

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir
da pirólise em altas pressões de precursores
carbonáceos dispersos em matrizes inertes***

Antonio Emel López Villanueva

Tese de doutorado, realizada sob orientação da professora Dra. Naira Maria Balzaretto e co-orientado pelo Prof. Dr. João A. Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Março do 2012.

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Resumo

Neste trabalho foi apresentada uma nova rota, bastante promissora, para síntese de materiais nanoestruturados a partir de precursores dispersos em matriz inerte, utilizando altas pressões para coibir processos difusivos. O sistema selecionado para o estudo sistemático foi o Aerosil, que consiste de grãos nanométricos de sílica recobertos com grupos metila em diferentes concentrações. Trata-se de um sistema comercial, de baixo custo, que apresenta dispersão em nível atômico de material carbonáceo na matriz inerte de sílica. Além disso, apresenta a vantagem adicional da matriz de sílica poder ser facilmente removida após o processamento em altas pressões através de ataque químico com ácido fluorídrico.

Foram realizados experimentos na faixa de 1,25 a 7,7 GPa e temperaturas entre 1000 e 1500 °C. As amostras foram analisadas por microespectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão para a caracterização das fases carbonáceas formadas. As amostras processadas em 1,25 e 2,5 GPa para diferentes valores de temperatura e tempos de processamento apresentaram espectros Raman particularmente interessantes, com pico D significativamente intenso e estreito ($I_D/I_G \sim 6$ e $\text{FWHM} \sim 25 \text{ cm}^{-1}$). Estas características, de acordo com a literatura, indicam a presença de nanografenos, os quais eram produzidos, até agora, apenas a partir de bombardeamento de íons em planos grafênicos micrométricos ou por rotas químicas que não produzem amostras puras.

A ideia central desse trabalho é impedir a formação de grandes emaranhados de átomos de carbono durante a pirólise de precursores orgânicos, especialmente hidrocarbonetos, através de dois artifícios: (1) o isolamento de pequenos grupos de moléculas em matriz nanométrica inerte, especialmente na superfície dos nanogrãos dessa matriz, e (2) o uso de alta pressão para restringir movimentos dos átomos de carbono pela eliminação de espaços livres e redução de difusão, enquanto permite a saída de átomos de

hidrogênio os quais, pelo seu pequeno tamanho, podem difundir mais facilmente pela estrutura da matriz. Desta forma, o efeito da temperatura neste processo de pirólise seria principalmente de permitir a quebra das ligações do hidrogênio e sua posterior eliminação via difusão pela matriz, ficando os átomos de carbono impedidos de grandes movimentos e, portanto, da formação de arranjos espaciais muito diferentes da sua configuração original. Assim, em havendo um recobrimento da superfície de nanogrãos de sílica por grupos metila, o resultado final seria justamente uma estrutura planar de átomos de carbono. Como a pressão desfavorece a presença de vazios, nanografenos seriam formados.

O tratamento térmico posterior das nanoestruturas, à pressão ambiente, revelou que elas são estáveis até ~ 700 °C. A partir desta temperatura, o espectro Raman corresponde a picos D e G alargados, provavelmente devido à minimização de energia de contorno (borda), com o encurvamento dos nanografenos através da formação de pentágonos. A estrutura resultante seria semelhante a do carbono amorfo.

Abstract

In this work it was presented a new route to synthesize carbon nanostructures based on the dispersion of precursor materials inside an inert matrix processed under high pressure to inhibit the diffusion mechanisms. The selected system investigated was Aerosil, a low cost commercial material containing carbon atoms dispersed at atomic level as methyl groups chemically attached to the surface of the silica grains of nanometric size. In addition, the silica matrix can be easily removed after the pyrolysis under high pressure by chemical etching with fluoridric acid.

The experiments were performed from 1,25 to 7,7 GPa in the temperature range from 1000 e 1500 °C. Raman spectroscopy and transmission electron microscopy were used to characterize the samples. The Raman spectra of the samples pyrolised at 1,25 and 2,5 GPa at different temperatures showed remarkable features such as a very intense and narrow D peak ($I_D/I_G \sim 6$ and $FWHM \sim 25 \text{ cm}^{-1}$). According to the literature, these features are related to nanographenes, produced, up to now, only by ion bombardment of large graphene sheets, creating nanometric regions, or by chemical routes that usually ended up introducing impurities in the graphene samples.

The main idea of this work is to prevent the formation of large entanglements of carbon atoms during the pyrolysis of organic precursors, especially hydrocarbons, by: (1) isolating small groups of molecules inside an inert nanometric matrix, especially at the surface of nanometric size grains of the matrix, and (2) using high pressure to inhibit the movement of the carbon atoms, eliminating voids and minimizing the diffusion. The elimination of the hydrogen atoms by diffusion is allowed due to their reduced size. The

effect of high temperature in this process would mostly be related to the elimination of hydrogen through diffusion by the matrix, while preventing carbon atoms to do large movements and, therefore, to form large aggregates very different from their original configuration. As a consequence, considering a uniform coating of methyl groups at the surface of the silica grains, the result of the pyrolysis under high pressure would be a planar structure of carbon atoms. Since high pressure inhibit the formation of voids, nanographene sheets would be formed in-between the silica grains.

The annealing of the carbon nanostructures at atmospheric pressure revealed that they were stable up to ~700 °C. For higher temperatures, the Raman spectrum contained large D and G bands, similar to amorphous graphite, probably due to the minimization of the energy related to the dangling bonds at the rim of the nanographenes. This minimization should possibly be related to the bending of the graphene sheets through the formation of pentagons.

Agradecimentos

A Deus, por ter traçado meu caminho em um país tão acolhedor, onde me senti a vontade e onde conquistei grandes e maravilhosos amigos.

A minha família, que é minha fortaleza, e que me deu o afeto suficiente para vencer as saudades causadas pela distância.

Aos Professores Dr^a. Naira Maria Balzaretto e Dr. João A. Herz da Jornada, pelo grande interesse, permanente dedicação e disponibilidade para me orientar neste trabalho.

Ao professor Dr. Altair Soria por ser a pessoa que teve a gentileza de me dispensar sua atenção nos momentos difíceis e que apontou sugestões para aperfeiçoar minha atuação no LAPMA.

A meus colegas do LAPMA pela acolhida que recebi, pelos bons momentos que compartilhamos e por terem sido um permanente estímulo para alcançar este objetivo.

A seu Otelo por ter sido meu grande amigo e conselheiro ao mesmo tempo por seu valioso suporte técnico para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Física e da UFRGS, que com sua infraestrutura, possibilitaram a realização da minha pesquisa.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Lista de figuras

Capítulo 2

- Fig. 2.1 *Diagrama de fases do carbono, adaptado de [14] e outros [16, 18, 98].* 6
- Fig. 2.2 *Função $T_{GD}(x)$ para nanofases de carbono. A linha sólida mostra a visão do modelo baseado na equação (2.7). As linhas tracejadas denotam o modelo predito para $f \approx \gamma$. Os símbolos tipo losango e círculos denotam resultados experimentais e os triângulos denotam outro resultado teórico avaliado segundo o modelo de carga de rede. Os símbolos x e + correspondem a resultados experimentais para o tamanho das nanoestruturas na transição nanodiamante - fulereno e nanodiamante - carbono tipo cebola, a 1300 e 1400 K respectivamente [14].* 10
- Fig. 2.3 *Diagrama de fases T-P para carbono volumétrico e nanocristalino, baseado nas equações apresentadas no texto. A linha sólida representa partículas de tamanho volumétrico, as linhas tracejadas correspondem a partículas entre 2 e 5 nm respectivamente. Três regiões de estabilidade são representadas [14].* 11
- Fig. 2.4 *Diagrama de fases esquemático tridimensional para o carbono [16].* 12
- Fig. 2.5 *Diagrama de fases tridimensional indicando a mudança na posição do ponto triplo em função do tamanho da partícula, x . A fase nanodiamante é a mais estável em condições ambientais [18], para partículas de carbono.* 13
- Fig. 2.6 *Grafite hexagonal (esquerda) e posicionamento relativo dos átomos entre duas camadas superpostas para grafite turbostrático (direita) [78].* 15
- Fig. 2.7 *Diamante com estrutura cúbica (esquerda) e hexagonal (direita).* 15

Fig. 2.8	<i>Carbono amorfo [109].</i>	17
Fig. 2.9	<i>Fulerenos C_{60} e nanotubo de parede simples SWNT [90,91].</i>	17
Fig. 2.10	<i>Estrutura do grafeno de camada única.</i>	18
Fig. 2.11	<i>Hibridação sp^2 no grafeno.</i>	19
Fig. 2.12	<i>Grafeno, um plano de átomos formando uma rede hexagonal [11, 118].</i>	20
Fig. 2.13	<i>Formação de grafano [23].</i>	21
Fig. 2.14	<i>Representação esquemática do grafeno e grafano teoricamente proposto. Os átomos de hidrogênio se mostram como esferas menores [25].</i>	22
Fig. 2.15	<i>Movimentos dos modos vibracionais do carbono associados aos picos característicos G e D: (a) Modo G e (b) Modo D. Note-se que o modo G tem um movimento relativo dos átomos de carbono sp^2 e pode ser observado também em cadeias cíclicas [38].</i>	23
Fig. 2.16	<i>Espectros Raman para algumas estruturas de carbono [86].</i>	23
Fig. 2.17	<i>Espectro Raman do grafeno de uma até quatro camadas [31].</i>	24
Fig. 2.18	<i>(a) Espectros Raman para o grafeno (superior) convertido para grafano (intermediário) e tratado termicamente (inferior) (10 W, 1 Torr, 9 min; ie., 90 W x Torr x min ; (b) Espectros Raman para grafeno hidrogenado (10 W, 1 Torr, 3 min; ie., 30 W x Torr x min) excitadas com lasers de 2,71, 2,33 e 1,96 eV [128].</i>	25
Fig. 2.19	<i>Relação I_D/I_G para três diferentes amostras de grafeno em função da distância média entre defeitos induzidos por irradiação [71].</i>	26

