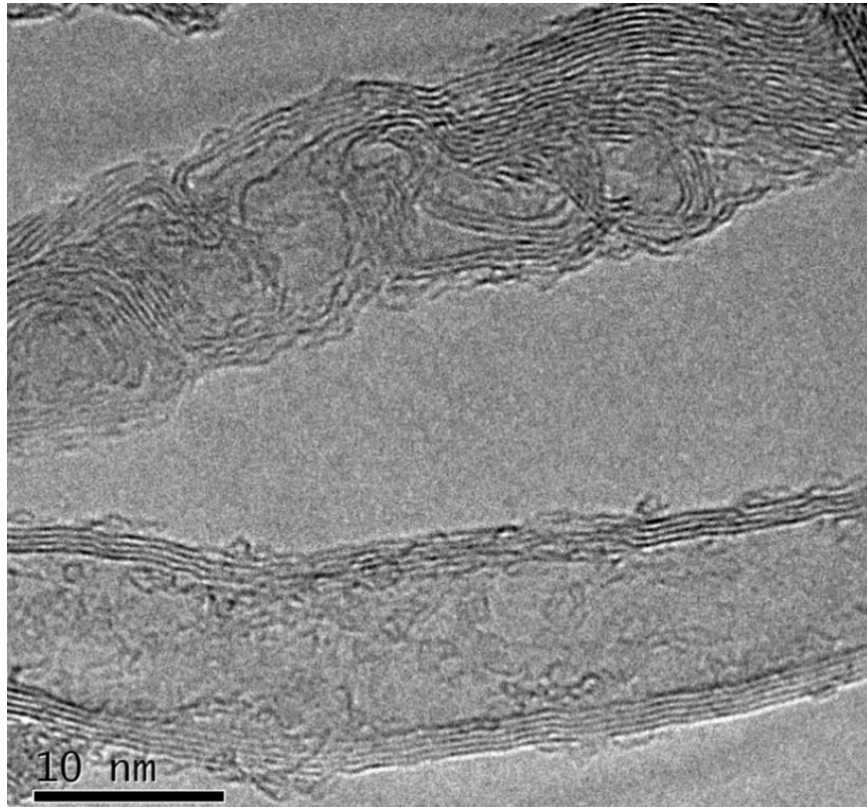


Figura 6.16 – Imagem por MET de dois NTCP nos quais foi depositado TiO₂

6.3 ESTRUTURAS 3D DE NTCs

Como descrito na secção 5.2.4, a confecção das estruturas 3D envolve um tratamento térmico com vapor d'água para remoção dos NTCs do substrato de silício, transferência contra o filme polimérico quente na superfície do cobre e carbonização da estrutura cobre/PMMA/NTCs.

A temperatura e o tempo de TT com H₂O para NTCP e NTCN foram estabelecidos a partir de inúmeros testes, até que fosse possível oxidar o catalisador na interface NTC/Si sem oxidar os NTCs. Após os tratamentos térmicos, as amostras não mostraram nenhuma variação quando analisadas por Raman.

Foi necessária uma temperatura mais baixa, e um conseqüente período de TT mais longo para os NTCNx em relação aos NTCP, pois estes são termicamente menos estáveis e apresentavam decomposição em temperaturas superiores a 725°C nas condições deste TT.

Mesmo uma vez definidos estes parâmetros, a efetividade do tratamento térmico em descolar os NTCs do *wafer* varia de amostra para amostra. Em alguns

casos, a floresta inteira se despreendeu do *wafer* de silício e se deslocou para outra região do porta-amostra. Em outros casos, quando pressionado contra o PMMA, houve transferência apenas parcial dos NTC-VAs (ver secção 5.2.4.2). Este leve pressionamento teve que ser bem controlado, pois um mal contato entre NTCs e PMMA líquido também resulta em uma transferência incompleta. Já um excesso de pressão acarreta em esmagamento da floresta.

Na etapa de carbonização, tentou-se reproduzir a bibliografia na qual consta a formação de grafeno a partir de filmes poliméricos sobre cobre por tratamento térmico destes [75, 76, 78]. A temperatura foi fixada em 950°C, pois acima desta a evaporação de cobre tornou-se acentuada. Mesmo em condições muito próximas a estas referências (rampa de aquecimento menor: 100C/min contra colocar diretamente na temperatura máxima), não foi possível formar grafeno. O que foi observado foram pontos com grande quantidade de carbono amorfo ou grafite bem danificado, enquanto no resto da superfície existe apenas cobre exposto (Figura 6.17).

Com o uso de filmes mais espessos de PMMA, a quantidade de pontos aumenta, enquanto nas regiões vazias começa a formar uma fina camada de carbono amorfo ou levemente grafetizado (presença de pico *G'*).

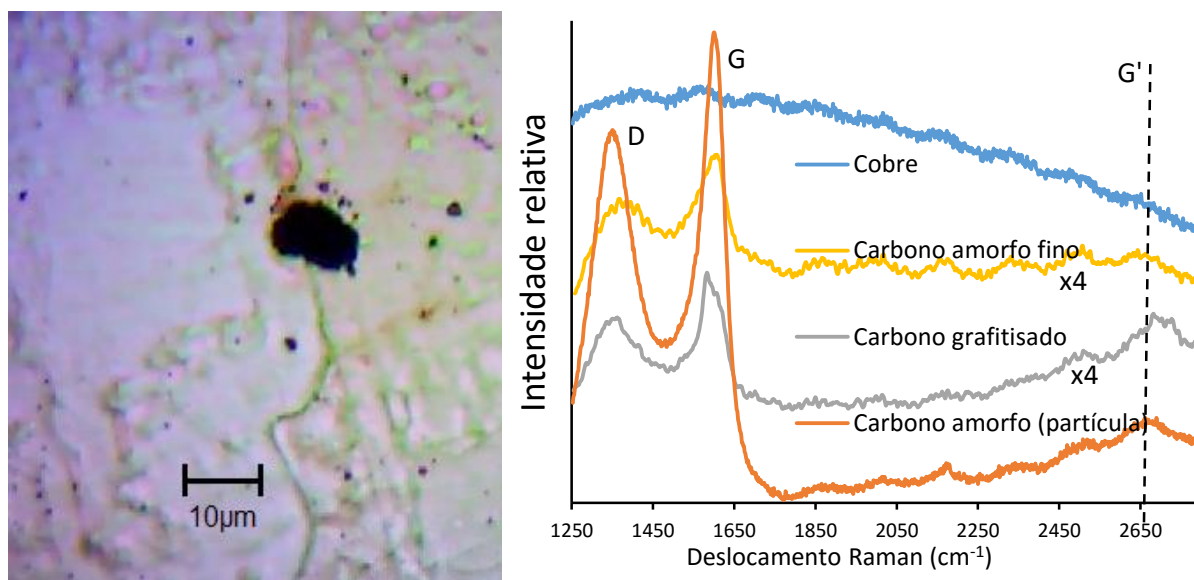


Figura 6.17 – Imagem (esquerda) da superfície do cobre pós grafitização. Espectros Raman (direita) das formas de carbono encontradas.

Nas amostras carbonizadas de cobre/PMMA contendo NTCs, o acesso a esta interface NTC/cobre é muito restrita. É impossível separá-la do resto da estrutura para uma análise mais efetiva. Foram feitas medidas por Raman desta região após a remoção mecânica dos NTCs (leve raspagem) e limpeza do substrato com ultrassom em acetona. O que é visto é uma área de carbono altamente grafizado (G' intenso) e com pico D reduzido, mesmo após este agressivo processo de limpeza. Mesmo assim, é impossível determinar se estes resultados provêm do PMMA carbonizado, de NTCs remanescentes, ou, mais provavelmente, de uma combinação dos dois termos.

A Figura 6.18 apresenta o espectro Raman característico de algumas destas áreas. Pode se ver que na região 4, o espectro é muito similar ao dos NTCs, enquanto na região 1 é característico ao do carbono amorfo (sem G') e com D baixo, além de vários intermediários (2 e 3) que apresentam G' maior ou menor. Nota-se que a proporção entre G , D e G' muda de região para região, o que indica uma mistura entre NTC e carbono grafítico, e não apenas NTCs com maior ou menor intensidade. É importante salientar que, abaixo da floresta, em todas as regiões mesmo após limpeza, sempre foi identificado algum tipo de carbono (não apenas cobre).

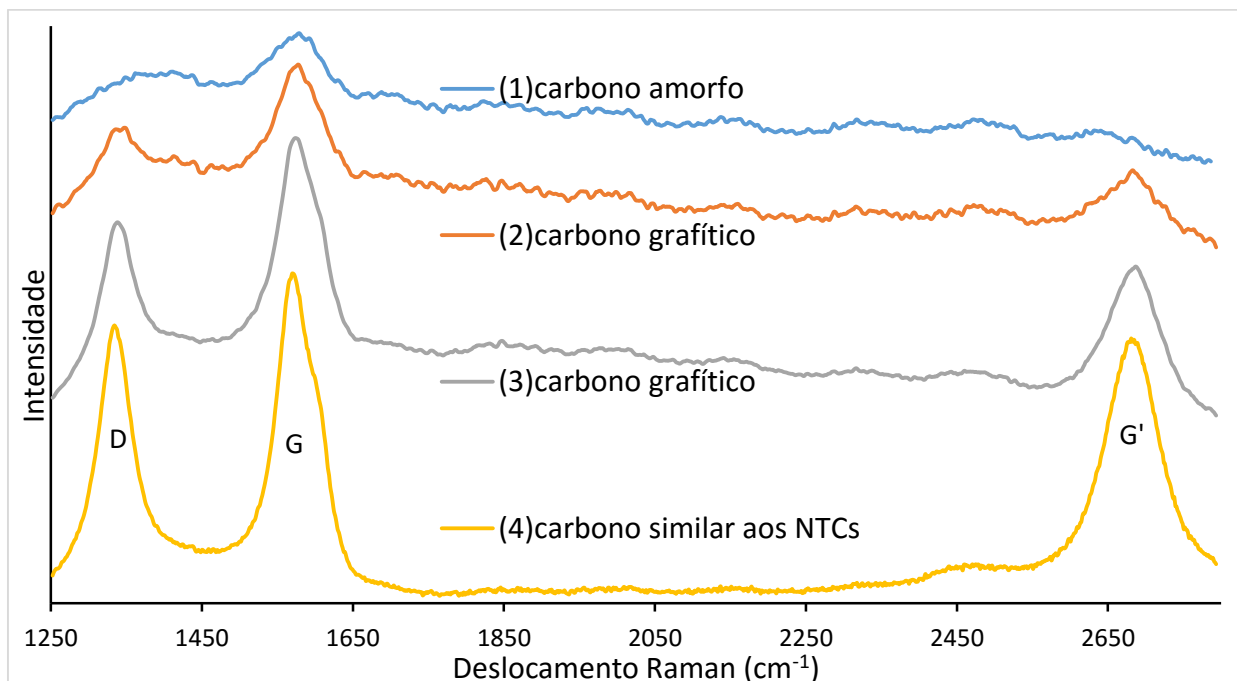


Figura 6.18 – Espectros Raman representativos das diferentes regiões na superfície do cobre após a remoção dos NTCs.

Através de testes mais empíricos, pode-se constatar uma boa aderência entre os NTCs e esta camada gráfica (CG) na base da floresta. Com a aplicação de um jato de ar comprimido sobre as mesmas, algumas partes se desprendem enquanto outras permaneceram fixas no cobre. Em meio aquoso, em todos os casos, a floresta permaneceu fixa à base. Em acetona, algumas regiões se desprendem, enquanto outras permanecem fixas. Com a aplicação do banho em ultrassom, foram vistos blocos inteiro que se desprendem do cobre, mas permanecem juntos flutuando na acetona por tempo indeterminado, o que não acontece a partir de uma floresta removida diretamente do silício.

Estes testes mostram que existe uma interação entre os nanotubos da floresta promovendo uma aderência à base, mesmo que apenas em algumas regiões. Esta variação de regiões na mesma amostra pode estar ligada a um maior ou menor contato entre a floresta e o PMMA durante a etapa de transferência.

Para tentar caracterizar mais claramente a interface NTC-VA/cobre foi feita análise por EDS da secção transversal desta região (ver secção 5.3.1.1). Como pode ser visto na Figura 6.19, existe certo gradiente de carbono (em vermelho) abaixo da floresta de NTCs, na superfície do cobre (em verde).

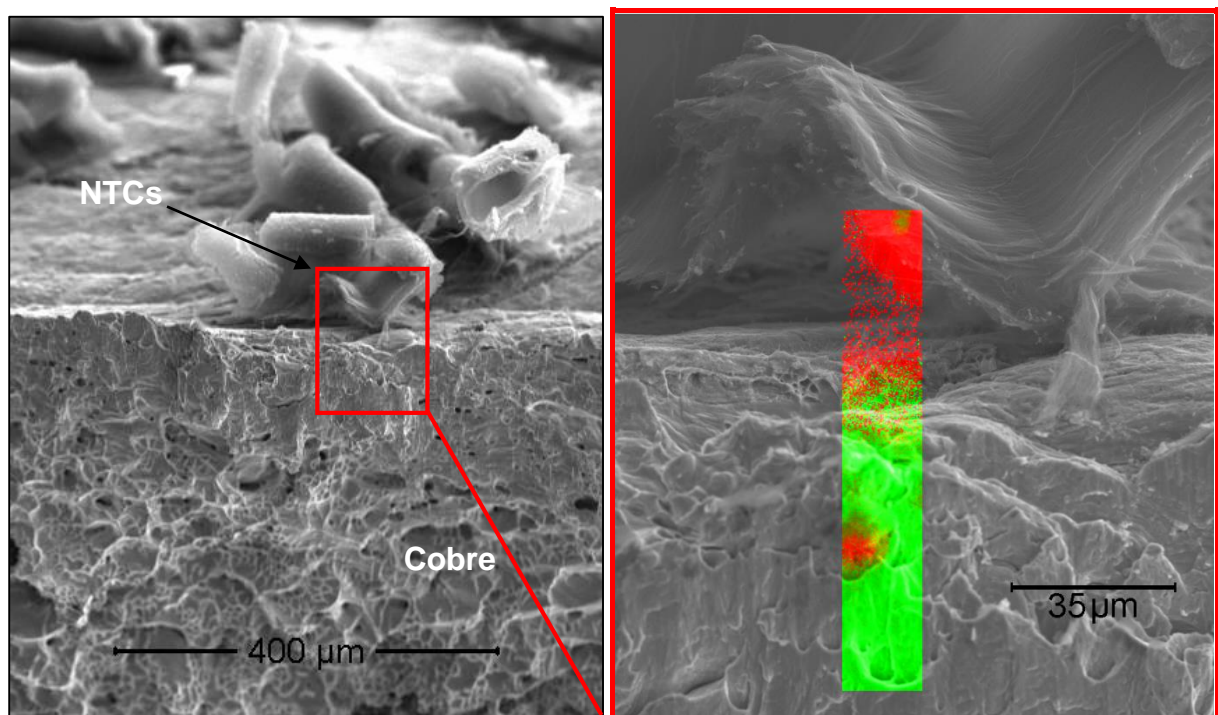


Figura 6.19 – Imagem por MEV da interface NTC/cobre. À direita, tem-se o gradiente de carbono (vermelho) e cobre (verde) medido por EDS.