Capítulo 3

Fig. 3.1	<i>Câmara toroidal usada no laboratório de altas pressões.</i>	29
Fig. 3.2	<i>Dimensões da câmara de alta pressão utilizada no laboratório de altas pressões e distribuição de pressão na gaxeta durante o processo de compressão.</i>	30
Fig. 3.3	<i>Seção transversal da configuração da célula de reação para processamentos em alta pressão e alta temperatura (APAT). A: Gaxeta cerâmica, B:</i>	

	<i>Cilindro de grafite JP1300, C: Disco de grafite JP1300, D: Disco de pirofilite, E: Disco de h-BN, F: Cilindro de h-BN, G: Amostra.</i>	32
Fig. 3.4	<i>Curva de pressão de óleo vs. força exercida na câmara.</i>	33
Fig. 3.5	<i>Diagrama elétrico para o sistema de aquecimento.</i>	34
Fig. 3.6	<i>Vista da montagem para a calibração de pressão (esquerda) e detalhe do isolamento elétrico do calibrante (direita) [109].</i>	36
Fig. 3.7	<i>Circuito para calibração de pressão (na posição 1) e calibração de temperatura (na posição 2).</i>	36
Fig. 3.8	<i>Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.</i>	37
Fig. 3.9	<i>Montagem para a calibração de temperatura (esquerda) e detalhe do posicionamento do termopar (direita) [109].</i>	38
Fig. 3.10	<i>Curva de calibração de temperatura para experimentos em 2.5 GPa.</i>	38
Fig. 3.11	<i>Distribuição de partículas de sílica pirogênica em função da temperatura.</i>	41
Fig. 3.12	<i>Representação esquemática de uma partícula de Aerosil hidrofílico [96] e espectro de absorção infravermelho característico.</i>	41
Fig. 3.13	<i>Representação esquemática de uma partícula de Aerosil hidrofóbico [95] e o espectro de absorção infravermelho característico.</i>	42

Capítulo 4

Fig. 4.1	<i>Diagrama ilustrativo do procedimento experimental adotado: amostra em pó é compactada e processada em altas pressões e altas temperaturas. Durante a pirólise, o hidrogênio é eliminado, permitindo a formação de nanoestruturas carbonáceas entre os grãos da matriz de sílica. Esta matriz pode ser removida através de ataque com ácido fluorídrico, liberando as nanoestruturas de carbono.</i>	47
Fig. 4.2	<i>(a) Espectros Raman para Aerosil em pó, (b) Espectros Raman para Aerosil processado a 2,5 GPa, 1100 °C durante 5 min.</i>	49
Fig. 4.3	<i>Espectros Raman da amostra de Aerosil R974 processado em 1000 °C durante 10 s em 1,25, 2,5, 4 e 7,7 GPa. Os espectros estão deslocados verticalmente para maior clareza.</i>	50

- Fig. 4.4 *Espectros Raman da amostra de Aerosil R974 após tratamentos em diferentes temperaturas, à pressão ambiente.* 51
- Fig. 4.5 *Espectros Raman para Aerosil R812S processados em 2,5 GPa durante 10 s, em diversas temperaturas. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.* 52
- Fig. 4.6 *Largura de linha do pico G em função da temperatura de processamento, para amostras de Aerosil processadas em 2,5 GPa e 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.* 53
- Fig. 4.7 *Relação I_D/I_G em função da temperatura para as amostras de Aerosil processadas a 2,5 GPa, durante 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.* 54
- Fig. 4.8 *Tamanho de cristalito, L_a , em função da temperatura para as amostras de Aerosil processadas a 2,5 GPa, durante 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.* 55
- Fig. 4.9 *Espectros Raman para a amostra de Aerosil R812S processada a a) 2,5 e 1000 °C, b) 2,5 GPa e 1200 °C, c) 7,7 GPa e 1000 °C e d) 7,7 GPa e 1200 °C em períodos de processamento de 30 s, 2 min e 10 min.* 56
- Fig. 4.10 *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para estruturas tipo graphene-like obtidas a partir do processamento de Aerosil R812S a 2,5 GPa e 1200 °C durante 2 min.* 57
- Fig. 4.11 *Amostra de parafina confinada dentro de Aerosil 200 antes do processamento em APAT.* 58
- Fig. 4.12 *Espectros Raman para a amostra de parafina dispersa dentro de Aerosil 200 processada a: (a) 2,5 GPa e 1000 °C; (b) 2,5 GPa e 1200 °C; (c) 7,7 GPa e 1000 °C, e (d) 7,7 GPa e 1200 °C em períodos de: 30 s, 2 min e 10 min.* 59
- Fig. 4.13 *(a) Relação FWHM para o pico D em função do tempo de processamento a 2,5 GPa e temperaturas de 1000 e 1200 °C para amostras de Aerosil R812S e parafina embutida dentro de Aerosil 200. (b) Tendência da largura do pico*

- D para a amostra de parafina embutida no Aerosil 200 e processada em 7.7 GPa.* 62
- Fig. 4.14* *Imagens TEM para estruturas tipo graphene-like e tubos obtidas a partir do processamento de parafina embutida em Aerosil 200 processadas a 2,5 GPa e 1200 °C durante 30 s.* 63
- Fig. 4.15* *(a) e (b) Micrografia MEV para amostra de vaselina dispersa em Aerosil 200 e processadas 2,5 GPa, 1200 °C durante 10 s. (c) e (d) Micrografia TEM para amostra de vaselina dispersa em Aerosil 200 e processada 2,5 GPa, 1200 °C durante 10 s.* 64
- Fig. 4.16* *Imagens TEM para estruturas tipo: (a)-(b) Graphene-like e tubos; (c)-(d): Helicóides; formados durante processamento de vaselina (5% em massa) dispersa em Aerosil 200 (95% em massa) a 2,5 GPa e 1500 °C durante 10 s.* 65
- Fig. 4.17* *Espectros Raman para a mistura de vaselina (5% em massa) dispersa em aerosil 200 (95% em massa) e processada a 2,5 GPa, 1000 °C, 1200 °C e 1500 °C, durante 10 s.* 66
- Fig. 4.18* *Tratamento térmico ao ar da amostra de Aerosil R812S processada previamente a 1000 °C, 2,5 GPa e 10 s.* 68
- Fig. 4.19* *Amostra de grafite monocristalino tratada termicamente ao ar durante 10 minutos em diferentes temperaturas.* 69
- Fig. 4.20* *Morfologia e características sequenciais dos espectros Raman para Aerosil R812S: a) Em pó, b) Processada a 1000 °C, 2,5 GPa e 30 s e c) Após tratamento térmico a 800 °C em atmosfera de gás inerte durante 15 minutos.* 70
- Fig. 4.21* *a) e b) imagens por microscopia de transmissão das estruturas carbonáceas originárias da amostra de Aerosil R812S processada em 2,5 GPa, 1000 °C durante 10 s que foi submetida a tratamento químico com HF diluído ao 50% em água deionizada: c) e d) estruturas de carbono tipo calotas e fitas, obtidas depois de tratamento térmico a 900 °C ao ar durante 15 min.* 72
- Fig. 4.22* *Tratamento térmico para Aerosil R812S em atmosfera de argônio, durante 15 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e fluxo de 50 ml/min, realizado após a pirólise a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min.* 73

- Fig. 4.23 *Espectros Raman comparativos para Aerosil R812S processado a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min, após tratamento térmico em atmosfera de argônio, durante 15 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e fluxo de 50 ml/min, 900 °C e para um ponto localizado no interior do material após o tratamento térmico. Os espectros foram deslocados para facilitar a visão.* 74
- Fig. 4.24 *Imagem de TEM da amostra de Aerosil R812S processada a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min e após tratamento térmico a 900 °C em atmosfera de argônio. A matriz de sílica foi removida com ataque ácido. (As imagens após do processamento e tratamento químico do Aerosil R812S, mostram-se na figura 4.10).* 75
- Fig. 4.25 *Tratamento térmico para grafeno disperso sobre silício, obtido a partir da pirolise de Aerosil 812 a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min em atmosfera de argônio (fluxo de 50 ml/min durante 15 min).* 76
- Fig. 4.26 *Comportamento da largura da banda D em função da temperatura do tratamento térmico em atmosfera de argônio (fluxo de 50 ml/min durante 15 min,) para nanoestruturas de carbono contidas na matriz de Aerosil R812S e dispersas sobre substrato de silício.* 77
- Fig. 4.27 *Espectros Raman obtidos para cada etapa do tratamento térmico realizado para a parafina após processamento a 1000 °C, 2,5 GPa, 10 s, ao ar durante 15 minutos.* 78
- Fig. 4.28 *Espectros Raman para PRINTEX 60 processado a 2,5 GPa e 1200 °C durante 30 s e as etapas de tratamento térmico aplicadas ao ar.* 80
- Fig. 4.29 *Espectros Raman para PRINTEX 60 processado a 7,7 GPa e 1200 °C durante 30 s e as etapas de tratamento térmico aplicadas ao ar.* 81
- Fig. 4.30 *Variação da largura do pico G em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, aplicado a todas as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.* 82
- Fig. 4.31 *Variação da largura do pico D em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, aplicado a todas as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.* 83

- Fig. 4.32 *Razão entre as intensidades (áreas) dos picos D e G (I_D/I_G), em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, para as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.* 84
- Fig. 4.33 *Relação entre a variação da largura e a posição para o pico G para as diversas amostras submetidas a tratamento térmico escalonado, com fluxo de ar controlado.* 85
- Fig. 4.34 *Relação entre $FWHM_G$ vs I_D/I_G para todas as amostras estudadas (superior). Proposta de Niwase et al., para caracterizar as nanoestruturas de carbono (inferior)[6, 64, 93]. Os dados referentes aos nanowalls foram obtidos na ref. [6].* 86
- Fig. 4.35 *Relação entre $FWHM_D$ vs I_D/I_G para todas as amostras estudadas.* 87

Lista de tabelas

Capítulo 3

- Tabela 3.1* Valores de pressão de transformação polimórfica de alguns elementos e compostos utilizados para calibração de alta pressão. Alguns pontos fixos usados para calibração de pressão a temperatura ambiente [22, 85]. 35
- Tabela 3.2* Dados físico-químicos de Aerosil (Evonik, Ind.) [3]. 42
- Tabela 3.3* Algumas propriedades fisicoquímicas da parafina, Petrobras Soluções Químicas, www.br.com.br, [87]. 43
- Tabela 3.4* Algumas propriedades físico-químicas da vaselina líquida [(T3Q química-
http://www.t3quimica.com/userfiles/file/CATALOG/ESP/catalogo_general_2009_v2.pdf 44
- Tabela 3.5* Propriedades do PRINTEX 60 (Degussa Engineering Carbons [97].
<http://www.thecarycompany.com/adobe/degussa-blacks/Printex60.pdf> 45

Capítulo 4

- Tabela 4.1* Parâmetros Raman para amostras de parafina embutidas dentro de Aerosil 200 (PA₂₀₀) e Aerosil R812S (A₈₁₂) processadas a 2.5 e 7.7 GPa, 1000 °C e 1200 °C, em períodos de processamento de 30 s, 2 min e 10 min. 60

Sumário

1.	Introdução	1	
	1.1	Problema de interesse	2
2.	Estado da arte	4	
	2.1	Diagrama de fases do carbono	4
	2.2	Estruturas de Carbono	13
	2.2.1	Grafite	14
	2.2.2	Diamante	15
	2.2.3	Nanoestruturas de carbono	16
	2.2.4	Grafenos	18
	2.2.5	Grafanos	21
	2.3	Espectroscopia Raman no carbono	22
3.	Parte experimental	27	
	3.1	Metodologia	27
	3.2	Geração de alta pressão em câmaras de grande volume	28
	3.3	Conjunto gaxeta célula de reação	30
	3.4	Sistema de aquecimento	33
	3.5	Calibração de pressão e temperatura	34

3.6	Espectroscopia Raman – Equipamento no LAPMA	39
3.7	Microscopia eletrônica	39
3.8	Amostras utilizadas	40
3.8.1	Aerosil	40
3.8.2	Parafina	43
3.8.3	Vaselina	44
3.8.4	PRINTEX 60	45
3.9	Metodologia experimental	46
4.	Resultados	47
4.1	Silica pirogênica – Aerosil	47
4.1.1	Efeito da pressão	50
4.1.2	Efeito da temperatura	52
4.1.3	Efeito do tempo de processamento	55
4.1.4	Efeito da dispersão	57
4.1.5	Efeito do tratamento térmico	67
4.2	Parafina	77
4.3	PRINTEX 60	79
4.4	Análise conjunta	82
5.	Conclusões	89
	Sugestões para continuidade do trabalho	92
	Apêndice	93
	Referências bibliográficas	94

1

Introdução

O diamante e o grafite são materiais com propriedades físicas e químicas completamente distintas, porém com a mesma constituição: carbono. Novas fases nanoestruturadas de carbono tem sido descobertas a partir da década de 80, como o fulereno, os nanotubos e os grafenos, os quais são planos avulsos de carbono com hibridização sp^2 . Os grafenos tem uma gama de propriedades muito interessantes, como condução balística, comportamento dos elétrons como férmions de Dirac, propriedades semicondutoras quando dopadas, permitindo a fabricação de uma nova geração de transistores, além de serem um “cristal” bidimensional. Essas características levaram à outorga do premio Nobel de Física a Geim e Novoselov no ano 2010 pela caracterização das propriedades do grafeno [1, 2, 3, 4].

A possibilidade de que o carbono se hibridize de três formas diferentes, com diferentes topologias, enseja uma ampla gama de novas fases nanoestruturadas. A produção de fases nanoestruturadas de carbono é feita geralmente através de processos envolvendo descargas em arcos ou em plasma para o fulereno [5, 6, 7], ou via crescimento a partir da fase vapor com catalisadores apropriados, para o caso de nanotubos [5]. A produção de grafenos envolve em geral, a microclivagem mecânica de grafite ou técnicas mais elaboradas como esfoliação química, decomposição do SiC, crescimento a partir de fase vapor, etc. [8, 9, 10, 11, 12].

No estudo de materiais nanoestruturados, a área superficial desempenha um papel decisivo na determinação das propriedades destes materiais devido ao valor da energia de superfície ser comparável ou até mais importante que a energia de volume,

por uma questão de escala. O controle das dimensões dos aglomerados de partículas na escala nanométrica é, portanto, muito importante, pois as propriedades físicas e químicas das nanopartículas dependem fortemente das dimensões dos aglomerados. Além disso, a estabilidade de fases depende do tamanho de partículas [13, 14]. A pirólise de diferentes tipos de precursores tem sido bastante empregada na produção de muitos tipos de materiais [15]. Especificamente no caso do carbono, a pirólise de diferentes precursores pode resultar em materiais com propriedades diferentes como grafite, fibras de carbono e carbono vítreo. Contudo, a produção de materiais nanométricos através de uma simples pirólise fica, em geral, inviabilizada, pois, à medida que o precursor vai se decompondo para resultar somente carbono há, naturalmente, a formação de uma estrutura onde um grande número de átomos está conectado, ou seja, o material resultante não é nanométrico. É necessário, então, um método através do qual seja possível realizar a pirólise a partir de precursores nanométricos isolados e que este isolamento seja mantido durante a pirólise.

A proposta deste trabalho é investigar o efeito da pirólise de materiais carbonáceos dispersos em matriz inerte conduzida sob altas pressões, em condições de quase equilíbrio. Neste caso, espera-se que a pressão reduza drasticamente a difusão superficial e elimine espaços vazios, isolando os aglomerados de átomos de carbono enquanto o hidrogênio for liberado durante a pirólise.

1.1 Problema de interesse

Devido à estabilidade das fases do carbono, a possibilidade de se produzir nanoestruturas com dimensões bem definidas e controláveis tem um grande interesse em nanometrologia. Neste contexto, o problema central a ser abordado neste trabalho está relacionado ao desenvolvimento de uma rota inovadora para produção de fases nanoestruturadas de carbono, com controle do tamanho de aglomerado, utilizando diferentes precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes e processados em condições extremas de pressão e temperatura.

Como a estabilidade de fases depende do tamanho de partícula e da temperatura, o objetivo é realizar tratamentos térmicos de precursores carbonáceos altamente dispersos em uma matriz inerte, em diferentes condições de pressão, mantendo o

isolamento de cada partícula e inibindo, portanto, o crescimento induzido pela elevada temperatura e controlando o tamanho dos aglomerados.

O presente trabalho de tese consiste em cinco capítulos. O primeiro capítulo tem por objetivos apresentar o problema de interesse e a proposta para desenvolvimento do trabalho. O capítulo 2 destina-se à revisão bibliográfica referida a aspectos teóricos de interesse para o trabalho, procedimentos experimentais e técnicas de análise. O capítulo 3 se refere à parte experimental desenvolvida e identifica os materiais precursores e suas características. No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais, caracterização e análise para cada material estudado. No capítulo 5 são indicadas as conclusões do trabalho desenvolvido.

2

Estado da arte

2.1 Diagrama de fases do carbono

No ano 1878 Gibbs formulou a teoria para a termodinâmica de fases em equilíbrio, transformando a termodinâmica de ciclos em termodinâmica de potenciais introduzindo o potencial químico. Partindo da equação fundamental para a energia interna $U(S,V,N)$, temos:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right) dN \quad (2-1)$$

A equação (2-1) foi generalizada por Gibbs permitindo explicar as variações energéticas em um número N_i de moléculas das diferentes componentes num sistema termodinâmico. Como resultado, a variação da energia interna U expressa na equação (2-1) [17], torna-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i u_i dN_i \quad (2-2)$$

onde, u_i , denota o potencial químico da componente i [17].

O diagrama de fases de um sistema formado por um único elemento é uma espécie de mapa de equilíbrio que exhibe a disposição das fases de menor energia livre de Gibbs em diferentes pressões e temperaturas [16, 18, 109]. A transição de fase está vinculada a mudanças na densidade e estrutura do material.

O diagrama de fases para o carbono proposto por Bundy et al. mostrado na figura 2.1 [14, 16, 18], mostra que o grafite pode ser submetido a uma transição de

primeira ordem para a fase diamante sob os efeitos da pressão. Tanto a fase grafite como a diamante podem se fundir por ação da temperatura para criar a fase líquida.

Precisamente o grafite, com hibridação sp^2 , é estável a níveis de macroescala, enquanto o diamante, com hibridação sp^3 , é metastável nas condições de pressão e temperatura ambiente. Pesquisas recentes no diagrama de fases do carbono forneceram novos dados que facilitam realizar importantes mudanças nas linhas de transição indicadas. Atualmente a posição do ponto triplo D-G-L (Diamante-Grafite-Líquido) é ainda controversa e a origem da estabilidade física do nanodiamante não está bem definida [14].