Outro método mais conclusivo de análise foi o desprendimento da estrutura NTC-CG e análise da base desta (superfície que estava em contato com o substrato) por MEV de alta resolução (MEV-FEG) apresentada na Figura 6.20. Observa-se que existe uma CG que une a base de pelo menos algum destes NTCs.

As imagens da Figura 6.21 ilustram a estrutura final, com tanto os NTCP (Figura 6.21a,c,e) como os NTCNx (Figura 6.21b,d,f) sobre os substratos de cobre. Na Figura 6.21c, os NTCP parecem “puxados” para cima, isto acontece em uma transferência parcial dos NTCs para o PMMA, onde os NTCP não estavam tão bem descolados do substrato de silício, logo houve uma maior força puxando os NTCP deste substrato. A formação das estruturas 3D NTC-CG mostrou-se independente do uso de NTCP ou NTCNx.

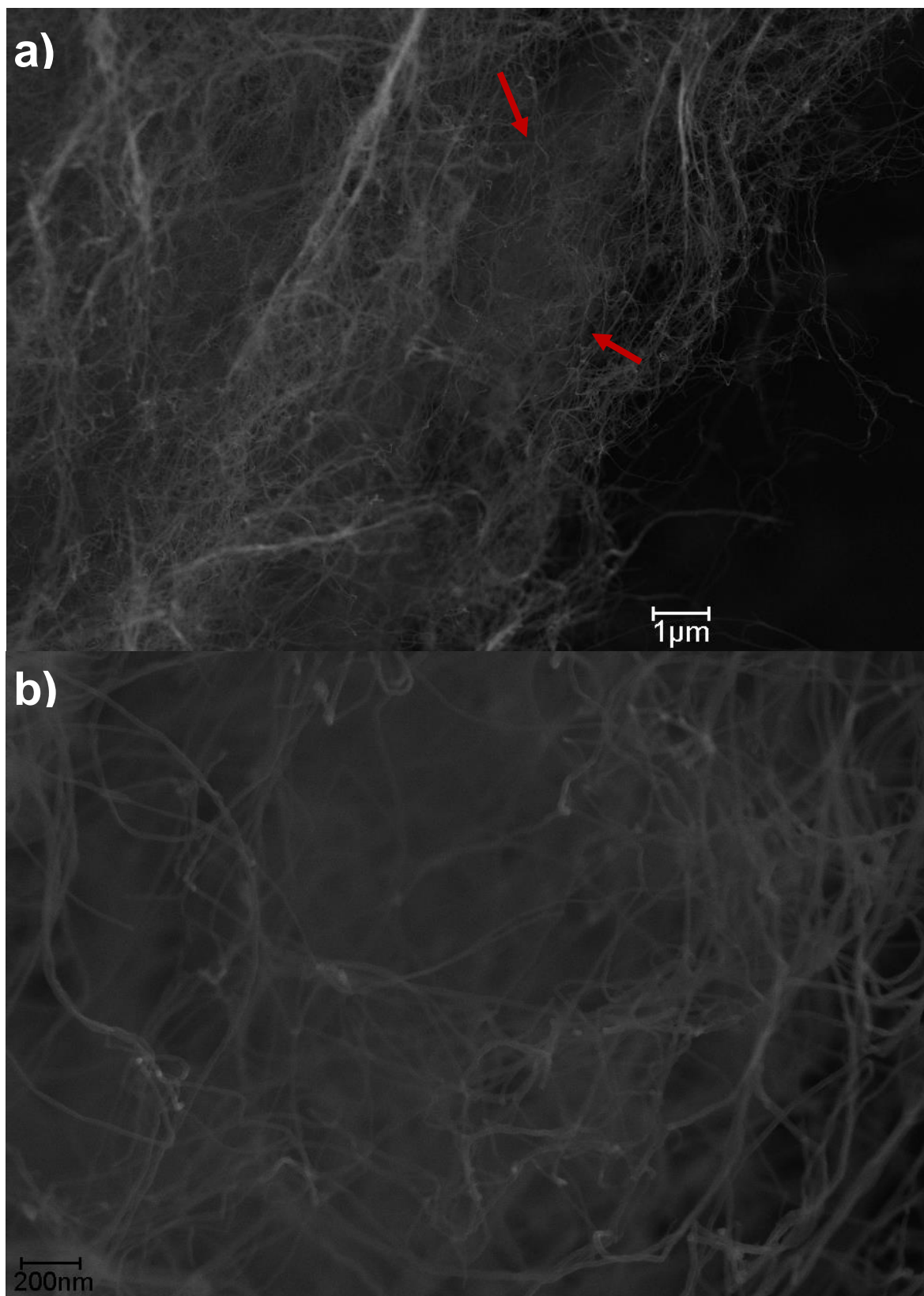


Figura 6.20 – Imagens por MEV-FEG da camada gráfica abaixo das florestas de NTCs. Em **a)** as regiões estão destacadas por setas; em **b)** tem-se a região acima magnificada no centro da micrografia.

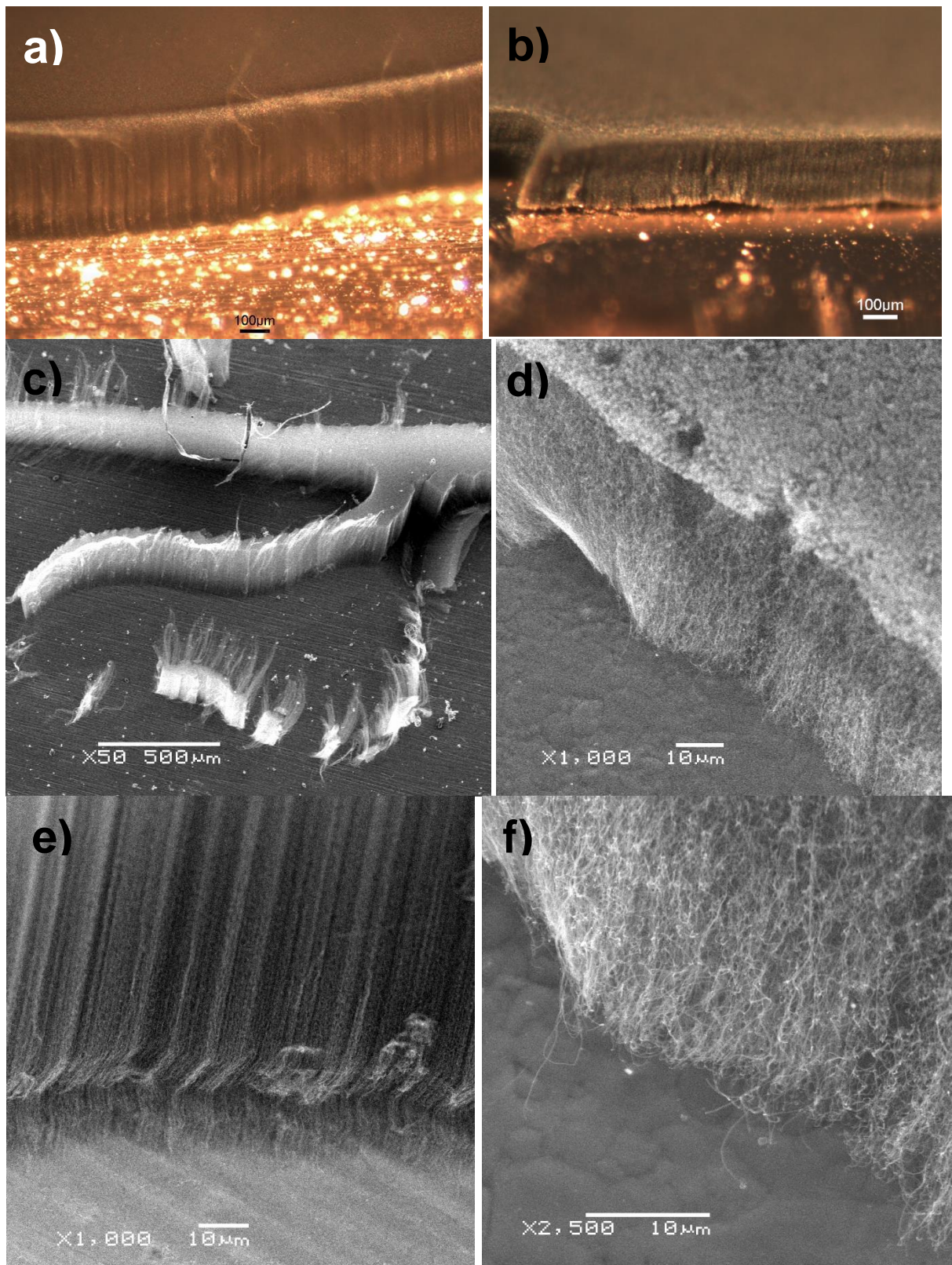


Figura 6.21 – Imagens das estruturas NTCPC-CG e NTCNx-CG sobre cobre; **a)** e **b)** por microscopia óptica; **c)** e **d)** por MEV da lateral das florestas e; **e)** e **f)** MEV na “raiz” da estrutura (interface NTC/cobre).

6.4 APLICAÇÕES

Neste item, foram averiguadas as propriedades fotocatalíticas, capacitivas e de emissão de campo em 4 variações das estruturas NTC-CG sobre cobre: NTCP, NTCP-TiO₂, NTCNx e NTCNx-TiO₂.

6.4.1 Fotocatálise

As propriedades fotocatalíticas das amostras foram medidas pela decomposição de azul de metileno, maiores detalhes se encontram na secção 5.3.4.

Basicamente, todas amostras de NTCP ou NTCNx com TiO₂ mostram resultados similares, muito parecidos com a amostra sem TiO₂. Isso indica que a atividade fotocatalítica destas amostras em solução é nula ou quase nula. Estes comportamentos estão expostos na Figura 6.22. A leve variação de adsorção entre amostras (durante o período escuro) é relativa à variação de massa entre amostras.

Talvez a única atividade catalítica aconteça nos primeiros 15min sob exposição de luz. A amostra contendo apenas NTCP não apresenta a variação levemente mais intensa no início da exposição à luz, como as outras amostras. Porém, a partir deste período todas as amostras se igualam. Inclusive a amostra iluminada por UV não apresentou variação quanto ao efeito fotocatalítico.

Para identificar se a fotocatálise era inibida devido à hidrofobicidade dos NTCs, foi realizado um ensaio com uma solução de mesma concentração de corante, mas em meio contendo 90% álcool. A adsorção ocorreu de mesma maneira durante o período escuro, porém com a exposição da luz houve um aumento aparente da concentração de corante. Isto é devido à evaporação do solvente neste período. Neste experimento, a fotocatálise também pode estar sendo inibida pela baixa concentração de água, necessária para que o efeito fotocatalítico ocorra [376].

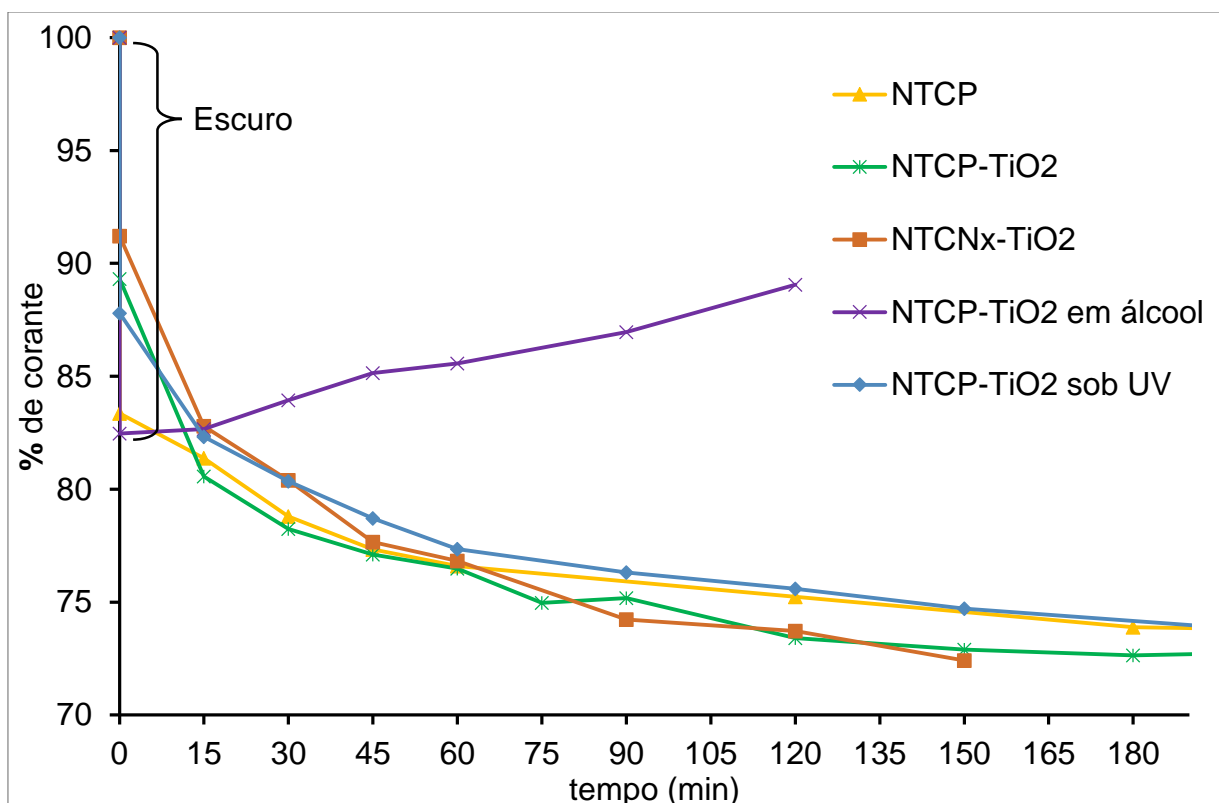


Figura 6.22 – Atividade fotocatalítica dos NTCs sintetizados em função da degradação de azul de metileno e do do tempo.

Como forma de comparação, foi realizado um experimento com a mesma amostra NTCP-TiO₂, agora dispersa em solução. Esta foi removida do substrato de cobre no ultrassom diretamente dentro da solução contendo o corante e então realizado o ensaio nas mesmas condições padrão (Figura 6.23).

Fica evidente que a foto catálise ocorreu com os nanotubos em solução. Após 1h a concentração de corante decai a 10% e continua lentamente degradando. A adsorção também foi aumentada, de 89% para 44%, considerando que as amostras contêm exatamente a mesma massa.

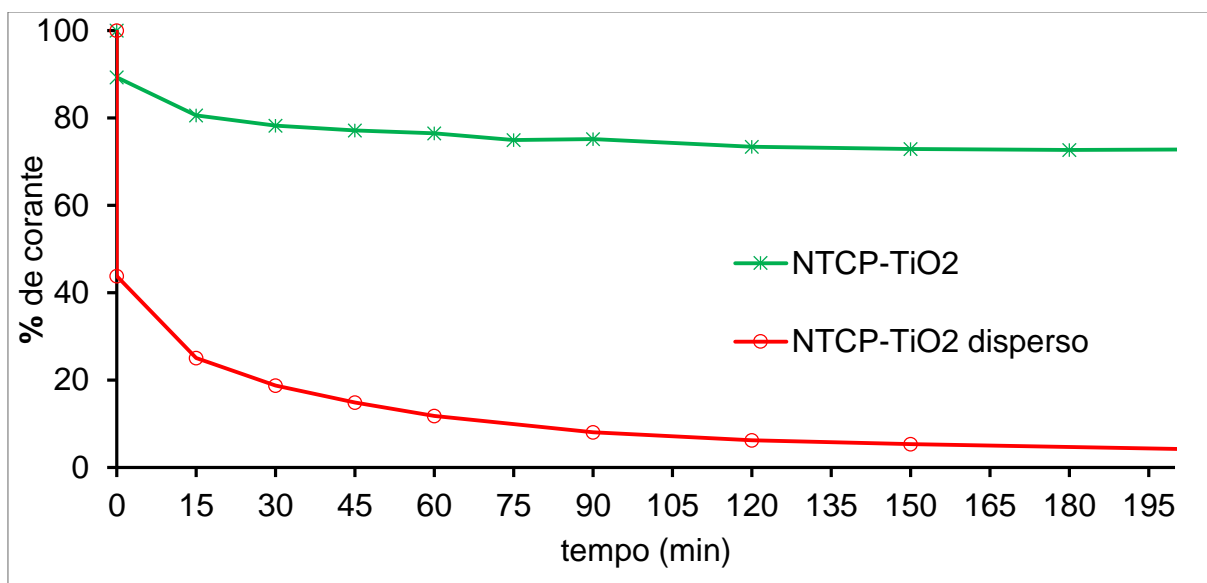


Figura 6.23 – Atividade fotocatalítica dos NTCs dispersos em solução sintetizados em função da degradação de azul de metileno e do do tempo.

Assim, pode-se observar que os NTCs no formato de floresta, presos a uma superfície, não são capazes de efetivamente promover a degradação do corante. Imagina-se que exista uma grande dificuldade da solução de corante circular por dentro dos NTC-VAs. Inicialmente, o corante difunde para dentro da floresta alcançando certo nível de adsorção, mas após isto, as moléculas que se encontram dentro da floresta tem dificuldade em sair, tornando o acesso de novas moléculas de corante um processo controlado por difusão.

Outros autores já relataram as dificuldades, ou a baixa eficiência, de realizar processos fotocatalíticos em meio aquoso com fotocatalisadores ancorados em um substrato [273-276].

6.4.2 Supercapacitância

A Figura 6.24 apresenta os voltamogramas cíclicos correspondentes às amostras com comportamento intermediário de NTCP, NTCNx, NTCP-TiO₂ e NTCNx-TiO₂, para as velocidades de varredura de 800 mV.s⁻¹ (Figura 6.24a) e 200 mV.s⁻¹ (Figura 6.24b).

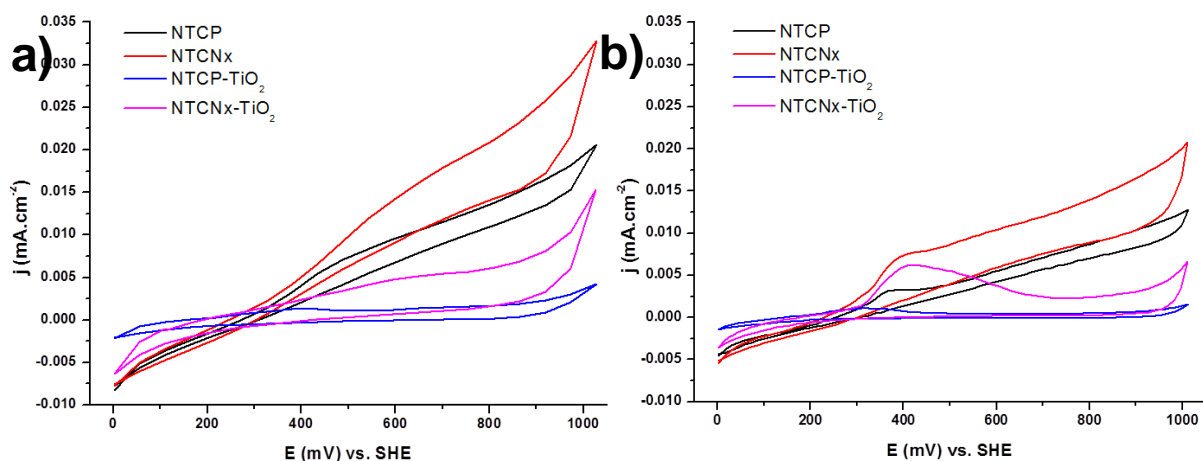


Figura 6.24 – Voltamogramas cíclicos dos NTCs sintetizados, nas velocidades de varredura: **a)** 800 mV.s⁻¹ e **b)** 200 mV.s⁻¹.

Observa-se que houve uma mudança significativa na forma das curvas a partir da velocidade de varredura de 800 mV.s⁻¹ para 200 mV.s⁻¹ (Figura 1). Isso se deve a uma reação de oxidação do substrato de cobre, que é mais evidente em velocidades de varredura mais baixas. Nas varreduras de 100 mV.s⁻¹ e 50 mV.s⁻¹, aparece um pico próximo a 400mV, relativo à oxidação do metal (340 mV vs. SHE) [377]. Estas reações são faradaicas irreversíveis, devido à ausência de picos na varredura catódica [365].

Os valores de capacitância específica para as amostras estudadas encontram-se na Figura 6.25. Os valores obtidos encontram-se na ordem daqueles reportados na literatura por outros autores para TiO₂[318], assim como para o óxido de cobalto Co₃O₄ [366] e óxido de zinco [378].

A Figura 6.25 permite estabelecer a importância da introdução do nitrogênio como dopante nos nanotubos, porque os valores de capacitância das amostras dopadas com nitrogênio foram superiores aos das amostras sem dopagem, principalmente quando se reduzem as velocidades de varredura. Isto significa que o nitrogênio favorece reações faradaicas o que permite o incremento dos valores da capacitância. Portanto, a introdução de nitrogênio contribui com a pseudocapacitância do dispositivo.

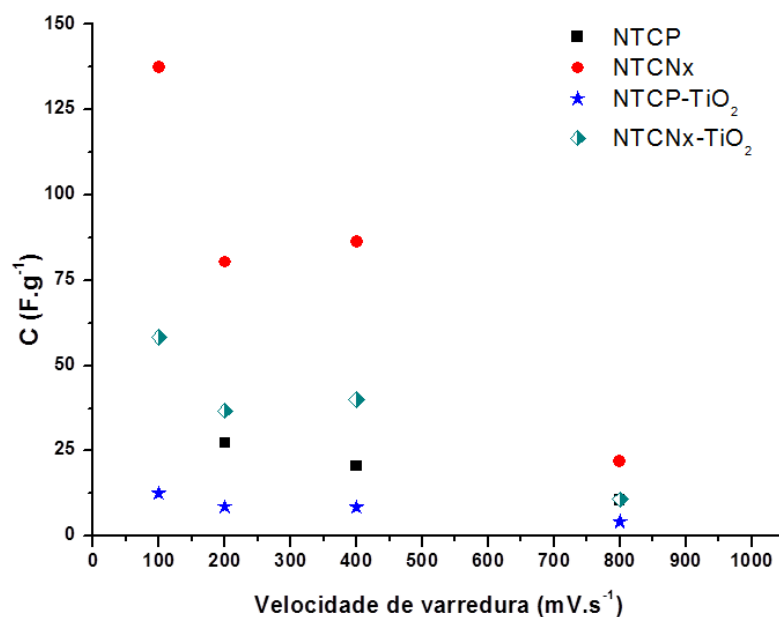


Figura 6.25 – Capacitâncias específicas em função da velocidade de varredura para as amostras estudadas. Estes correspondem aos valores intermediários dos ensaios realizados.

Por outro lado, tanto nos NTCNx como nos NTCP com TiO₂ observou-se uma diminuição nos fenômenos de capacitância (Figura 6.25). Isto ocorreu, possivelmente, devido à ocupação dos grupos nitrogenados por parte do TiO₂, reduzindo a contribuição dos átomos de nitrogênio na capacitância, assim como a área superficial eletroquimicamente ativa. Estudos realizados utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) [379] mostram uma redução do teor de nitrogênio após a introdução de partículas de TiO₂, uma vez que estes se depositam justamente aonde existem os defeitos (ligações C-N). Outro motivo é que o óxido de titânio nas amostras se encontra na fase anatase e estudos mostram que a contribuição à capacitância do óxido de titânio é superior no estado amorfo ou na fases rutila e monoclinica [316].

A Figura 6.26 apresenta o valor médio de capacitância para cada tipo de amostra estudada, assim como o respectivo desvio padrão. Os desvios sugerem grandes oscilações entre as diferentes réplicas de um mesmo sistema. Além disso, de acordo com o desvio padrão observado para os sistemas estudados, não é possível afirmar que houve variação na capacitância das amostras NTCP, NTCP-TiO₂ e NTCNx-TiO₂, devido à heterogeneidade das amostras. Observa-se que não houve uma diferença importante entre os sistemas estudados para altas velocidades

de varredura ($800 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Para as menores velocidades de varredura (400 , 200 e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), os NTCNx obtiveram os máximos valores de capacitância deste estudo.

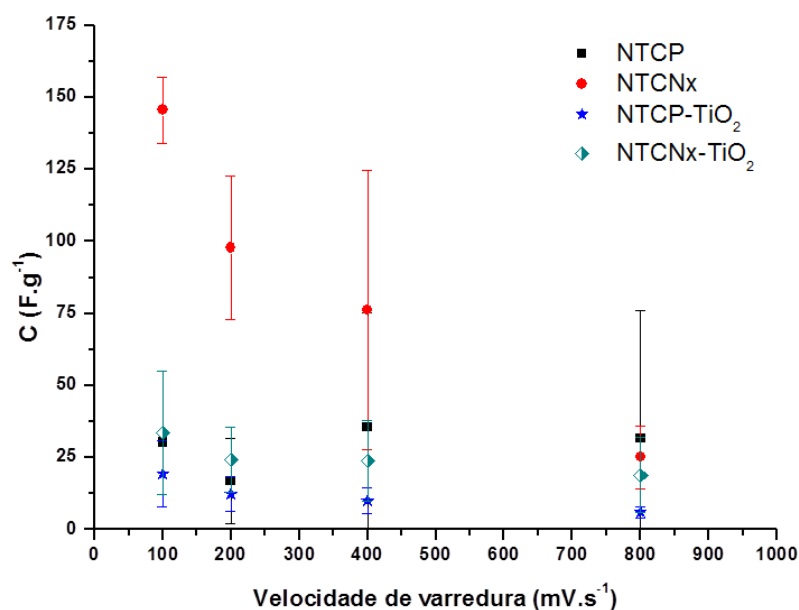


Figura 6.26 – Valores médios e do desvio padrão das capacitâncias dos NTCs sintetizados em função da velocidade de varredura.

6.4.3 Field emission (emissão por campo)

As amostras de NTCP, NTCNx, NTCP-TiO₂ e NTCNx-TiO₂ foram analisadas, em duplicata, quanto a sua capacidade de emissão de campo de acordo com a metodologia descrita na secção 5.3.6. A Figura 6.27 ilustra a curva $E \times I$ (Figura 6.27a) e o diagrama F-N (Figura 6.27b) característicos das amostras (NTCNx), com diferentes distâncias anodo-amostra. Todas as espécies demonstraram emissão por campo elétrico, conforme pode ser visto pelo diagrama F-N, no qual tal comportamento é descrito por uma reta, o que é uma característica da emissão de elétrons por tunelamento através da aplicação de um campo elétrico. Todas as curvas $E \times I$ se encontram no Anexo A, Figura A.1.

Pode ser visto na Figura 6.27a que as cinco curvas se sobrepõem, o que é esperado uma vez que quando d aumenta, consecutivamente aumenta V , mantendo E constante. Apesar da distância nominal entre medidas ter sido igual para todas as análises realizadas, o d_{real} é diferente para cada amostra, devido a questões instrumentais da medida, como descrito na secção 5.3.6.