A nanotermodinâmica estuda pequenos sistemas usando os métodos da termodinâmica estatística. Sistemas pequenos são aqueles que mostram comportamento não extensivo e contem um numero finito de partículas. Uma das mais importantes aplicações da nanotermodinâmica é estabelecer a origem das fases respectivas, onde a estabilidade relativa pode ser perfeitamente analisada através das variáveis T, P e x [14, 16, 18].

Na figura 2.1, a região de fases termodinamicamente estáveis para o carbono vem definida pela linha curva que contorna as regiões G, F e B que é o limite de estabilidade do grafite e diamante [18, 22, 80, 109].

A região A no diagrama mostrado é utilizada para a síntese de diamante em alta pressão a partir de grafite com uso de catalisadores metálicos. Esta não é uma transformação sólido-sólido, pois o carbono de origem gráfitica dissolve-se num metal solvente catalisador antes de formar cristais precipitados de diamante. A energia de ativação é de aproximadamente 125 -165 kJ/mol.

A região B, na linha **BFG**, é a fronteira acima da qual (região de pressões mais elevadas) é observada a transformação sólido-sólido bastante rápida (< 1 ms) e completa de grafite em diamante. Esta transformação sempre produz diamante de tipo cúbico. Experimentalmente isto é feito pressionando o grafite acima de 12 GPa e aquecendo a amostra através de um pulso de corrente elétrica ou de radiação laser.

A linha C define o limite a partir do qual (região de temperaturas mais elevadas) ocorre uma transformação rápida e completa de grafite em líquido. A área entre as linhas C' e C, é uma região onde é possível a formação de grafite nanoestruturado a partir do diamante.

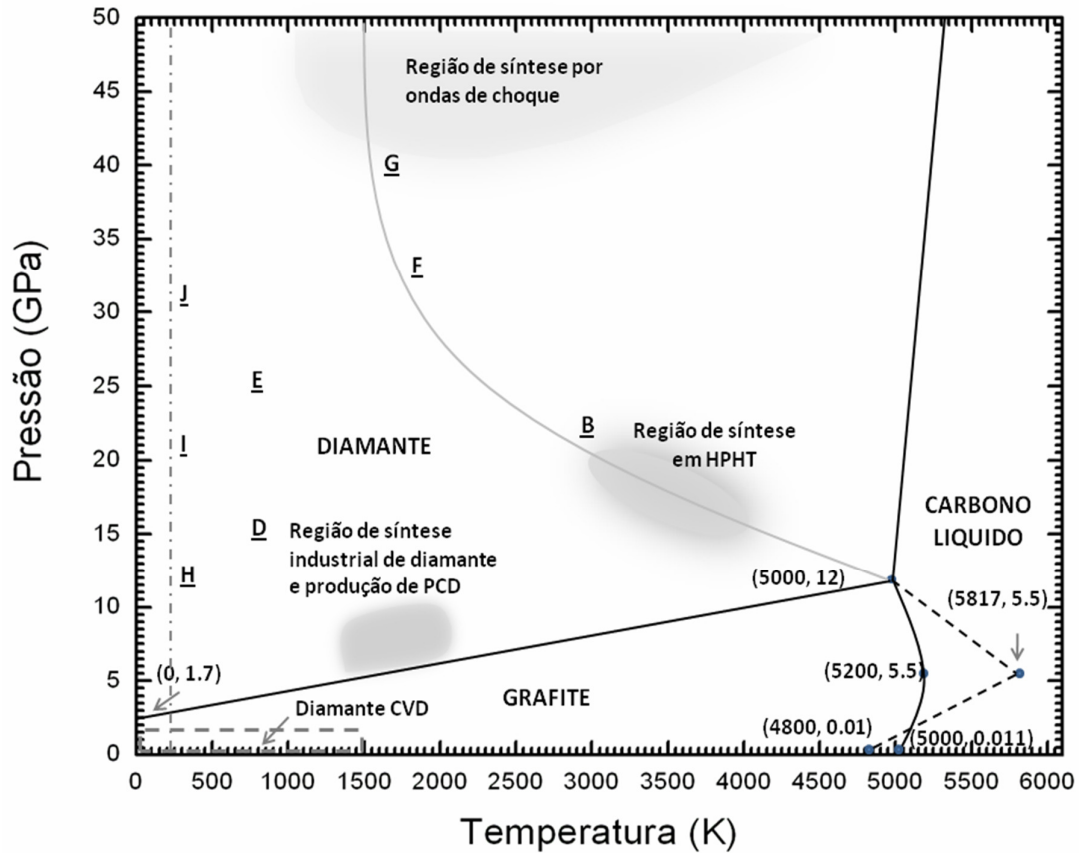


Fig. 2.1: Diagrama de fases do carbono, adaptado de [14] e outros [16, 18, 98].

A região **D** demarca a região termodinâmica onde um monocristal hexagonal de grafite é transformado de modo gradual em diamante. Esta transformação acontece quando o grafite é submetido a pressões cisalhantes acima de 12 GPa, com a componente principal da tensão paralela ao eixo cristalográfico “c”. Para que a fase de alta pressão seja retida nas condições ambiente, é necessário realizar um recozimento a temperaturas de 800-200 K, sob alta pressão.

A região **E** marca os limites superiores das condições de processamento por ondas de choque, que convertem as partículas de grafite do tipo hexagonal (contidas numa matriz metálica para ser possível o chamado “quenching” metálico) em diamante tipo hexagonal.

A região **F** define os limites superiores para processamentos por ondas de choque que convertem o grafite do tipo hexagonal (envolto numa matriz metálica), em diamante do tipo cúbico.

A linha tracejada **BFG** marca o limiar dos valores de pressão e temperatura, aplicados em ciclos rápidos, a partir dos quais ocorre a conversão de qualquer tipo de grafite, ou de diamante hexagonal, para diamante cúbico. Evidências experimentais indicam que a linha **BFG** corresponde à energia de ativação limite para uma transformação rápida do grafite comprimido, ou diamante hexagonal, para a fase diamante cúbico [109].

Quando um monocristal de grafite hexagonal simples é comprimido segundo sua direção cristalina “c” ao longo do caminho **HIJ**, este mantém sua estrutura até a região de pressão **HI**, onde perde algumas de suas propriedades ópticas como refletividade, condutividade e opacidade. Para pressões que vão desde aproximadamente 23 GPa, até a região **J** ou mais, o espectro Raman é semelhante ao do carbono amorfo. Se a amostra é aquecida de **J** até **G**, ela rapidamente se transforma em diamante cúbico.

Teoricamente, um cristal perfeito de grafite à temperatura de 0 K poderia ser comprimido à pressão de 80 GPa antes de se transformar espontaneamente em diamante. Este diagrama de fases, entretanto, desconsidera efeitos de barreira cinética associada às mudanças estruturais.

Para grãos nanométricos, o comportamento polimórfico do carbono considerando a tensão superficial e a pressão interna nos nanocristais é investigado pela nanotermodinâmica. Tem-se observado que o nanodiamante é mais estável que o nanografite nessa escala [14].

A dependência do tamanho de partícula em função da pressão e temperatura mostra que o ponto triplo D-G-L, se desloca para regiões de temperatura e pressão mais baixas para partículas com menores dimensões [14].

De acordo com Bundy *et al.* (1996) citado por [14, 22], a função da linha de equilíbrio de fases D-G para o estado volumétrico da figura 2.1 é aproximadamente:

$$P(T) = 1,7 \times 10^6 + 2,02 \times 10^9 \quad (2.3)$$

onde a temperatura está em unidades K e a pressão em Pa.

Com as correções realizadas a partir de dados experimentais recentes [14], as funções para a temperatura de transição nas fronteiras de fase em função da pressão T(P) são:

$$T_{GD}(\infty, P) = -825,243 + 485,437 P \quad (2.4)$$

$$T_{GL}(\infty, P) = \begin{cases} 4798,148 + 185,246P & \rightarrow 0,01 \leq P \leq 5,5 \\ 6508,304 - 125,692P & \rightarrow 5,5 \leq P \leq 12 \end{cases} \quad (2.5)$$

$$(2.6)$$

$$T_{DL}(\infty, P) = 4905,263 + 7,895P \quad (2.7)$$

Dependência do tamanho da partícula na transição G-D

Seguindo as regras da termodinâmica, a diferença básica entre as superfícies de um líquido e um sólido se distingue pelos parâmetros γ e f .

O parâmetro γ representa o trabalho reversível por unidade de área, necessário para que um sólido possa formar uma nova superfície, enquanto f é proporcional ao trabalho reversível por unidade de área requerido para estender elasticamente uma superfície líquida, que corresponde à derivada de γ em relação à tensão tangencial da superfície.