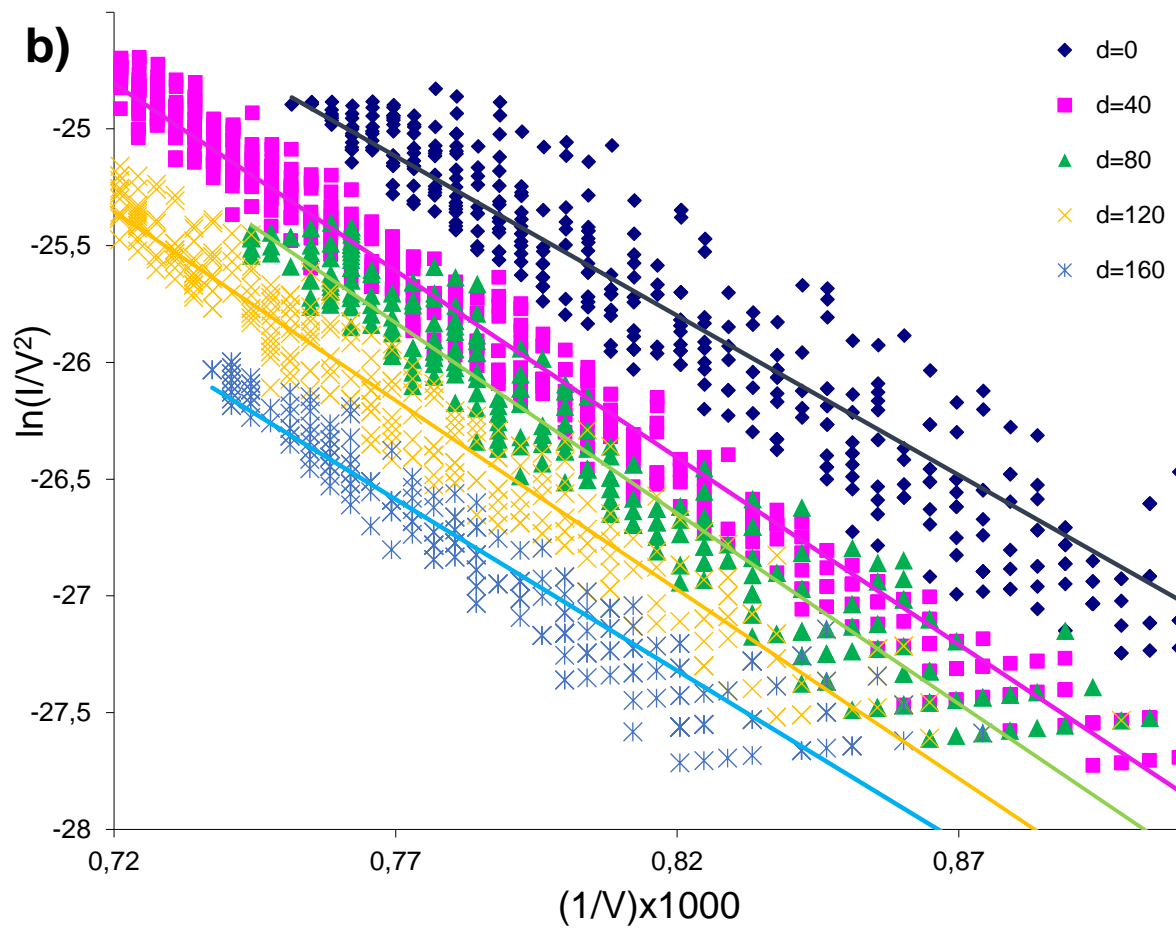
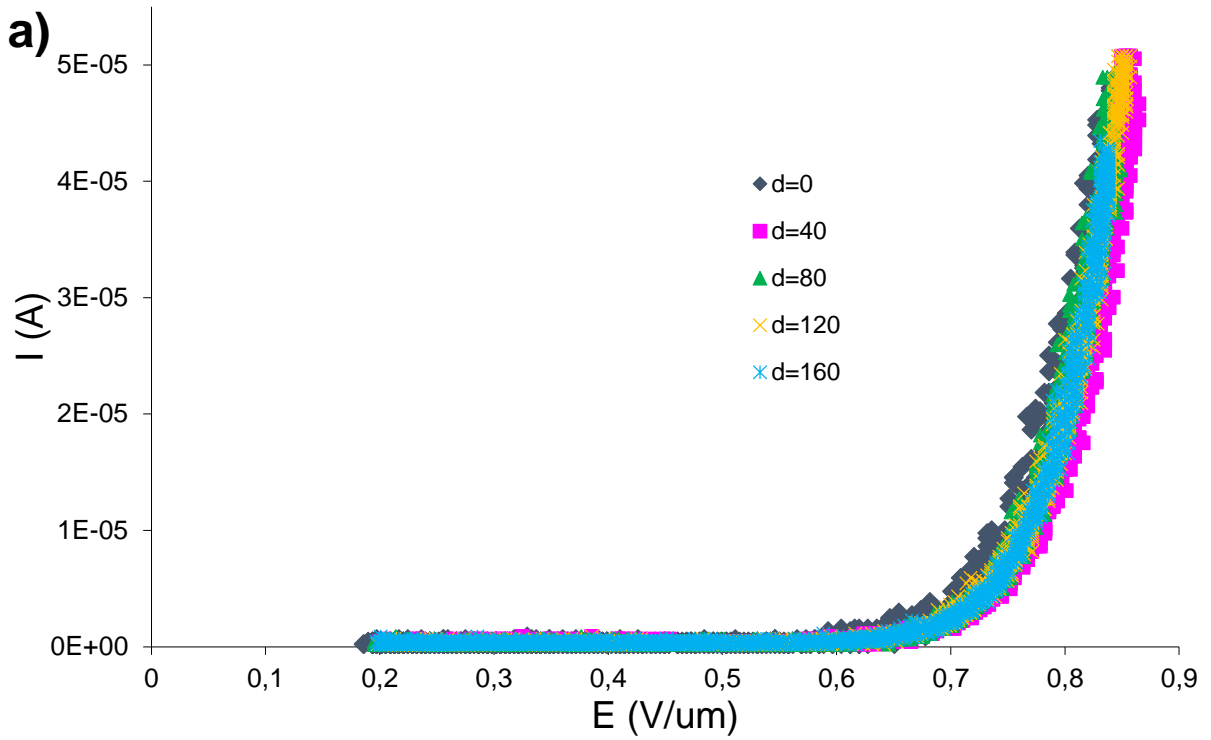


Figura 6.27 – a) Curva de campo elétrico por corrente de emissão e **b)** diagrama de Fowler-Nordheim de uma amostra padrão em diferentes distâncias.

Contudo, os valores de β , A_{EF} e E_{TH} mostraram uma grande variação de amostra para amostra, mesmo em amostras do mesmo tipo. Foi visto que essa variação é diretamente proporcional ao d_{real} de cada amostra, o que teoricamente não deveria acontecer. Maiores d_{reais} apresentam E_{TH} menores e constantes para cada d , enquanto d_{reais} menores apresentam E_{TH} maiores e decrescentes com aumento de d (ver Anexo A, Tabela A.1).

Dois fatores podem explicar este comportamento: o ânodo não é plano, assim as linhas de campo elétrico podem ter comportamento diferente quando perto ou longe do cátodo (amostra) e; para distâncias menores o sistema percebe os NTCs de maneira individualizada, influenciando altamente a medida, ao passo que ao aumentar-se a distância, o sistema passa a “ver” os NTCs como um único grande ponto emissor só.

Comparando apenas os pontos nos quais os d_{reais} são similares, constata-se que a amostra de NTCNx apresenta o mesmo comportamento (valores similares de E_{TH}). Em mais que um ponto, NTCNx apresentam um E_{TH} maior que NTCP, ao contrário do esperado, uma vez que o NTCNx teria menor função trabalho. Por outro lado, a adição de TiO_2 diminuiu os valores de E_{TH} , de acordo com o que era esperado, uma vez que o TiO_2 tem menor função trabalho.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na investigação da síntese de uma estrutura 3D com NTC-VAs decoradas com partículas de TiO_2 por *ALD* e todos os seus processos envolvidos, além da avaliação do seu potencial uso em algumas aplicações, é possível inferir as seguintes conclusões a seguir.

7.1 SÍNTESE DOS NTCs

Foi possível produzir NTCs multiparedes, NTCs dopados com nitrogênio e NTCs oxidados por plasma.

✓ **Parâmetros de síntese dos NTCP e NTCNx:** em ambos os casos, NTCs produzidos a uma mesma temperatura com diferentes variáveis (fluxo dos gases, tempo, etc.) alteram fomentemente o rendimento do crescimento das floresta, mas pouco afetam a razão G/D ou G'/G .

✓ **Uso de vapor d'água:** melhora a qualidade das florestas de NTCP mas pouco influencia na síntese dos NTCNx, devido ao rendimento da decomposição de cada precursor e a presença de outros agentes oxidantes durante a síntese.

✓ **Sobre a espessura do filme ferro:** filmes mais finos, com um valor ideal 1.35nm, mostraram os melhores resultados para NTCP, já para NTCNx, os melhores resultados foram observados em espessuras superiores a 4,4nm.

✓ **Dopagem dos NTCNx:** os parâmetros de síntese, bem como a espessura do filme de Fe não afetam a quantidade total de dopante (~2%). A forma na qual ele se insere na rede se altera aleatoriamente.

✓ **Uso de Al_2O_3 abaixo do filme catalisador:** é eficaz para a formação de partículas menores, a partir de filmes mais finos de catalisador, na síntese dos NTCP. Já no caso da síntese de NTCNx, a presença deste não melhora o crescimento dos NTCNx.

✓ **Parâmetros externos:** sem dúvida, o fator que mais influencia a síntese são questões intrínsecas ao forno, como vazamentos e contaminação do reator. Os tratamentos térmicos das amostras não devem ser realizados na mesma câmara de reação (tubo de quartzo) das sínteses de NTCs

✓ **Plasma oxidante:** Mantendo os outros parâmetros constantes (pressão, atmosfera e tempo), as potências de 125W e 150W mostram uma efetiva criação de defeitos nos NTCs, apesar da diferença na morfologia final. Um aumento no tempo a 150W resulta em sérias avarias na amostra.

7.2 DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS DE TiO₂ POR ALD

✓ **Quantidade de defeitos:** ficou evidente que aumentando a quantidade defeitos nos nanotubos (NTCOx > NTCNx > NTCP) aumenta a quantidade total de TiO₂ depositado por ALD;

✓ **Distribuição de defeitos:** NTCNx apresenta uma distribuição homogênea de átomos de nitrogênio na sua estrutura, resultando em partículas bem distribuídas e de tamanho uniforme, ao contrário do NTCP;

✓ **Modo de crescimento:** uma alta quantidade de defeitos superficiais nos NTCOx promove um modo de crescimento 2D de TiO₂ (camada contínua), enquanto que a relativa menor quantidade de defeitos superficiais no NTCNx resulta num modo de crescimento 3D (partículas);

✓ **Tipo de defeito:** a deposição por ALD em NTCs é dependente das ligações quebradas e ligações carbono-heteroátomo na parede externa dos tubos. Defeitos de conformação do tubo e distorções no plano gráfico das paredes, não influenciam na deposição;

7.3 FORMAÇÃO DA ESTRUTURA 3D (NTC-CG) SOBRE COBRE

✓ **Remoção dos NTCs do substrato:** a etapa tratamento térmico com vapor d'água se mostrou essencial; um desprendimento incompleto da interface, desta com o silício, resulta em uma transferência defeituosa para o substrato de cobre. NTCNx necessitam de temperaturas mais baixas deste tratamento térmico em relação aos NTCP, o que força um aumento no tempo de tratamento térmico;

✓ **Transferência das florestas:** É crucial um bom contato inicial dos NTCs com o substrato de PMMA/cobre para boa formação da estrutura 3D;

✓ **Carbonização do PMMA no cobre:** Não houve a obtenção de grafeno, apenas ilhas de carbono amorfo. Para filmes bem espessos de PMMA, o cobre fica coberto por uma fina camada de carbono amorfo, além das grandes ilhas;

✓ **Carbonização do PMMA abaixo dos NTCs:** foi evidenciado uma camada contínua de carbono abaixo dos NTC-VAs, com grau de grafitação variando de ponto para ponto. Porém, estes resultados podem ser decorrente de NTCs remanescentes nestas regiões;

✓ **Interface NTC/cobre:** Existem regiões com maior ou menor aderência entre os NTCs e o cobre. Foi evidenciado a presença, em algumas regiões ao menos, de uma fina camada de carbono que conecta os NTC-VAs pela base desta.

7.4 APLICAÇÕES EM POTENCIAL

✓ **Fotocatálise:** Não foi possível realizar a fotocatalise em meio aquoso (dentro das condições testadas) com as estruturas NTC-CG sobre cobre. Os NTCs com TiO_2 dispersos em soluções possuem atividade fotocatalítica, mas estes, quando fixados em um substrato, não possuem contato suficiente com o meio para decomposição do azul de metileno;

✓ **Supercapacitância:** Os resultados apontam a uma melhora no efeito capacitivo com o uso de NTCNx em relação aos NTCP, porém o uso de TiO_2 não promoveu nenhuma melhora. A forte oxidação dos substratos de cobre impede a aferição mais precisa destes resultados;

✓ **Field emission:** As estruturas NTC-CG apresentam efeito de emissão de campo, porém o método de medição desta propriedade apresenta oscilações dependentes de parâmetros da medida. Mesmo assim, os resultados indicam que o TiO_2 melhora a emissão de campo, como era esperado. Por outro lado, o uso de NTCNx não indicam uma melhora direta neste efeito, como descrito na literatura.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi estabelecido todo um procedimento experimental para síntese de uma nova estrutura bem como proposto algumas aplicações. A partir dela, alguns caminhos podem ser tomados. Enumeramos aqui algumas sugestões específicas para o aprimoramento de algumas etapas e sugestões de trabalhos futuros:

✓ **Síntese dos nanotubos dopados:** Os melhores resultados para síntese das florestas ocorreram com as maiores espessuras de ferro, as quais não contêm Al_2O_3 . Propõem-se a utilização de substratos contendo Al_2O_3 juntamente com a espessura de ferro que rendeu os melhores resultados.

✓ **Deposição do TiO_2 por ALD:** As deposições avaliadas por MET foram feitas todas com a mesma quantidade de ciclos por ALD. Seria interessante ver como o tamanho das partículas nos NTCNx e a espessura da camada de TiO_2 nos NTCOx variam com o número de ciclos para estes mesmos nanotubos. Seria possível estabelecer uma função tamanho e/ou espessura de TiO_2 versus ciclos ALD criando uma equação empírica com possíveis aplicações.

✓ **Síntese da Estrutura 3D:** Chegou-se muito próximo de formar o híbrido NTC-grafeno, este possivelmente só não foi alcançado por questões técnicas do forno aonde foram realizados os tratamentos. É crucial realizar o processo de carbonização das estruturas descritas nesta tese, em condições mais próximas a literatura (resfriamento rápido, baixa pressão), mas principalmente, em um ambiente livre de contaminantes.

✓ **Fotocatálise:** Foi constatado a impossibilidade de se realizar a fotocatalise com as amostras produzidas dentro das condições testadas. Porém, algumas variações podem ainda render frutos: o uso dos NTCOx, os quais são menos hidrofóbicos, podem melhorar a circulação do meio aquoso dentro dos NTC-VAs, ou ao menos elucidar se este é o maior empecilho do experimento; é possível que mesmo que a degradação de corantes não tenha ocorrido, a fotocatalise em meio gasoso, ou até mesmo *water splitting*, venham a se manifestar, devido aos diferentes processos de difusão do meio em questão, por entre os nanotubos da estrutura. Inclusive o reator desenvolvido nesta tese pode ser utilizado em todas estas análises.

✓ **Supercapacitância:** O fator mais relevante a ser corrigido nestas análises é a oxidação do cobre. Para protegê-lo é possível, durante a etapa carbonização, introduzir um precursor de carbono (hexano) paralelamente ao tratamento, assim forçando a formação de uma camada mais espessa de carbono, protegendo o cobre. Outra alternativa seria substituir o cobre por outro substrato compatível, como grafite, contanto que ocorra igualmente uma ligação forte o suficiente entre NTCs e substrato.

Também seria interessante não tratar o TiO_2 após a deposição por *ALD* para mantê-lo amorfo e melhor sua pseudocapacitância.

✓ **Field emission:** Como vimos, os resultados variaram fortemente com a distância real entre cátodo e ânodo, assim deve se realizar estes experimentos com as mesmas distâncias além de variar estas sobre uma gama maior de distâncias.

Outra otimização interessante seria normalizar a área das florestas por litografia, num arranjo que evitasse efeitos blindagem entre os tubos[125]. Um processo simples de imersão em um líquido e secagem também melhoraria a emissão das florestas[380].

REFERÊNCIAS

1. Iijima, S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. 1999, London: Imperial College Press.
3. Coulson, C.A., *Valence*. 1963, [London: Oxford University Press.
4. Yu, M.-F., et al., *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. Science, 2000. **287**(5453): p. 637-640.
5. Ajayan, P.M., et al., *Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness*. Advanced Materials, 2000. **12**(10): p. 750-753.
6. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon nanotubes - the route toward applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787-792.
7. Sandler, J., et al., *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer, 1999. **40**(21): p. 5967-5971.
8. Thostenson, E.T., Z.F. Ren, and T.W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
9. Camponeschi, E.L. and T. Georgia Institute of, *Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Based Composites*. 2007: Georgia Institute of Technology.
10. Lima, M.D., et al., *Dynamic percolation of carbon nanotubes in liquid medium*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(46): p. 4846-4853.
11. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature Materials, 2005. **4**(5): p. 366-377.
12. Chhowalla, M., et al., *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(10): p. 5308-5317.
13. Maruyama, S., et al., *Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2005. **403**(4-6): p. 320-323.
14. Ren, Z.F., et al., *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*. Science, 1998. **282**(5391): p. 1105-1107.
15. Zhang, L., Y.Q. Tan, and D.E. Resasco, *Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles*. Chemical Physics Letters, 2006. **422**(1-3): p. 198-203.
16. Cao, A.Y., et al., *Vertical aligned carbon nanotubes grown on Au film and reduction of threshold field in field emission*. Chemical Physics Letters, 2001. **335**(3-4): p. 150-154.

17. Kymakis, E. and G.A.J. Amaratunga, *Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **80**(4): p. 465-472.
18. Johnson, D. *Graphene versus Carbon Nanotubes: Which will be applied to commercial electronics first?* 2008 02/08/2015]; Available from: <http://spectrum.ieee.org/tech-talk/semiconductors/devices/graphene-versus-carbon-nanotub>.
19. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
20. Barth, A. and W. Marx *Graphene – A rising star in view of scientometrics*. 2008. 15 pages.
21. Zhu, Y., et al., *A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material*. Nat Commun, 2012. **3**: p. 1225.
22. Xu, X., et al., *Rational design and fabrication of graphene/carbon nanotubes hybrid sponge for high-performance capacitive deionization*. Journal of Materials Chemistry A, 2015.
23. Dimitrakakis, G.K., E. Tylanakis, and G.E. Froudakis, *Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3166-3170.
24. Deng, K., et al., *Synthesis of Cobalt hexacyanoferrate decorated graphene oxide/carbon nanotubes-COOH hybrid and their application for sensitive detection of hydrazine*. Electrochimica Acta, 2015. **174**: p. 1096-1103.
25. Dong, X., et al., *Synthesis of graphene-carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(33): p. 17044-17048.
26. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
27. Tawfik, A.S., *The Role of Carbon Nanotubes in Enhancement of Photocatalysis*. 2013.
28. Yi, W.K., et al., *Field-Emission Characteristics from Wide-Bandgap Material-Coated Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, 2002. **14**(20): p. 1464-1468.
29. Reddy, A.L.M. and S. Ramaprabhu, *Nanocrystalline Metal Oxides Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes as Supercapacitor Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(21): p. 7727-7734.
30. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications*. Topics in applied physics, v. 80. 2001, Berlin; New York: Springer.
31. Sutton, A.P., *Electronic structure of materials*. Oxford science publications. 2004, Oxford [u.a]: Clarendon Press.
32. Callister Jr, W.D., *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. 2008, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
33. Bernier, P.e., et al., *Le Carbone dans tous ses états*. 1997, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.

34. Kroto, H.W., et al., *C-60 - Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
35. Sun, Z. and A.R. Barron *TEM Imaging of Carbon Nanomaterials*. Connexions Project, 2010.
36. Oberlin, A., M. Endo, and T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. **32**(3): p. 335-349.
37. Wang, N., et al., *Materials science - Single-walled 4 angstrom carbon nanotube arrays*. Nature, 2000. **408**(6808): p. 50-51.
38. Ugarte, D., *Onion-like graphitic particles*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 989-993.
39. Iijima, S., et al., *Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nanohorns*. Chemical Physics Letters, 1999. **309**(3-4): p. 165-170.
40. Nasibulin, A.G., et al., *Investigations of NanoBud formation*. Chemical Physics Letters, 2007. **446**(1-3): p. 109-114.
41. Liu, J., et al., *Fullerene 'crop circles'*. Nature, 1997. **385**(6619): p. 780-781.
42. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
43. Heersche, H.B., et al., *Bipolar supercurrent in graphene*. Nature, 2007. **446**(7131): p. 56-59.
44. Bolotin, K.I., et al., *Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene*. Physical Review Letters, 2008. **101**(9): p. 096802.
45. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
46. Du, X., et al., *Approaching ballistic transport in suspended graphene*. Nat Nano, 2008. **3**(8): p. 491-495.
47. Zhang, L.M. and M.M. Fogler, *Nonlinear Screening and Ballistic Transport in a Graphene p-n Junction*. Physical Review Letters, 2008. **100**(11): p. 116804.
48. Weingart, S., et al., *Low-temperature ballistic transport in nanoscale epitaxial graphene cross junctions*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(26): p. 262101.
49. Neugebauer, P., et al., *How Perfect Can Graphene Be?* Physical Review Letters, 2009. **103**(13): p. 136403.
50. Nakada, K., et al., *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Physical Review B, 1996. **54**(24): p. 17954-17961.
51. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
52. Dikin, D.A., et al., *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. Nature, 2007. **448**(7152): p. 457-460.
53. Sofo, J.O., A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Physical Review B, 2007. **75**(15): p. 153401.
54. Elias, D.C., et al., *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*. Science, 2009. **323**(5914): p. 610-613.

55. McCann, E., *Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene*. Physical Review B, 2006. **74**(16): p. 161403.
56. Castro, E.V., et al., *Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect*. Physical Review Letters, 2007. **99**(21): p. 216802.
57. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons*. Physical Review Letters, 2006. **97**(21): p. 216803.
58. Lee, C., et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
59. recherche, L. *Un nouveau graphène bat les records de conductivité thermique*. 2012; Available from: <http://www.larecherche.fr/actualite/aussi/nouveau-graphene-bat-records-conductivite-thermique-08-02-2012-68181>.
60. Ovid'ko, I., *MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE*. REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, 2013. **34**(1): p. 11.
61. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nano, 2010. **5**(8): p. 574-578.
62. *Home of Graphene*. 01/11/2015]; Available from: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/>.
63. Novoselov, K.S., et al., *A roadmap for graphene*. Nature, 2012. **490**(7419): p. 192-200.
64. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6): p. 063124.
65. Maassen, T., *Electron spin transport in graphene-based devices*. 2013, University of Groningen. p. 172.
66. Ciesielski, A. and P. Samori, *Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(1): p. 381-398.
67. Hernandez, Y., et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nat Nano, 2008. **3**(9): p. 563-568.
68. Blake, P., et al., *Graphene-Based Liquid Crystal Device*. Nano Letters, 2008. **8**(6): p. 1704-1708.
69. Hamilton, C.E., et al., *High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene*. Nano Letters, 2009. **9**(10): p. 3460-3462.
70. Dreyer, D.R., R.S. Ruoff, and C.W. Bielawski, *From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(49): p. 9336-9344.
71. Li, X., et al., *Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(9): p. 2816-2819.
72. Gao, L., et al., *Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(18): p. 183109.
73. Muñoz, R. and C. Gómez-Aleixandre, *Review of CVD Synthesis of Graphene*. Chemical Vapor Deposition, 2013. **19**(10-11-12): p. 297-322.

74. Edwards, R.S. and K.S. Coleman, *Graphene Film Growth on Polycrystalline Metals*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(1): p. 23-30.
75. Ji, H., et al., *Graphene Growth Using a Solid Carbon Feedstock and Hydrogen*. ACS Nano, 2011. **5**(9): p. 7656-7661.
76. Satoru, S., et al., *Graphene Growth from Spin-Coated Polymers without a Gas*. Japanese Journal of Applied Physics, 2012. **51**(6S): p. 06FD01.
77. Byun, S.-J., et al., *Graphenes Converted from Polymers*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. **2**(5): p. 493-497.
78. Sun, Z., et al., *Growth of graphene from solid carbon sources*. Nature, 2011. **471**(7336): p. 124-124.
79. Polsen, E.S., et al., *High-speed roll-to-roll manufacturing of graphene using a concentric tube CVD reactor*. Sci. Rep., 2015. **5**.
80. Zheng, L.X., et al., *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. Nature Materials, 2004. **3**(10): p. 673-676.
81. Kaempgen, M., *Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren*, in *Max Planck Institute of Solid State Research*. 2006, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. **152**.
82. Delhaes, P., *Graphite and precursors*. World of carbon, v. 1. 2001, Australia;: Gordon & Breach.
83. Odom, T.W., et al., *Structure and electronic properties of carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(13): p. 2794-2809.
84. Dresselhaus, M.S., et al., *Nanowires and nanotubes*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2003. **23**(1-2): p. 129-140.
85. Thess, A., et al., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science, 1996. **273**(5274): p. 483-487.
86. Meyyappan, M. *Carbon nanotubes science and applications*. 2005; Available from: http://www.nanonetbase.com/ejournals/books/book_km.asp?id=4076.
87. Choi, H.C., et al., *Release of N₂ from the Carbon Nanotubes via High-Temperature Annealing*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(5): p. 1683-1688.
88. Ayala, P., et al., *The physical and chemical properties of heteronanotubes*. Reviews of Modern Physics, 2010. **82**(2): p. 1843-1885.
89. Wu, X., et al., *High-pressure pyrolysis of melamine route to nitrogen-doped conical hollow and bamboo-like carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(1): p. 164-170.
90. Endo, M., et al., *Atomic Nanotube Welders: Boron Interstitials Triggering Connections in Double-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Letters, 2005. **5**(6): p. 1099-1105.
91. Hashim, D.P., et al., *Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions*. Sci. Rep., 2012. **2**.

92. Campos-Delgado, J., et al., *Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Acs Nano*, 2010. **4**(3): p. 1696-1702.
93. Cruz-Silva, E., et al., *Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes*. *Acs Nano*, 2008. **2**(3): p. 441-448.
94. Sun, X.-H., et al., *Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(48): p. 14464-14471.
95. Keller, N., et al., *Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes*. *Carbon*, 2003. **41**(11): p. 2131-2139.
96. Pham-Huu, C., et al., *The First Preparation of Silicon Carbide Nanotubes by Shape Memory Synthesis and Their Catalytic Potential*. *Journal of Catalysis*, 2001. **200**(2): p. 400-410.
97. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. *Carbon*, 2008. **46**(6): p. 833-840.
98. Banerjee, S., T. Hemraj-Benny, and S.S. Wong, *Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, 2005. **17**(1): p. 17-29.
99. Shulga, E., et al., *Functionalisation of aligned carbon nanotubes with nitric acid vapour*. *Micro & Nano Letters*, IET, 2011. **6**(8): p. 704-708.
100. Behler, K., et al., *Effect of Thermal Treatment on the Structure of Multi-walled Carbon Nanotubes*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006. **8**(5): p. 615-625.
101. Zhao, B., et al., *Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/O₂ plasma*. *Carbon*, 2012. **50**(8): p. 2710-2716.
102. Chen, C., et al., *Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(18): p. 7659-7665.
103. Ruoff, R.S. and D.C. Lorents, *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*. *Carbon*, 1995. **33**(7): p. 925-930.
104. Rafii-Tabar, H., *Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes*. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2004. **390**: p. 235-452.
105. Ruoff, R.S., D. Qian, and W.K. Liu, *Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements*. *Comptes Rendus Physique*, 2003. **4**: p. 993-1008.
106. Qian, D., et al., *Mechanics of carbon nanotubes*. *Applied Mechanics Reviews*, 2002. **55**(6): p. 495-533.
107. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. *Nature*, 1996. **381**(6584): p. 678-680.

108. Enomoto, K., et al., *Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(15).
109. Salvetat, J.P., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3): p. 255-260.
110. Salvetat, J.P., et al., *Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes*. Physical Review Letters, 1999. **82**(5): p. 944-947.
111. Bassi, A.L., et al., *Inelastic light scattering from magnetically aligned single-walled carbon nanotubes and estimate of their two-dimensional Young's modulus*. Diamond and Related Materials, 2003. **12**(3-7): p. 806-810.
112. Ando, Y., et al., *Physical properties of multiwalled carbon nanotubes*. International Journal of Inorganic Materials, 1999. **1**(1): p. 77-82.
113. Buldum, A. and J.P. Lu, *Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **96**(2).
114. Fan, S., et al., *Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties*. Science, 1999. **283**(5401): p. 512-514.
115. Ho, Y.H., et al., *Electronic and optical properties of double-walled armchair carbon nanotubes*. Carbon, 2004. **42**: p. 3159-3167.
116. Wirtz, L. and A. Rubio. *Band structure of boron doped carbon nanotubes*. in *AIP Conference*. 2003. Kirchberg, Tirol (AUSTRIA).
117. Liu, K., et al., *Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes*. Physical Review B, 2001. **63**(16): p. 161404.
118. Chen, W., *Doped Nanomaterials and Nanodevices: Quantum dots, nanowires, nanotubes, and applications*. 2010: American Scientific Publishers.
119. Carroll, D.L., et al., *Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. **81**(11): p. 2332-2335.
120. Basiuk, V.A. and E.V. Basiuk, *Chemistry of carbon nanotubes*. 2008, Stevenson Ranch, Calif.: American Scientific Publishers.
121. Czerw, R., et al., *Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes*. Nano Letters, 2001. **1**(9): p. 457-460.
122. Golberg, D., et al., *Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN_x vs. BNC_x (x<0.1)*. Applied Physics A, 2003. **76**(4): p. 499-507.
123. de Heer, W.A., A. Châtelain, and D. Ugarte, *A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source*. Science, 1995. **270**(5239): p. 1179-1180.
124. Bonard, J.M., et al., *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3): p. 245-254.
125. Milne, W.I., et al., *Carbon nanotubes as field emission sources*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(6): p. 933-943.