A análise termodinâmica considera também o efeito da capilaridade induzida pela curvatura das nanopartículas de grafite e diamante. Para o caso de nanocristais esféricos ou quase isotrópicos com diâmetro “ x ” a pressão interna P_{in} induzida pela curvatura, pode ser expressa usando a equação de Laplace-Young como [14]:

$$P_{in} = 4f / x \quad (2.8)$$

onde, f é a tensão superficial. Desta maneira, a pressão total pode ser expressa como:

$$P_{tot} = P_{in} + P \quad (2.9)$$

Neste caso tem-se que, quando $P \approx 0 \rightarrow P_{tot} = P_{in}$. Essa é a causa da influência do tamanho de partícula durante a transformação de fase sólido-sólido. Quando $P_{in} \approx 0$ com $x \rightarrow \infty$, $P_{tot} = P$ correspondendo a uma transformação sólido-sólido para materiais volumétricos [14]. De acordo com as equações (2.4) e (2.9), para a transição entre nanodiamante e nanografite se tem:

$$T_{GD}(x, P) = -825,243 + 485,437 (P + 4f/x) \quad (2.10)$$

No equilíbrio, o nanodiamante e nanografite devem ter a mesma pressão ou o mesmo valor de f . Em primeira ordem de aproximação, a relação $f = \frac{(f_D + f_G)}{2}$ pode ser considerada na equação (2.10) para denotar as tensões superficiais no diamante e grafite, respectivamente. Ao incorporar a equação (2.9) na equação (2.3) temos que [22]:

$$P(T) = 1,7x10^9 + 2,01x10^6 T - \frac{4f}{x} \quad (2.11)$$

Quando no estado de equilíbrio é considerada a pressão atmosférica ($P_{\text{atm}} = 10^5$ Pa), se tem $\frac{4f}{x} + 10^5 = 2,01x10^6T + 1,7x10^8$ ou seja $x = \frac{4f}{2,01x10^6T + 2,02x10^9 - 10^5}$; segundo a equação (2.11). Esta equação pode ser usada para determinar a relação entre o tamanho das partículas, x , no estado de equilíbrio em função da temperatura, como é observado na figura 2.2.

Dependência do tamanho da partícula na transição G-L:

Segundo o critério de Lindemann para a fusão [14], um cristal funde quando a raiz média quadrática da amplitude do movimento dos átomos atinge uma certa fração da distância atômica de equilíbrio, h . Este critério tem sido verificado experimentalmente, e é válido para materiais volumétricos e nanocristais.

Com a proposta anterior e a equação de Mott, a temperatura de fusão $T_f(x)$ em função do tamanho de partícula x pode ser escrita como [14]:

$$T_f(x, P) = T_f(\infty, P) \exp\left\{-\frac{\left[\frac{2S_{\text{vib}}(\infty)}{3R}\right]}{\left[\frac{x}{6h} - 1\right]}\right\} \quad (2.12)$$

onde $S_{\text{vib}}(\infty)$, é a parte vibracional da entropia total $S_f(\infty)$, e R a constante dos gases ideais.

Como resultado, a função correspondente $T_{\text{GL}}(x, P)$ é definida por:

$$T_{G-L}(x, P) \left\{ \begin{array}{l} (4798,148 + 185,246P) \exp\left\{-\frac{\left[\frac{2S_{\text{vib}}(\infty)}{3R}\right]}{\left[\frac{x}{6h} - 1\right]}\right\} \rightarrow 0,01 \leq P \leq 5,5 \quad (2.13) \\ (6508,304 - 125,692P) \exp\left\{-\frac{\left[\frac{2S_{\text{vib}}(\infty)}{3R}\right]}{\left[\frac{x}{6h} - 1\right]}\right\} \rightarrow 5,5 \leq P \leq 12 \quad (2.14) \end{array} \right.$$

Dependência do tamanho de partícula na transição D-L:

Quando $T_{\text{GL}}(x, P)$ é igual a $T_{\text{GD}}(x, P)$, pode ser obtido o ponto triplo G/D/L (T_t , P_t). A declividade da fronteira de fases entre diamante (D) nanoparticulado e carbono líquido (L), é expressa pela derivada: derivada:

$$\frac{dT_{DL}(x)}{dP} = 7,895 \exp\left\{-\frac{\left[\frac{2S_{\text{vib}}(\infty)}{3R}\right]}{\left[\frac{x}{6h} - 1\right]}\right\} \quad (2.15)$$

Em consequência,

$$T_{DL}(x, P) = T_l + 7,895 \exp \left\{ - \frac{\left[\frac{2S_{vib}(\infty)}{3R} \right]}{\left[\frac{x}{6h} - 1 \right]} \right\} (P - P_l) \quad (2.16)$$

A figura 2.2 mostra resultados para $T_{GD}(x)$ para nanocarbono, calculados segundo a equação (2.11), resultados experimentais, e resultados obtidos por cálculos e modelagem teóricos.

No equilíbrio, o diamante e o grafite nanométricos devem estar sob a mesma pressão e o mesmo f , e tem diferentes valores para h (equação (2.8)) e diferentes valores para x . Em primeira ordem de aproximação é considerado $f = \frac{(f_D + f_G)}{2} = 3,6 \text{ J/m}^2$ na equação (2.11), com $f_D = 6,1 \text{ J/m}^2$ e $f_G = 1,1 \text{ J/m}^2$ [14].

Na figura 2.2 observa-se que o equilíbrio entre D (nanométrico), e G (nanométrico), x decresce aproximadamente de 8,3 nm a 0 K para aproximadamente 3 nm a 1500 K.

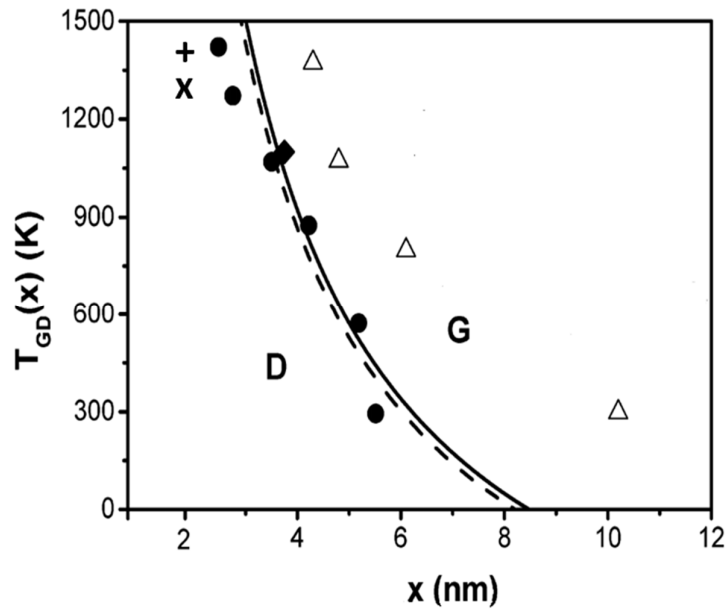


Fig. 2.2: Função $T_{GD}(x)$ para nanofases de carbono. A linha sólida mostra a visão do modelo baseado na equação (2.7). As linhas tracejadas denotam o modelo predito para $f \approx \gamma$. Os símbolos tipo losango e círculos denotam resultados experimentais e os triângulos denotam outro resultado teórico avaliado segundo o modelo de carga de rede. Os símbolos x e + correspondem a resultados experimentais para o tamanho das nanoestruturas na transição nanodiamante - fullereno e nanodiamante - carbono tipo cebola, a 1300 e 1400 K respectivamente [14].

À medida que x decresce a estabilidade do nanodiamante aumenta em relação ao nanografite.

As predições deste modelo correspondem a dados experimentais [19, 20], como é mostrado na figura 2.2, onde:

$$f = \frac{(f_D + f_G)}{2} = 3,485 \frac{J}{m^2}; \text{ com } \gamma_D = 3,71 \frac{J}{m^2} \text{ e } \gamma_G = 3,27 \frac{J}{m^2}$$

Desta forma $f \approx \gamma$ para nanoestruturas de carbono.

A figura 2.3 mostra a posição do ponto triplo G/D/L (T_t , P_t) para nanopartículas de carbono. O posicionamento deste ponto é diferente do observado para partículas de maior volume e foi obtido a partir das equações (2.10), (2.12), (2.13), (2.14) e (2.16).

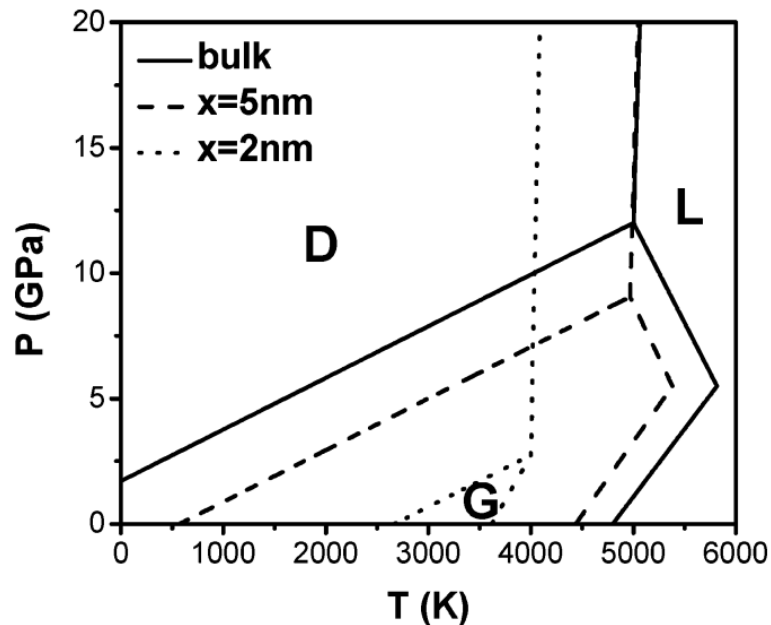


Fig. 2.3: Diagrama de fases T - P para carbono volumétrico e nanocristalino, baseado nas equações apresentadas no texto. A linha sólida representa partículas de tamanho volumétrico, as linhas tracejadas correspondem a partículas entre 2 e 5 nm respectivamente. Três regiões de estabilidade são representadas [14].