126. Sveningsson, M., et al., *Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films*. Applied Physics A, 2001. **73**(4): p. 409-418.
127. Wang, X., et al., *Controllable Growth, Structure, and Low Field Emission of Well-Aligned CNx Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(9): p. 2186-2190.
128. Qiao, L., et al., *Field emission properties of N-doped capped single-walled carbon nanotubes: A first-principles density-functional study*. The Journal of Chemical Physics, 2007. **126**(16): p. 164702.
129. Jones, T.B., *Electromechanics of particles*. 1995, Cambridge, En: Cambridge University Press.
130. Dimaki, M. and P. Boggild, *Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study*. Nanotechnology, 2004. **15**(8): p. 1095-1102.
131. Subramanian, A., et al., *Micro and Nanorobotic Assembly Using Dielectrophoresis*, in *Robotics: Science and Systems*. 2005, The MIT Press.
132. Smith, P.A., et al., *Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(9): p. 1399-1401.
133. Kordas, K., et al., *Magnetic-field induced efficient alignment of carbon nanotubes in aqueous solutions*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(4): p. 787-791.
134. Kimura, T., et al., *Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field*. Advanced Materials, 2002. **14**(19): p. 1380-1383.
135. Zhang, Y.G., et al., *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(19): p. 3155-3157.
136. Krupke, R., et al., *Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes*. Science, 2003. **301**(5631): p. 344-347.
137. Poncharal, P., et al., *Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes*. Science, 1999. **283**(5407): p. 1513-1516.
138. Rakov, E.G., *The chemistry and application of carbons nanotubes*. Uspekhi Khimii, 2001. **70**(10): p. 934-973.
139. Moore, V.C., et al., *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
140. Smith, B.W., M. Monthieux, and D.E. Luzzi, *Encapsulated C-60 in carbon nanotubes*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 323-324.
141. Grobert, N., et al., *Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes*. Chemical Communications, 2001(5): p. 471-472.
142. Lv, R.T., et al., *Long continuous FeNi nanowires inside carbon nanotubes: Synthesis, property and application*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5-6): p. 1213-1217.
143. Zhang, Z. and K. Cho, *Ab initio study of hydrogen interaction with pure and nitrogen-doped carbon nanotubes*. Physical Review B, 2007. **75**(7): p. 075420.

144. Lepró, X., et al., *Efficient anchorage of Pt clusters on N-doped carbon nanotubes and their catalytic activity*. Chemical Physics Letters, 2008. **463**(1–3): p. 124-129.
145. Villalpando-Páez, F., et al., *Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2004. **386**(1–3): p. 137-143.
146. Gracia-Espino, E., et al., *Self-Assembly Synthesis of Decorated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with ZnO Nanoparticles: Anchoring Mechanism and the Effects of Sulfur*. To be published.
147. Che J W, C.T. and W.A. Goddard, *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2000. **11**(2): p. 65.
148. Hone J, W.M.P.C. and A. Zettl, *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev., 1999. **59**(4): p. R2514.
149. Kim P, S.L.M.A. and P.L. McEuen, *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*. Physical Review Letters, 2001. **87**(21).
150. Jin, R., et al., *The effect of annealing on the electrical and thermal transport properties of macroscopic bundles of long multi-wall carbon nanotubes*. Physica B-Condensed Matter, 2007. **388**(1-2): p. 326-330.
151. Journet, C. and P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1998. **67**(1): p. 1-9.
152. Andrews, R., et al., *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*. Chemical Physics Letters, 1999. **303**(5-6): p. 467-474.
153. Wagner, R.S. and W.C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid mechanism of crystal growth and its application to silicon*. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1965. **233**(6): p. 1053-&.
154. Schaffel, F., et al., *Tailoring the diameter, density and number of walls of carbon nanotubes through predefined catalyst particles*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2008. **205**(6): p. 1382-1385.
155. Zhao, B., et al., *Exploring Advantages of Diverse Carbon Nanotube Forests With Tailored Structures Synthesized by Supergrowth from Engineered Catalysts*. Acs Nano, 2009. **3**(1): p. 108-114.
156. Klinke, C., J.M. Bonard, and K. Kern, *Thermodynamic calculations on the catalytic growth of multiwall carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **71**(3).
157. Hofmann, S., et al., *Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth*. Physical Review Letters, 2005. **95**.
158. Baker, R.T.K., *Catalytic growth of carbon filaments*. Carbon, 1989. **27**(3): p. 315-323.
159. Malesevic, A., et al., *Study of the catalyst evolution during annealing preceding the growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition*. Nanotechnology, 2007. **18**.

160. Kuznetsov, V.L., et al., *Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes*. Physical Review B, 2001. **64**(23).
161. Homma, Y., et al., *Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(44): p. 12161-12164.
162. Liu, K., et al., *Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties*. Nano Letters, 2008. **8**(2): p. 700-705.
163. Patil, K.C., S.T. Aruna, and T. Mimani, *Combustion synthesis: an update*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002. **6**(6): p. 507-512.
164. Liu, B.C., et al., *Synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane*. Chemical Physics Letters, 2003. **373**(5-6): p. 475-479.
165. Lima, M.D., et al., *Method for continuous production of catalysts for synthesis of carbon nanotubes*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2007. **244**(11): p. 3930-3934.
166. Cassell, A.M., et al., *Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(31): p. 6484-6492.
167. Bonadiman, R., et al., *Production of single and multi-walled carbon nanotubes using natural gas as a precursor compound*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(22): p. 7288-7295.
168. Sanjabi, S., et al., *Modeling of the Heterogeneous Formation of Ni Catalyst Particles for Carbon Nanotube Growth*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8652-8659.
169. Safaei, A., et al., *Modelling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(21).
170. Rizk, S., et al., *Controlled Nanostructuring of Catalyst Particles for Carbon Nanotubes Growth*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8718-8723.
171. Dai, H.J., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 218-241.
172. Signore, M.A., et al., *Role of iron catalyst particles density in the growth of forest-like carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(11): p. 1936-1942.
173. Yao, Y., et al., *Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part I: The silicon substrate/nanotube film interface*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2004. **15**(8): p. 533-543.
174. Karwa, M., Z. Iqbal, and S. Mitra, *Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing*. Carbon, 2006. **44**(7): p. 1235-1242.

175. Hata, K., et al., *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005. **229**: p. 045-INOR.
176. Li, Q.W., et al., *Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(23): p. 3160-+.
177. Chakrabarti, S., et al., *Growth of super long aligned brush-like carbon nanotubes*. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2006. **45**(24-28): p. L720-L722.
178. Yun, Y.H., et al., *Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-assisted chemical vapor deposition*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(47): p. 23920-23925.
179. Ago, H., et al., *Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts*. *Carbon*, 2006. **44**(14): p. 2912-2918.
180. Akoshima, M., et al., *Thermal Diffusivity of Single-Walled Carbon Nanotube Forest Measured by Laser Flash Method*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009. **48**(5).
181. Joselevich, E., et al., *Carbon nanotube synthesis and organization*. *Carbon Nanotubes*, 2008. **111**: p. 101-164.
182. Zhong, G.F., et al., *Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007. **111**(8): p. 1907-1910.
183. Yasuda, S., et al., *Improved and Large Area Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth by Controlling the Gas Flow Direction*. *Acs Nano*, 2009. **3**(12): p. 4164-4170.
184. Hart, J. *nanobliss*. 2006-2008 [cited 2010 17 de agosto]; Available from: www.nanobliss.com.
185. Castro, C., *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube*, in *Laboratoire Francis PERRIN*. 2009, Université Paris Sud: Gif-sur-Yvette. p. 189.
186. Mayne, M., et al., *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. *Chemical Physics Letters*, 2001. **338**(2-3): p. 101-107.
187. Singh, C., M.S. Shaffer, and A.H. Windle, *Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method*. *Carbon*, 2003. **41**(2): p. 359-368.
188. Souza Filho, A. and M. Terrones, *Properties and Applications of Doped Carbon Nanotubes*, in *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*. 2009, Springer New York. p. 223-269.
189. Duclaux, L., *Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled)*. *Carbon*, 2002. **40**(10): p. 1751-1764.
190. Golberg, D., et al., *Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles*. *Carbon*, 2000. **38**(14): p. 2017-2027.

191. Cao, Y., et al., *Catalytic synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes using layered double hydroxides as catalyst precursors*. Journal of Chemical Sciences, 2009. **121**(2): p. 225-229.
192. Panchakarla, L.S., A. Govindaraj, and C.N.R. Rao, *Nitrogen- and Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes*. *Acs Nano*, 2007. **1**(5): p. 494-500.
193. Cheng, Y.-J., S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(11): p. 5868-5923.
194. GHENSEV, A., *MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS*, in *Fontes Alternativas de Energia*. 2006, Universidade Federal de Lavras - UFLA: Lavras.
195. Kanatzidis, M.G., *SPECIAL REPORT*. *Chemical & Engineering News Archive*, 1990. **68**(49): p. 36-50.
196. He, M., et al., *CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(19): p. 9275-9279.
197. Hinds, B.J., et al., *Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes*. *Science*, 2004. **303**(5654): p. 62-65.
198. MacDiarmid, A.G., *Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers*. *Reviews of Modern Physics*, 2001. **73**(3): p. 701-712.
199. Xu, E., et al., *Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration*. *Carbon*, 2010. **48**(11): p. 3097-3102.
200. Mondal, K.C., et al., *Boron mediated synthesis of multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition*. *Chemical Physics Letters*, 2007. **437**(1-3): p. 87-91.
201. Ayala, P., et al., *CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes*. *physica status solidi (b)*, 2008. **245**(10): p. 1935-1938.
202. Ceragioli, H.J., et al., *Synthesis and characterization of boron-doped carbon nanotubes*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008. **100**(5): p. 052029.
203. Tiwari, J.N., R.N. Tiwari, and K.S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*. *Progress in Materials Science*, 2012. **57**(4): p. 724-803.
204. Gui, X., et al., *Carbon Nanotube Sponges*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(5): p. 617-621.
205. Yang, G., et al., *Scalable synthesis of bi-functional high-performance carbon nanotube sponge catalysts and electrodes with optimum C-N-Fe coordination for oxygen reduction reaction*. *Energy & Environmental Science*, 2015. **8**(6): p. 1799-1807.
206. Ting, J.-M., T.-P. Li, and C.-C. Chang, *Carbon nanotubes with 2D and 3D multiple junctions*. *Carbon*, 2004. **42**(14): p. 2997-3002.
207. Shan, C., et al., *Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties*. *Nano Letters*, 2013. **13**(11): p. 5514-5520.

208. Liu, Q., et al., *Synthesis and characterization of 3D double branched K junction carbon nanotubes and nanorods*. Carbon, 2007. **45**(2): p. 268-273.
209. Camilli, L., et al., *A three-dimensional carbon nanotube network for water treatment*. Nanotechnology, 2014. **25**(6): p. 065701.
210. Liu, L., W. Ma, and Z. Zhang, *Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications*. Small, 2011. **7**(11): p. 1504-1520.
211. Henry, P.A., et al., *Enhanced electron transfer kinetics through hybrid graphene-carbon nanotube films*. Electrochemistry Communications, 2014. **48**(0): p. 103-106.
212. Lee, D.H., et al., *Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films*. Advanced Materials, 2010. **22**(11): p. 1247-1252.
213. Dong, P., et al., *Vertically Aligned Carbon Nanotubes/Graphene Hybrid Electrode as a TCO- and Pt-Free Flexible Cathode for Application in Solar Cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(48): p. 20902-20907.
214. Yen, M.-Y., et al., *Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells*. Carbon, 2011. **49**(11): p. 3597-3606.
215. Han, P., et al., *Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO₂⁺/VO₂⁺ redox couples for vanadium redox flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(11): p. 4710-4717.
216. Van Chuc, N., et al., *A Simple Approach to the Fabrication of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Films on Copper Substrate by Chemical Vapor Deposition*. Journal of Materials Science & Technology, 2015. **31**(5): p. 479-483.
217. Zhang, W., et al., *Synthesis of three-dimensional carbon nanotube/graphene hybrid materials by a two-step chemical vapor deposition process*. Carbon, 2015. **86**(0): p. 358-362.
218. Chiodarelli, N., et al., *Growth Mechanism of a Hybrid Structure Consisting of a Graphite Layer on Top of Vertical Carbon Nanotubes*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 10.
219. Tour_Group/Rice_University, *A graphene/nanotube hybrid*. 2012, Rice University News & Media.
220. Yan, Z., et al., *Rebar Graphene*. ACS Nano, 2014. **8**(5): p. 5061-5068.
221. Hampel, C.A., *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. 1968: Reinhold Book Corporation.
222. Clark, R.J.H., *The chemistry of titanium and vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements*. 1968, Amsterdam; New York: Elsevier Pub. Co.
223. Suwa, Y., M. Inagaki, and S. Naka, *Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(5): p. 1397-1405.

224. Calderon, W., *Titanium dioxide. A primer on the compound named for the mythical mothers and fathers of earth*. Potentials, IEEE, 1995. **14**(1): p. 13-16.
225. [acessado em 02/07/2015]; Available from: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html.
226. Hanaor, D.H. and C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(4): p. 855-874.
227. Brown, W.D. and W.W. Grannemann, *C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors*. Solid-State Electronics, 1978. **21**(6): p. 837-846.
228. Hass, G., *Physics of thin films : advances in research and development, volume 1*. 1963, New York: Academic Press.
229. Richards, B.S., et al. *Novel uses of TiO₂ in crystalline silicon solar cells*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*. 2000.
230. Reiche, P., *A survey of weathering processes and products*. 1945, Albuquerque: University of New Mexico Press.
231. Bendavid, A., P.J. Martin, and H. Takikawa, *Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition*. Thin Solid Films, 2000. **360**(1-2): p. 241-249.
232. Hass, G., *preparation, properties and optical applications of thin films of titanium dioxide*. Vacuum, 1952. **2**(4): p. 331-345.
233. Yoganarasimhan, S.R. and C.N.R. Rao, *Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.-Factors affecting the anatase-rutile transformation*. Transactions of the Faraday Society, 1962. **58**(0): p. 1579-1589.
234. Jaroenworuluck, A., et al., *Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications*. Surface and Interface Analysis, 2006. **38**(4): p. 473-477.
235. Jones, T. and T.A. Egerton, *Titanium Compounds, Inorganic*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
236. Donachie, M.J. *Titanium a technical guide*. 2000; Available from: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=395828>.
237. Guo, B., X. Shu, and Y.K. Liu, *Influence of Nano TiO₂ on Performance of Polyester/Epoxy Powder Coatings*. Paint & coatings industry,, 2004. **34**(11): p. 11-13.
238. Campbell, S.A., et al., *MOSFET transistors fabricated with high permittivity TiO₂ dielectrics*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1997. **44**(1): p. 104-109.
239. Catherine, M., et al., *Gas sensing properties and p-type response of ALD TiO₂ coated carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2015. **26**(2): p. 024004.
240. Sharma, R.K., M.C. Bhatnagar, and G.L. Sharma, *Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO₂ oxygen gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997. **45**(3): p. 209-215.

241. Savenije, T.J., J.M. Warman, and A. Goossens, *Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer*. Chemical Physics Letters, 1998. **287**(1–2): p. 148-153.
242. Grätzel, M., *Nanocrystalline ceramic films for efficient conversion of light into electricity*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994. **2**(1-3): p. 673-677.
243. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
244. Arango, A.C., et al., *Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solar Energy Conversion*. Advanced Materials, 2000. **12**(22): p. 1689-1692.
245. Nowotny, J., et al., *Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(14): p. 2609-2629.
246. Johnson, R.W., A. Hultqvist, and S.F. Bent, *A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications*. Materials Today, 2014. **17**(5): p. 236-246.
247. Dameron, A.A., et al., *Aligned carbon nanotube array functionalization for enhanced atomic layer deposition of platinum electrocatalysts*. Applied Surface Science, 2012. **258**(13): p. 5212-5221.
248. Andrew, S.C., et al., *Atomic layer deposition on gram quantities of multi-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2009. **20**(25): p. 255602.
249. Farmer, D.B. and R.G. Gordon, *ALD of High- κ Dielectrics on Suspended Functionalized SWNTs*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(4): p. G89-G91.
250. Chen, G., et al., *An increase in the field emission from vertically aligned multiwalled carbon nanotubes caused by NH₃ plasma treatment*. Carbon, 2013. **52**(0): p. 468-475.
251. Jun Woo, K., et al., *Atomic layer deposition of ruthenium on plasma-treated vertically aligned carbon nanotubes for high-performance ultracapacitors*. Nanotechnology, 2014. **25**(43): p. 435404.
252. Yang-Chih, H., et al., *Deposition of platinum on oxygen plasma treated carbon nanotubes by atomic layer deposition*. Nanotechnology, 2012. **23**(40): p. 405603.
253. Farmer, D.B. and R.G. Gordon, *Atomic Layer Deposition on Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes via Gas-Phase Noncovalent Functionalization*. Nano Letters, 2006. **6**(4): p. 699-703.
254. Marichy, C., et al., *Labeling and monitoring the distribution of anchoring sites on functionalized CNTs by atomic layer deposition*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(15): p. 7323-7330.
255. Stano, K.L., et al., *Conformal Atomic Layer Deposition of Alumina on Millimeter Tall, Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(21): p. 19135-19143.

256. Kemnade, N., et al., *Non-destructive functionalisation for atomic layer deposition of metal oxides on carbon nanotubes: effect of linking agents and defects*. *Nanoscale*, 2015. **7**(7): p. 3028-3034.
257. International Conference on Ti, O.P.P., et al. *Photocatalytic purification and treatment of water and air : proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992*. Amsterdam; New York: Elsevier.
258. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *Water Research*, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
259. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. *Topics in Catalysis*, 2005. **34**(1-4): p. 49-65.
260. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008. **9**(1): p. 1-12.
261. Kitano, M., et al., *Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **325**(1): p. 1-14.
262. Cong, Y., et al., *Carbon-doped TiO₂ coating on multiwalled carbon nanotubes with higher visible light photocatalytic activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **107**(1–2): p. 128-134.
263. Anderson, C. and A.J. Bard, *Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(14): p. 2611-2616.
264. Ding, Z., et al., *Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method*. *Langmuir*, 2000. **16**(15): p. 6216-6222.
265. López-Muñoz, M.J., et al., *Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts*. *Catalysis Today*, 2005. **101**(3-4 SPEC. ISS.): p. 307-314.
266. Tennakone, K., C.T.K. Tilakaratne, and I.R.M. Kottegoda, *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films*. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 1995. **87**(2): p. 177-179.
267. Fabiyi, M.E. and R.L. Skelton, *Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000. **132**(1-2): p. 121-128.
268. Chen, Y. and D.D. Dionysiou, *TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. **62**(3-4): p. 255-264.
269. Gao, Y.M., et al., *Preparation and photocatalytic properties of titanium(IV) oxide films*. *Materials Research Bulletin*, 1992. **27**(9): p. 1023-1030.

270. El-Sheikh, A.H., et al., *Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol*. Separation and Purification Technology, 2007. **54**(1): p. 117-123.
271. Ryu, C.S., M.S. Kim, and B.W. Kim, *Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution*. Chemosphere, 2003. **53**(7): p. 765-771.
272. Alinsafi, A., et al., *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. Dyes and Pigments, 2007. **74**(2): p. 439-445.
273. Bideau, M., et al., *On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1995. **91**(2): p. 137-144.
274. Matthews, R.W. and S.R. McEvoy, *Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1992. **64**(2): p. 231-246.
275. Sabate, J., et al., *Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)*. Journal of Molecular Catalysis, 1992. **71**(1): p. 57-68.
276. Chester, G., et al., *A jacketed annular membrane photocatalytic reactor for wastewater treatment: degradation of formic acid and atrazine*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1993. **71**(3): p. 291-297.
277. Pozzo, R.L., M.A. Baltanas, and A.E. Cassano, *Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art*. Catalysis Today, 1997. **39**(3): p. 219-231.
278. Shan, A.Y., T.I.M. Ghazi, and S.A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. Applied Catalysis A: General, 2010. **389**(1–2): p. 1-8.
279. Yao, Y., et al., *Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(13): p. 4952-4957.
280. Dai, K., et al., *Multiwalled Carbon Nanotube-TiO₂ Nanocomposite for Visible-Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Evolution*. Journal of Nanomaterials, 2014. **2014**: p. 8.
281. Cao, Q., et al., *Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. **15**(6): p. 871-880.
282. Woan, K., G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund, *Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites*. Advanced Materials, 2009. **21**(21): p. 2233-2239.
283. Hamid, S.B.A., et al., *Multiwalled carbon nanotube/TiO₂ nanocomposite as a highly active photocatalyst for photodegradation of Reactive Black 5 dye*. Chinese Journal of Catalysis, 2014. **35**(12): p. 2014-2019.
284. Yang, M.-Q., N. Zhang, and Y.-J. Xu, *Synthesis of Fullerene–, Carbon Nanotube–, and Graphene–TiO₂ Nanocomposite Photocatalysts for Selective Oxidation: A Comparative Study*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(3): p. 1156-1164.

285. Xie, Y., et al., *Synthesis and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanoparticles-coated Carbon Nanotubes*. *Nanoscale Research Letters*, 2010. **5**(3): p. 603-607.
286. Yu, J., T. Ma, and S. Liu, *Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(8): p. 3491-3501.
287. Qiu, B., M. Xing, and J. Zhang, *Mesoporous TiO₂ Nanocrystals Grown in Situ on Graphene Aerogels for High Photocatalysis and Lithium-Ion Batteries*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(16): p. 5852-5855.
288. Chen, C.S., et al., *Synthesis and photocatalytic property of graphene/multi-walled carbon nanotube/ZnO nanocrystalline aggregates hybrids by spray drying method*. *Functional Materials Letters*, 2014. **07**(04): p. 1450048.
289. *Macro-3D carbon nanotube/metallic wool hierarchical hybrids for adsorptive cooling and novel TiO₂/graphene composites for photocatalytic applications*. 2012.
290. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Nat Mater*, 2005. **4**(5): p. 366-377.
291. Chu, A. and P. Braatz, *Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. Initial characterization*. *Journal of Power Sources*, 2002. **112**(1): p. 236-246.
292. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*. 2009, New York [u.a.]: Kluwer Acad. [u.a.].
293. Li, X. and B. Wei, *Supercapacitors based on nanostructured carbon*. *Nano Energy*, 2013. **2**(2): p. 159-173.
294. Long, J.W., et al., *Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes*. *MRS Bulletin*, 2011. **36**(07): p. 513-522.
295. Elcap. *Voltagramm.png*. 2012 18/07/2015]; Available from: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f2/Voltagramm.png>.
296. Barsukov, I.V., et al., *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. *Nato Science Series II*. 2006: Springer Netherlands.
297. Frackowiak, E. and F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon*, 2001. **39**(6): p. 937-950.
298. Frackowiak, E., et al., *Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes*. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(15): p. 2421-2423.
299. Emmenegger, C., et al., *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. *Journal of Power Sources*, 2003. **124**(1): p. 321-329.
300. Futaba, D.N., et al., *Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*. *Nat Mater*, 2006. **5**(12): p. 987-994.

301. Zhang, H., et al., *Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(2): p. K19-K22.
302. Hofer, M. and P.R. Bandaru, *Determination and enhancement of the capacitance contributions in carbon nanotube based electrode systems*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(18): p. 183108.
303. Zhang, Y., et al., *Preparation and electrochemical properties of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes*. Materials Letters, 2011. **65**(1): p. 49-52.
304. Nichols, J.A., et al., *Artificial introduction of defects into vertically aligned multiwalled carbon nanotube ensembles: Application to electrochemical sensors*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(6): p. 064306.
305. Du, F., et al., *Preparation of Tunable 3D Pillared Carbon Nanotube–Graphene Networks for High-Performance Capacitance*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(21): p. 4810-4816.
306. Arbizzani, C., M. Mastragostino, and F. Soavi, *New trends in electrochemical supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **100**(1–2): p. 164-170.
307. Mastragostino, M., C. Arbizzani, and F. Soavi, *Polymer-based supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **97–98**: p. 812-815.
308. Snook, G.A., P. Kao, and A.S. Best, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 1-12.
309. Wu, T.-H., et al., *Charge storage mechanism of activated manganese oxide composites for pseudocapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(24): p. 12786-12795.
310. Song, M.-K., et al., *Anomalous Pseudocapacitive Behavior of a Nanostructured, Mixed-Valent Manganese Oxide Film for Electrical Energy Storage*. Nano Letters, 2012. **12**(7): p. 3483-3490.
311. Lee, H.Y. and J.B. Goodenough, *Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V₂O₅·nH₂O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **148**(1): p. 81-84.
312. Wang, C., et al., *Hierarchical Composite Electrodes of Nickel Oxide Nanoflake 3D Graphene for High-Performance Pseudocapacitors*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(40): p. 6372-6380.
313. Zheng, J.P., P.J. Cygan, and T.R. Jow, *Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(8): p. 2699-2703.
314. Salari, M., K. Konstantinov, and H.K. Liu, *Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(13): p. 5128-5133.
315. Ghosh, D., et al., *Synthesis and Characterisations of TiO₂ Coated Multiwalled Carbon Nanotubes/Graphene/Polyaniline Nanocomposite for Supercapacitor Applications*. Journal of Applied Sciences, 2012. **2**(2): p. 70-77.

316. Sun, X., et al., *Pseudocapacitance of Amorphous TiO₂ Thin Films Anchored to Graphene and Carbon Nanotubes Using Atomic Layer Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(44): p. 22497-22508.
317. Rincón, M.E., et al., *Raman and Electrochemical Impedance Studies of Sol-Gel Titanium Oxide and Single Walled Carbon Nanotubes Composite Films*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(4-1): p. 1596-1603.
318. Fisher, R.A., et al., *Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide for Pseudocapacitive Functionalization of Vertically-Aligned Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015. **4**(2): p. M1-M5.
319. Hsieh, C.-T., et al., *Microwave synthesis of titania-coated carbon nanotube composites for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2014. **269**: p. 526-533.
320. dharma_ouct, *Picture9, 3482482487_9aab3f1e39_o.jpg*, Editor. 2009: <http://electrons.wikidot.com/dharma>.
321. Fowler, R.H. and L. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1928. **119**(781): p. 173-181.
322. Suvorov, A.L., Y.G. Abov, and V.G. Firsov, 2001.
323. Teo, K.B.K. and C. University of, *Aligned carbon nanotube technology for field emission applications*. 2002, Cambridge: University of Cambridge.
324. Huang, Z.P., et al., *Field emission of carbon nanotubes*. 2004, American Scientific Publishers. p. 401-416.
325. Cheng, Y. and O. Zhou, *Electron field emission from carbon nanotubes*. Comptes Rendus Physique, 2003. **4**(9): p. 1021-1033.
326. Lee, J.M., et al., *Selective Electron- or Hole-Transport Enhancement in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells with N- or B-Doped Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, 2011. **23**(5): p. 629-633.
327. Bayliss, K.H. and R.V. Latham, *An Analysis of Field-Induced Hot-Electron Emission from Metal-Insulator Microstructures on Broad-Area High-Voltage Electrodes*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1986. **403**(1825): p. 285-311.
328. Yu, K., et al., *Significant improvement of field emission by depositing zinc oxide nanostructures on screen-printed carbon nanotube films*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(15): p. 153123.
329. Zhirnov, V.V., et al., *Diamond coated Si and Mo field emitters: diamond thickness effect*. Applied Surface Science, 1996. **94-95**(0): p. 123-128.
330. Yan, X., B.-K. Tay, and P. Miele, *Field emission from ordered carbon nanotube-ZnO heterojunction arrays*. Carbon, 2008. **46**(5): p. 753-758.
331. Chen, P.H., et al., *Characterization and enhanced field emission properties of carbon nanotube bundle arrays coated with N-doped nanocrystalline anatase TiO₂*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **143**(3): p. 1378-1383.