A temperatura de fusão do grafite nanométrico decresce proporcionalmente ao tamanho de x , resultando uma grande variação da região de estabilidade para o grafite nanométrico, enquanto o ponto triplo se desloca para menores valores de temperatura com a diminuição do tamanho de x . Um novo diagrama de fases tridimensional com T - P - x para nanocarbono foi proposto em função das propriedades obtidas em experimentos com detonação de diamante. A partir disso tem-se demonstrado que:

- O nanodiamante D é mais estável que o nanografite G, quando $x < 3$ nm,
- O tamanho mínimo do nanodiamante D obtido por detonação é de 1,8 nm [18] (figura 2.5),
- O ponto triplo (T_t , P_t) se desloca para menores valores de pressão e temperatura para menores valores de x .

O diagrama de fases do carbono tem sido revisto muitas vezes [16]. Segundo estudos recentes, para a escala nanométrica, ao diagrama de fases do carbono é acrescentado um terceiro parâmetro denominado tamanho do aglomerado nanométrico (figura 2.4).

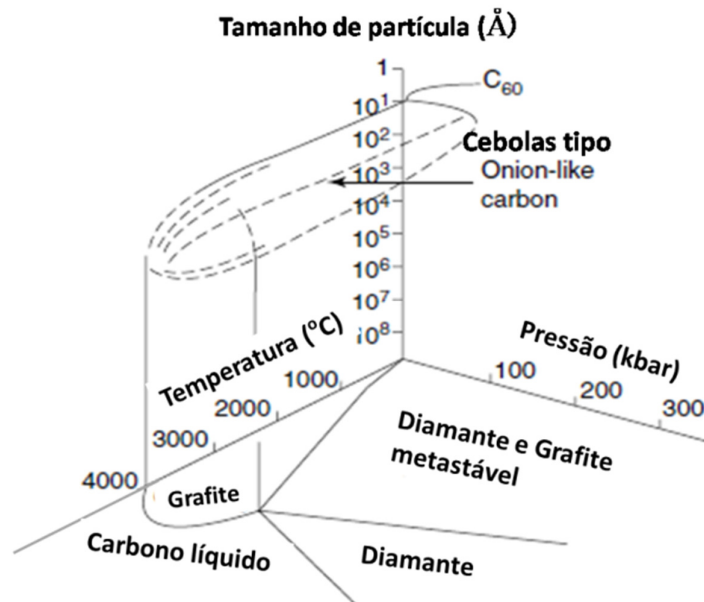


Fig. 2.4: Diagrama de fases esquemático tridimensional para o carbono [16].

Nas expressões para a energia livre de Gibbs por átomo de um aglomerado de n átomos de uma dada fase, a contribuição da energia de superfície deve ser adicionada à energia livre total na equação:

$$G_i(T,P,n) = dE_i n^{-1/3} + G_i(T,P) \quad (2.17)$$

onde dE_i corresponde à energia livre do n -ésimo átomo do aglomerado superficial da fase i (valores de 70, 40 e 1 kcal/mol para diamante, grafite e carbono líquido respectivamente). As linhas de equilíbrio de fases para um átomo n do aglomerado são definidas pela equação de energia de Gibbs da fase correspondente figura 2.4 [16, 116].

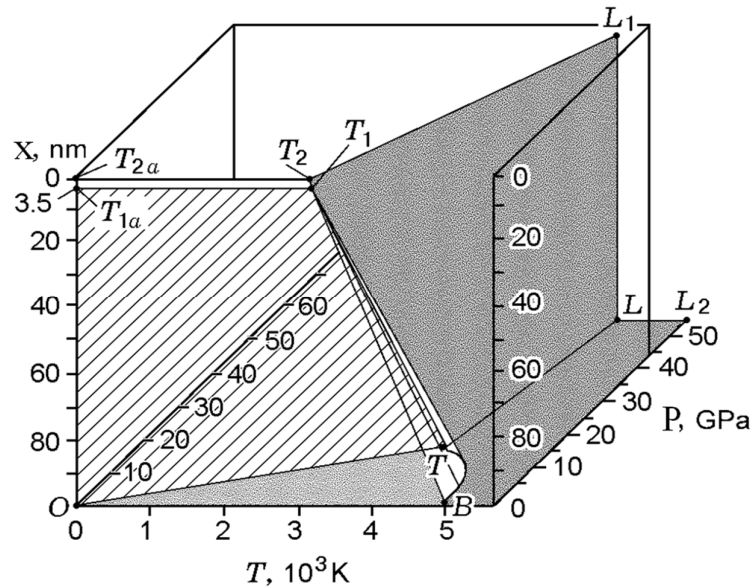


Fig. 2.5: Diagrama de fases tridimensional indicando a mudança na posição do ponto triplo em função do tamanho da partícula, x . A fase nanodiamante é a mais estável em condições ambientais [18], para partículas de carbono.

A proposta indicada na figura 2.1 não explica a alta estabilidade das partículas de diamante e grafite à escala nanométrica. Por isso foi sugerido uma variante no diagrama de fases tridimensional (3D) baseada em resultados experimentais que tentativamente introduz uma mudança na declividade na linha de equilíbrio diamante/grafite em função do decréscimo do tamanho da partícula (figuras 2.4 e 2.5) [16, 18].

2.2 Estruturas de Carbono

Um fator importante na teoria do estado sólido está vinculado com as propriedades da microestrutura dos materiais, que por sua vez está relacionada com sua composição química, referida ao arranjo atômico e eletrônico, e com a sua natureza mono, bi ou tridimensional. A ciência dos materiais tem sido amplamente enriquecida com a descoberta de um conjunto importante de novas geometrias vinculadas a nanocarbonos que incluem esferas (fulerenos), esferóides (hypo-hyper/fulerenos), cilindros (nanotubos), toróides (nanoanéis), cônicos (nanocones), estruturas tipo schwartzita e outras estruturas geométricas construídas a partir da curvatura de uma folha de grafite [19, 20]. É interessante observar que estas geometrias estão vinculadas a

alguns defeitos topológicos (violando a ordem translacional a nível de nano escala inerente às nanoestruturas periódicas) criando novos materiais com estruturas curvas [19, 20, 21].

A gama de propriedades mecânicas, ópticas e elétricas que podem fornecer os materiais carbonáceos é diversa. Por exemplo, o diamante é um dos materiais mais duros conhecidos (microdureza de 100 GPa) e é usado para fazer ferramentas de corte e abrasivos, enquanto grafite é um material de baixa dureza (cerca de 1 GPa) e é utilizado como lubrificante sólido. Enquanto o diamante é um material opticamente transparente, e tem uma grande banda proibida de energia, o grafite não é transparente, mas é bom condutor elétrico. Os nanotubos de carbono (CNT) descobertos no ano 1991 são considerados entre as mais fortes fibras conhecidas. Dependendo de sua estrutura cristalográfica, os CNTs podem ter a condutividade do tipo metálica ou semicondutora.

Há muitas maneiras de produzir materiais de carbono. Normalmente são necessárias temperaturas muito elevadas para a síntese de grafite por causa da baixa mobilidade dos átomos de carbono ligados covalentemente nas suas camadas. O diamante é produzido em altas pressões, mediante plasma ou outras técnicas de ativação de alta energia. Muitas nanoestruturas de carbono, tais como fulerenos, cebolas e os nanotubos podem ser produzidos por vaporização de grafite (por exemplo, aquecimento com laser, corrente elétrica, explosão, plasma, etc) na presença de um gás inerte para resfriamento ou “quenching”. O processo de deposição de vapor químico (CVD) é um método comum para a síntese de filmes finos e espessos de carbono grafítico desordenado, diamante e nanotubos. Muitos materiais carbonáceos porosos e desordenados, incluindo fibras de carbono e carbono ativado, são feitos por decomposição térmica de compostos orgânicos [16, 116].

2.2.1 Grafite

O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono e é definido pela ligação química de orbitais sp^2 conjugados, o que resulta na formação de camadas hexagonais. No grafite, de estrutura cristalina hexagonal, as camadas de carbono são arranjos paralelos empilhados com regularidade da forma ABAB... A figura 2.7 mostra o empilhamento de planos e a falha no empilhamento (turbostrático) [78].

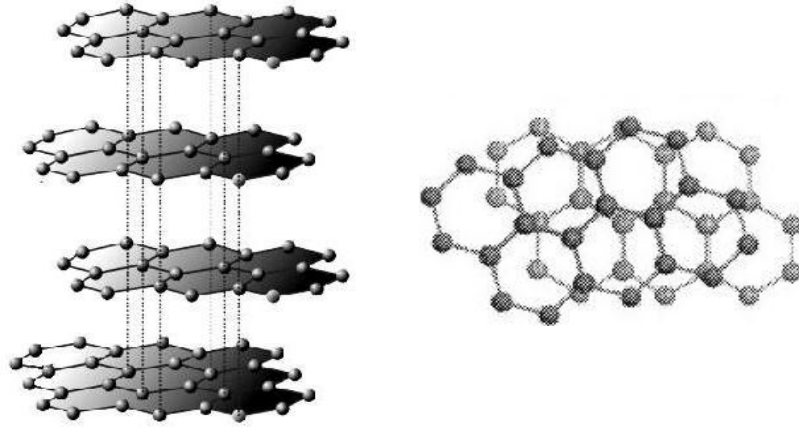


Fig. 2.6: Grafite hexagonal (esquerda) e posicionamento relativo dos átomos entre duas camadas superpostas para grafite turbostrático (direita) [78].

Devido à mobilidade dos elétrons do orbital π , o grafite é condutor de eletricidade. As diferentes camadas se encontram unidas por forças de Van der Waals, sendo relativamente fácil que umas deslizem sobre as outras caracterizando um material altamente anisotrópico [78].