332. He, K.-X., et al., *Mechanical fabrication of carbon nanotube/TiO₂ nanoparticle composite films and their field-emission properties*. *physica status solidi (a)*, 2011. **208**(10): p. 2388-2391.
333. Yang, Z., et al., *Super-long aligned TiO₂/carbon nanotube arrays*. *Nanotechnology*, 2010. **21**(50): p. 505702.
334. Yu, J., et al., *Enhanced field emission of vertically aligned core-shelled carbon nanotubes with molybdenum oxide encapsulation*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**(11): p. 114320.
335. Murawala, A.P., T.A.J. Loh, and D.H.C. Chua, *Synthesis of MoS₂ nano-petal forest supported on carbon nanotubes for enhanced field emission performance*. *Journal of Applied Physics*, 2014. **116**(11): p. 114305.
336. Chai, Y., et al., *Low-field emission from iron oxide-filled carbon nanotube arrays*. *Chinese Physics Letters*, 2005. **22**(4): p. 911-914.
337. Yan, Z., et al., *Three-Dimensional Metal-Graphene-Nanotube Multifunctional Hybrid Materials*. *ACS Nano*, 2013. **7**(1): p. 58-64.
338. Jorio, A., et al., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. *New Journal of Physics*, 2003. **5**.
339. Arepalli, S., et al., *Measurement Issues in Single-Wall Carbon Nanotubes*, in *The "How To Measure" Book Series*. 2008. p. 72.
340. Sveningsson, M., et al., *Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films*. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2001. **73**(4): p. 409-418.
341. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. *Physical Review B*, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
342. DiLeo, R.A., B.J. Landi, and R.P. Raffaele, *Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(6).
343. DiLeo, R.A., B.J. Landi, and R.P. Raffaele, *Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(6): p. 064307.
344. Antunes, E.F., et al., *Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes*. *Carbon*, 2007. **45**(5): p. 913-921.
345. Delhaes, P., et al., *A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes*. *Carbon*, 2006. **44**(14): p. 3005-3013.
346. Weber, W.H. and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*. 2000: Springer.
347. Sharifi, T., et al., *Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion*. *Carbon*, 2012. **50**(10): p. 3535-3541.
348. Bulusheva, L.G., et al., *Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes*. *physica status solidi (b)*, 2008. **245**(10): p. 1971-1974.

349. Maldonado, S., S. Morin, and K.J. Stevenson, *Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1429-1437.
350. Dresselhaus, M.S., et al., *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2010. **10**(3): p. 751-758.
351. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5–6): p. 51-87.
352. RRUFF. RRUFF ID: R140763, RRUFF ID: R120076. 1/7/2015]; Available from: <http://rruff.info/chem=Cu,O/notchem=all/display=default/>.
353. Wagner, C.D. and G.E. Muilenberg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. 1979, Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
354. Pignard, S. and E. Sarigiannidou, *Techniques de caractérisation à sonde photonique*, in *Caractérisation des matériaux*. 2007: Grenoble INP (PHELMA).
355. Ratner, B.D. and D.G. Castner, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, in *Surface Analysis – The Principal Techniques*. 2009, John Wiley & Sons, Ltd. p. 47-112.
356. Estrade-Szwarckopf, H., *XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak*. Carbon, 2004. **42**(8–9): p. 1713-1721.
357. Achour, A., et al., *Electrochemical anodic oxidation of nitrogen doped carbon nanowall films: X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy study*. Applied Surface Science, 2013. **273**: p. 49-57.
358. Bulusheva, L.G., et al., *Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015.
359. Artyushova, K. *ART OF CURVE-FITTING... OR BLACK MAGIC OF CURVE-FITTING XPS SPECTRA*. 17/07/2015]; Available from: <https://kartyush.wordpress.com/2012/05/22/art-of-curve-fitting-or-black-magic-of-curve-fitting-xps-spectra/>.
360. Kern, W., *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(6): p. 1887-1892.
361. Zhu, L., et al., *Aligned Carbon Nanotube Stacks by Water-Assisted Selective Etching*. Nano Letters, 2005. **5**(12): p. 2641-2645.
362. Yao, Y., et al., *Water Vapor Treatment for Decreasing the Adhesion between Vertically Aligned Carbon Nanotubes and the Growth Substrate*. Chemical Vapor Deposition, 2013. **19**(7-8-9): p. 224-227.
363. Mathur, A., S.S. Roy, and J.A. McLaughlin, *Transferring vertically aligned carbon nanotubes onto a polymeric substrate using a hot embossing technique for microfluidic applications*. Journal of The Royal Society Interface, 2010.

364. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*. 1994: Oxford University Press, Inc.
365. CG, Z., *Handbook of Electrochemistry*. First edition ed. 2007: Elsevier B.V.
366. Ke, Q., et al., *3D Nanostructure of Carbon Nanotubes Decorated Co₃O₄ Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitor Electrode*. *Electrochimica Acta*, 2015. **163**: p. 9-15.
367. Lin, J., et al., *3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors with High Electrochemical Performance*. *Nano Letters*, 2013. **13**(1): p. 72-78.
368. Amama, P.B., et al., *Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets*. *Nano Letters*, 2009. **9**(1): p. 44-49.
369. Zhang, G., et al., *Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. **102**(45): p. 16141-16145.
370. Acauan, L., *SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE FLORESTAS DE NANOTUBO DE CARBONO UTILIZANDO HEXANO COMO PRECURSOR*, in *Engenharia de Materiais*. 2010, UFRGS: Porto Alegre, Brasil. p. 76.
371. Jourdain, V. and C. Bichara, *Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition*. *Carbon*, 2013. **58**: p. 2-39.
372. Ebert, K.H., H.J. Ederer, and G. Isbarn, *The thermal decomposition of n-hexane*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1983. **15**(5): p. 475-502.
373. Britt, P.F., *Pyrolysis and Combustion of Acetonitrile (CH₃CN)*, in *Other Information: PBD: 22 May 2002*. 2002. p. Medium: ED; Size: vp.
374. Nxumalo, E.N. and N.J. Coville, *Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review*. *Materials*, 2010. **3**(3): p. 2141.
375. Hye Sang, P., et al., *Effects of plasma chamber pressure on the etching of micro structures in SiO₂ with the charging effects*. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 2003. **31**(4): p. 703-710.
376. Domen, K., et al., *PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM A MIXTURE OF WATER AND 2-PROPANOL ON SOME SEMICONDUCTORS*. *Chemistry Letters*, 1982. **11**(4): p. 4.
377. Pérez, N., *Electrochemistry and corrosion science*. 2004: Kluwer Academic Publishers.
378. Aravinda, L.S., et al., *ZnO/carbon nanotube nanocomposite for high energy density supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2013. **95**: p. 119-124.
379. Liu, Y., et al., *TiO₂/N-graphene nanocomposite via a facile in-situ hydrothermal sol-gel strategy for visible light photodegradation of eosin Y*. *Materials Research Bulletin*, 2014. **60**: p. 188-194.
380. Zanin, H., et al., *Field Emission from Hybrid Diamond-like Carbon and Carbon Nanotube Composite Structures*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(23): p. 12238-12243.

ANEXO A

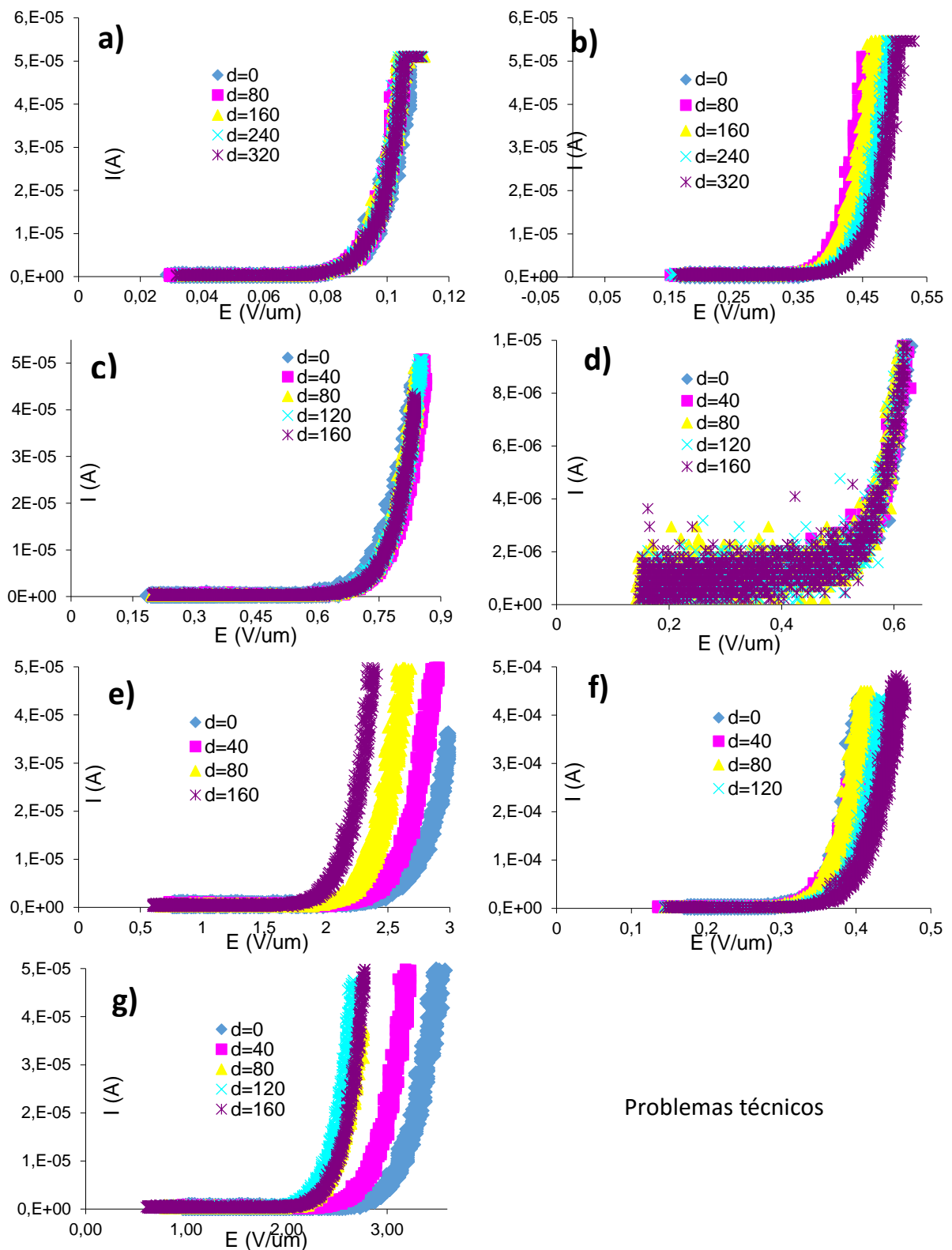


Figura A.1 – Curvas de corrente versus campo elétrico das amostras analisadas quanto a sua emissão de campo: **(a,b)** NTCP; **(c,d)** NTCN; **(e,f)** NTCP-TiO₂ e; **(g,h)** amostra com problemas técnicos.

A Figura A.1 acima apresenta as curvas de campo elétrico por corrente de emissão de todas as amostras analisadas. Na amostra da Figura A.1h, houve uma alteração na amostra no início do experimento. A legenda especifica a variação do d , não o d_{real} .

A Tabela A.1 abaixo apresenta todos os valores calculados para as amostras analisadas quanto ao suas propriedades de emissão de campo, onde: A_{real} é a área medida das amostras; D_{real} é a distância real entre anodo e a amostra; a e b são os coeficientes angular e linear, respectivamente, da aproximação linear das curvas F-N; R^2 é o erro desta aproximação; A_{EF} é a área efetiva e; E_{TH} o campo elétrico de *threshold*.

Tabela A.1 – Valores de β e A_{EF} e E_{TH} .

	$A_{real}(mm^2)$	$d_{real}(\mu m)$	a	b	R^2	β	$A_{EF}(\mu m^2)$	$E_{TH}(I=6.83\mu A)$	E_{TH} Médio
NTCNx TiO ₂	97	213	-8,5	-11,8	0,970	1802	3,27E-03	3,08	2,61 +/- 0,278
		253	-9,0	-12,2	0,973	2016	2,49E-03	2,77	
		293	-9,3	-12,1	0,971	2278	2,98E-03	2,44	
		333	-9,8	-12,5	0,979	2447	2,10E-03	2,33	
		373	-11,4	-13,0	0,957	2348	1,85E-03	2,43	
NTC TiO ₂	103	370	-10,6	-14,9	0,962	2510	2,28E-04	2,66	2,39 +/- 0,225
		410	-12,8	-13,3	0,975	2310	1,62E-03	2,52	
		450	-10,1	-16,1	0,832	3202	6,43E-05	2,33	
		530	-10,8	-16,1	0,874	3542	7,13E-05	2,06	
NTCNx	80	1613	-13,7	-14,6	0,892	8507	5,22E-04	0,74	0,75 +/- 0,004
		1653	-16,0	-13,3	0,979	7437	2,69E-03	0,75	
		1693	-16,3	-13,3	0,932	7470	2,85E-03	0,75	
		1733	-16,2	-13,7	0,948	7711	1,81E-03	0,75	
		1773	-14,7	-15,3	0,907	8703	3,03E-04	0,75	
NTCNx	97	1727	-8,5	-17,6	0,854	14632	9,76E-06	0,62	0,61 +/- 0,008
		1767	-10,9	-15,5	0,896	11650	1,32E-04	0,61	
		1807						0,60	
		1847						0,60	
		1887						0,60	
NTC	31	5170	-4,7	-14,4	0,916	78957	7,65E-05	0,09	0,09 +/- 0,001
		5250	-4,7	-14,5	0,931	80202	6,61E-05	0,09	
		5330	-5,2	-13,5	0,964	73438	2,28E-04	0,09	
		5410	-5,5	-13,2	0,966	70965	3,33E-04	0,09	
		5490	-5,3	-13,8	0,964	74086	1,81E-04	0,09	
NTC	75	819	-4,1	-11,6	0,859	14313	9,35E-04	0,42	0,42 +/- 0,013
		899	-4,2	-12,3	0,883	15430	4,88E-04	0,41	
		979	-4,7	-12,1	0,931	14882	7,93E-04	0,41	
		1059						0,43	
		1139	-5,2	-14,2	0,808	15850	1,10E-04	0,44	
NTC TiO ₂	36	1397	-5,7	-10,7	0,951	17625	4,41E-03	0,31	0,32 +/- 0,012
		1437	-5,8	-10,9	0,933	17810	3,68E-03	0,31	
		1477	-6,3	-10,4	0,943	16922	7,27E-03	0,33	
		1517	-6,7	-10,9	0,942	16301	4,95E-03	0,34	
		1557	-7,2	-10,7	0,934	15485	7,20E-03		
NTCNx TiO ₂	74	Problemas técnicos							