2.2.2 Diamante

O diamante é uma forma alotrópica do carbono, constituída por átomos com hibridização sp^3 , que possui uma rede cúbica de face centrada (FCC). Vista do plano (111), a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos que apresentam um empilhamento do tipo ABCABC... Com a mesma hibridização existe uma variedade de diamante de simetria hexagonal (lonsdalita), com propriedades semelhantes às do diamante cúbico (figura 2.7) [109].

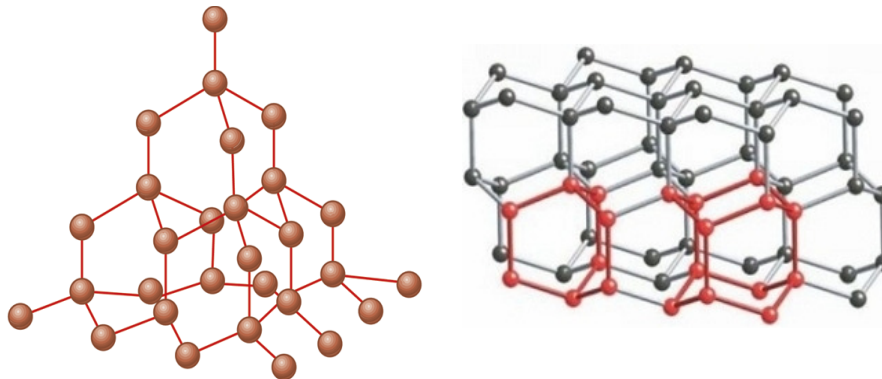


Fig. 2.7: Diamante com estrutura cúbica (esquerda) e hexagonal (direita).

Fortes ligações tetraédricas são responsáveis pelas propriedades físicas extremas do diamante, que tem um amplo intervalo proibido de energia, o maior módulo volumétrico de todos os sólidos, o menor coeficiente de expansão térmica e a maior limitação nas velocidades do elétron e buraco para um semicondutor [121].

O diamante é um excelente isolante elétrico com resistividade elétrica da ordem de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente. Do ponto de vista térmico, tem um alto ponto de fusão ($3500 \text{ }^\circ\text{C}$) e é um excelente condutor de calor (condutividade térmica da ordem de $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 300 K). A dilatação térmica do diamante é muito baixa, sendo o coeficiente de dilatação linear de $1 \times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$ (Fritzen, C.L e Field, J.E, citados por [109]).

2.2.3 Nanoestruturas de carbono

Além das conhecidas fases alotrópicas do carbono, o carbono amorfo ou desordenado forma uma nova classe de materiais com propriedades interessantes como condutividade elétrica, dureza, resistência ao desgaste, permeabilidade aos gases, transparência óptica, e muitas outras que podem ser avaliadas através do controle da relação do carbono sp^2/sp^3 , porosidade / densidade, tamanho e ordenação dos nanocristais e inclusões das várias formas alotrópicas de carbono e outros elementos [116].

O Diamond Like Carbon (DLC) é um carbono amorfo (a-C) ou um carbono amorfo hidrogenado (a-C: H), com uma significativa fração de ligações sp^3 (figura 2.8). Os DLCs com alto conteúdo sp^3 são chamados carbono amorfo tetraédrico (ta-C) e seu análogo hidrogenado ta-C: H. Os principais parâmetros de interesse em tais materiais são:

- Conteúdo sp^3 ;
- Aglomerados da fase sp^2 ;
- Teor de H.

As ligações sp^3 controlam principalmente as constantes elásticas. Por outro lado, filmes com ligação sp^3 com teor de H, diferentes aglomerados sp^2 , orientação das ligações sp^2 ou presença de nanoestruturas transversais podem fornecer diferentes propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas ao material [39].

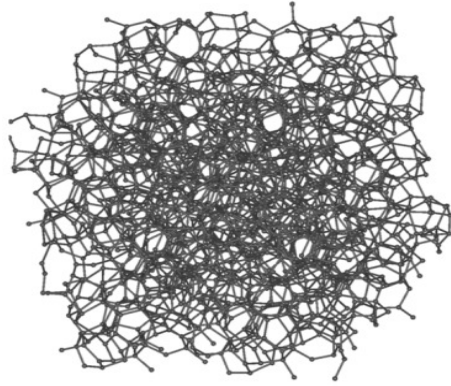


Fig. 2.8: Carbono amorfo [109].

A descoberta dos fulerenos em 1985 despertou o interesse de pesquisadores buscando encontrar novas formas cristalinas de carbono. Os fulerenos são alótropos moleculares do carbono, existindo numa enorme variedade. Os fulerenos formam-se a partir do encurvamento do plano de um grafeno sobre si mesmo, formando uma bola composta, em geral por C_{20+2m} ($m = 0,1,2,3,\dots$) átomos de carbono, onde m indica o número de hexágonos [109]. O número de átomos de carbono pertencentes a uma molécula de fulereno pode variar de 20 a mais átomos, formando uma estrutura combinada de hexágonos e pentágonos. O fulereno classificado como C_{60} apresenta um formato semelhante a uma bola de futebol com 20 hexágonos e apenas 12 pentágonos. O C_{20} é o menor dos fulerenos, contendo apenas 12 pentágonos, que formam um dodecaedro regular. Quando o número de hexágonos fica maior que 20, a estabilidade da molécula diminui, pois os pentágonos ocupam posições cada vez mais tensionadas e, portanto mais suscetíveis a ataques químicos (figura 2.9).

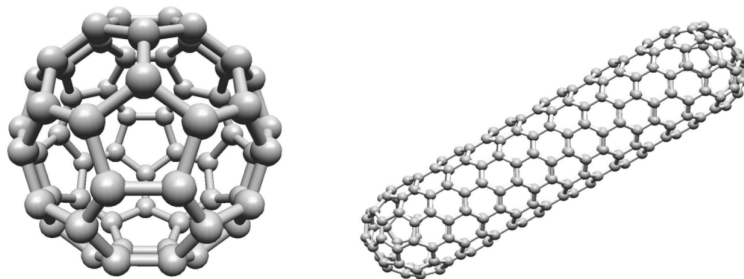


Fig. 2.9: Fulereno C_{60} e nanotubo de parede simples SWNT [90, 91].

A descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, e as especulações sobre suas incríveis propriedades, despertaram muita atenção para seu estudo experimental e

teórico. No caso mais simples, um nanotubo é composto de uma camada de grafite (grafeno) enrolada, chamado nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) (figura 2.9).

Os fulerenos e nanotubos também têm ligações de carbono com hibridização sp^2 como o grafite e o grafeno, mas, ao contrário da estrutura de grafite, que é composto de um empilhamento alternado de planos similares com redes hexagonais de carbono, as estruturas dos fulerenos e nanotubos envolvem um alto grau de curvatura.

A forte intensidade da ligação entre átomos de carbono na hibridização sp^2 é responsável pelo valor extremamente elevado do módulo de Young para os nanotubos de carbono, entre 1 e 1,8 TPa [116]. As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono também são surpreendentes. Dependendo de sua quiralidade, um nanotubo pode ser metálico ou semicondutor. Pequenas mudanças na sua configuração geométrica podem resultar em significativas mudanças na estrutura eletrônica. Isto oferece aos cientistas a oportunidade de desenhar materiais, em uma faixa nanométrica, utilizando o melhor material para cada aplicação específica.

2.2.4 Grafenos

As propriedades físicas do grafeno foram originalmente caracterizadas em 2004 por uma equipe de físicos liderada por Andre Geim (premio Nobel de Física 2010) na Universidade de Manchester no Reino Unido. A produção dos grafenos foi realizada através de uma simples retirada da camada superior de grafite pirolítico altamente orientado, utilizando fita adesiva para isolar sequencialmente as camadas [9, 10, 23, 62] (figura 2.10).

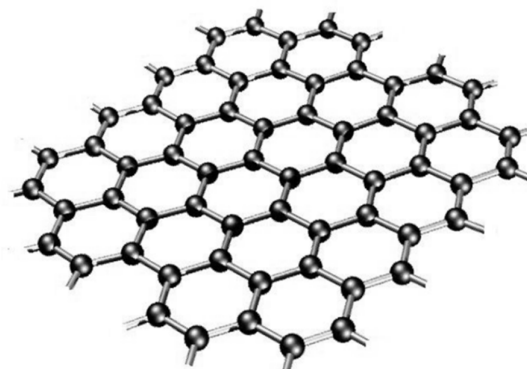


Fig. 2.10: Estrutura do grafeno de camada única.

O grafeno, por definição, é uma camada única de espessura equivalente a um átomo, formado a partir da ligação dos átomos de carbono ligados por hibridação sp^2 (figuras 2.11 e 2.12).

Como o grafeno é um material bidimensional, além de ser muito leve e altamente flexível, possui várias propriedades mecânicas e elétricas importantes. O grafeno apresenta uma resistividade elétrica de cerca de $1,0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ o que significa 35% menos do que o cobre que é o material de resistividade mais baixa à temperatura ambiente. O silício tem uma mobilidade eletrônica de $1.400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, enquanto experiências com ligas de índio-antimônio revelaram mobilidades de $77.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Nos nanotubos de carbono semicondutores, a mobilidade eletrônica à temperatura ambiente se torna superior a $100.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. O grafeno tem uma mobilidade eletrônica próxima a $200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à temperatura ambiente, ou seja mais do dobro do que a maior mobilidade dos semicondutores convencionais [23, 30, 51, 127].

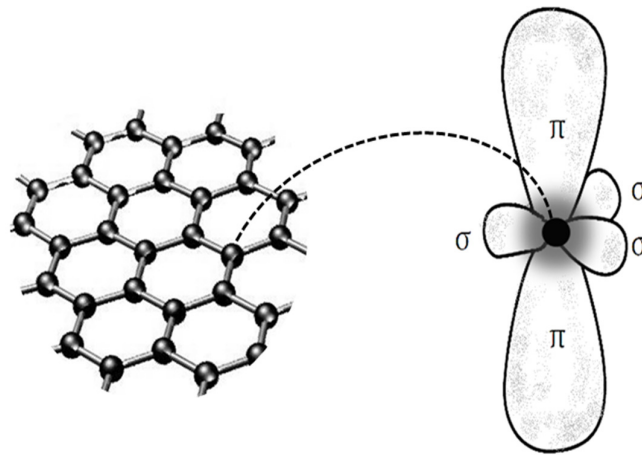


Fig. 2.11: Hibridação sp^2 no grafeno.

Pesquisas intensas são realizadas envolvendo diversos métodos para preparar e processar grafenos em grande escala com a intenção de explorá-los em várias aplicações tecnológicas incluindo sensores de gás, armazenamento de energia e nanoeletrônica [51, 56, 72, 122].

No grafeno, o comprimento da ligação carbono-carbono é de aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$. É o componente estrutural básico de todos os demais elementos gráfiticos incluindo o grafite e os nanotubos de carbono (figura 2.7). Esta estrutura também se pode considerar como uma molécula aromática extremamente extensa nas duas direções

o espaço. Isto é, seria o caso limite de uma família de moléculas planas de hidrocarbonos aromáticos policíclicos chamados grafenos.

Os elétrons que se trasladam sobre o grafeno se comportam como quasipartículas sem massa, conhecidos como férmions de Dirac [2, 51]. Eles movem-se a uma velocidade constante independentemente de sua energia (como ocorre com a luz), neste caso a aproximadamente 10^6 m/s. Os grafenos apresentam um efeito Joule baixo, suportam a radiação ionizante e são eletricamente mais eficientes que o silício. O grafeno apresenta o efeito Hall quântico [1, 59], pelo qual a condutividade elétrica perpendicular à corrente toma valores discretos, ou quantizados. A quantização implica que a condutividade elétrica do grafeno nunca pode ser zero (seu valor mínimo depende da constante de Planck e da carga do elétron) [82, 103].

Devido às propriedades anteriores, os elétrons do grafeno podem mover-se livremente por toda a lâmina e não ficam isolados em zonas das quais não podem sair (efeito chamado localização de Anderson e que é um problema para sistemas bidimensionais com impurezas). Os sistemas eletrônicos modernos que exigem dispositivos capazes de processar rapidamente sinais de frequência bastante alta precisam de materiais com uma elevada mobilidade eletrônica [3, 30, 127].

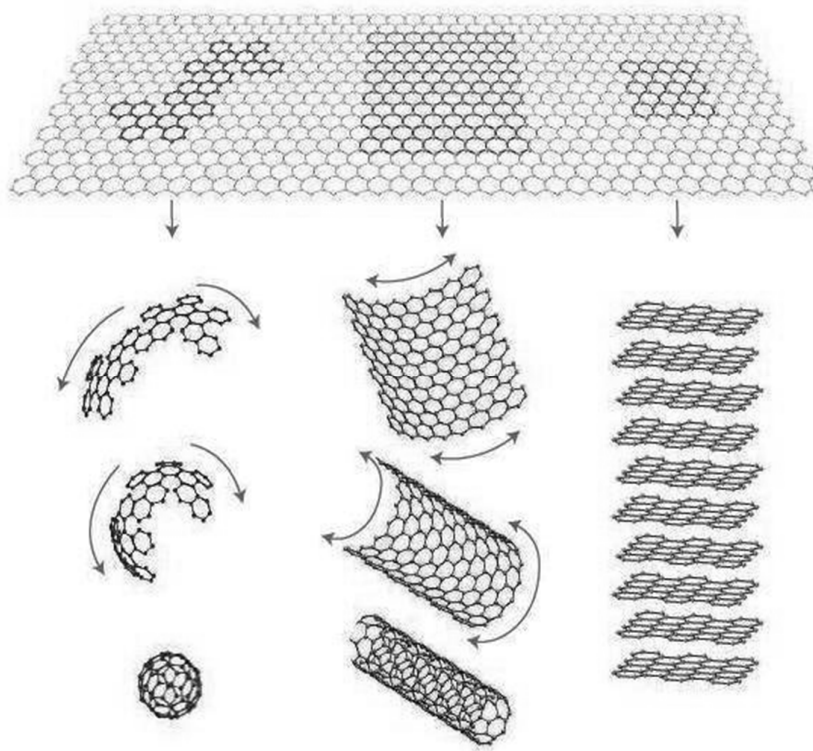


Fig. 2.12: Grafeno, um plano de átomos formando uma rede hexagonal [11, 118].

Vários métodos têm sido investigados para a fabricação dos grafenos, destacando a clivagem mecânica de grafite, esfoliação química ou a decomposição do SiC [30, 50, 83]. As propriedades de transporte no grafeno podem ser modificadas mediante a adsorção e desorção de moléculas de gases do tipo, NH_3 , NO_2 , CO , etc. [48].

2.2.5 Grafanos

Como parte de suas pesquisas, Geim e Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010 por terem conseguido caracterizar as propriedades do grafeno em 2004, tem usado hidrogênio para modificar o grafeno condutor para um novo material bidimensional, chamado de grafano (figura 2.13), o qual se apresenta como uma possibilidade para o armazenamento de hidrogênio [23, 25, 124]. A hibridização sp^2 do carbono presente no grafeno passaria a ser do tipo sp^3 no grafano o qual conduz a propriedades muito diferentes para esse novo material. De fato, o grafano é um isolante, mas pode voltar a ser grafeno após aquecimento em altas temperaturas [9, 23, 25] para liberar os átomos de hidrogênio. Isso permitiria poder modular as propriedades do grafeno mediante a adição de diferentes reagentes que permitam obter diferentes estruturas.

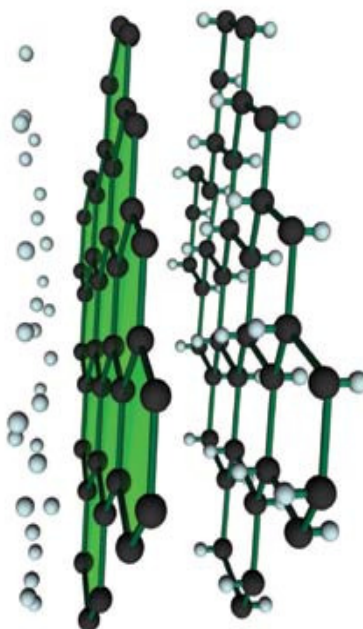


Fig. 2.13: Formação do grafano [23].

O padrão de difração de elétrons mostra que a hidrogenação do grafeno não modifica a simetria hexagonal e cristalinidade, mas resulta num decréscimo abrupto de sua constante de rede na ordem de aproximadamente 5%. O tamanho das ligações C-C nos grafanos pode ser maior que os 1,42 Å medidas no grafeno devido à mudança na hibridização de sp^2 para sp^3 [23] (figura 2.14).

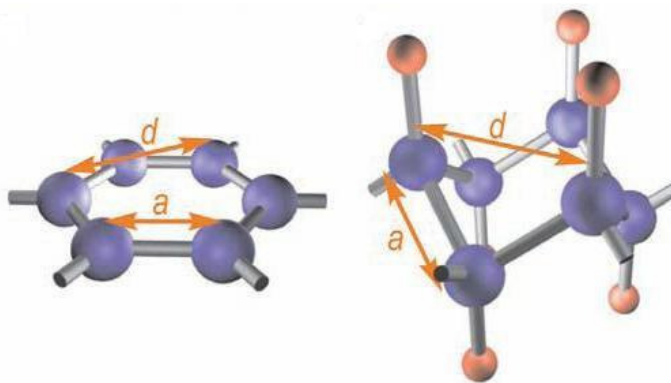


Fig. 2.14: Representação esquemática do grafeno e grafano teoricamente proposto. Os átomos de hidrogênio se mostram como esferas menores [25].

Uma predição teórica recente indica um valor de 1,53 Å para o tamanho da ligação C-C no grafano, mas a uma constante de rede de menor tamanho como consequência da passagem da hibridização sp^2 para sp^3 implicaria a presença de prováveis deformações nas ligações C-C, como mostra a figura 2.14 [25].

2.3 Espectroscopia Raman no carbono

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para a caracterização do grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e outros materiais carbonáceos uma vez que o espectro característico de cada uma destas fases é distinto (seus modos normais de vibração são distintos).

As ligações de tipo sp^2 apresentam modos vibracionais característicos representados na figura 2.15 (grafite e grafeno). O modo característico em 1580 cm^{-1} é denominado pico G e está relacionado ao estiramento [27] de todos os pares de átomos com ligações sp^2 em anéis e cadeias [24, 29, 38]. Um modo vibracional em 1330 cm^{-1} surge quando efeitos de borda ou defeitos nos planos hexagonais estão presentes. Este modo é denominado pico D e sua energia depende do comprimento de onda do laser utilizado devido a um efeito de ressonância [15, 29, 32, 116].

A intensidade da banda D torna-se fraca com o aumento do tamanho de cristalito do grafite e com a diminuição da quantidade de defeitos [3], e, portanto, a relação das intensidades da banda G e da banda D é uma boa medida do grau de desordem de materiais grafíticos [27, 47, 52, 66].

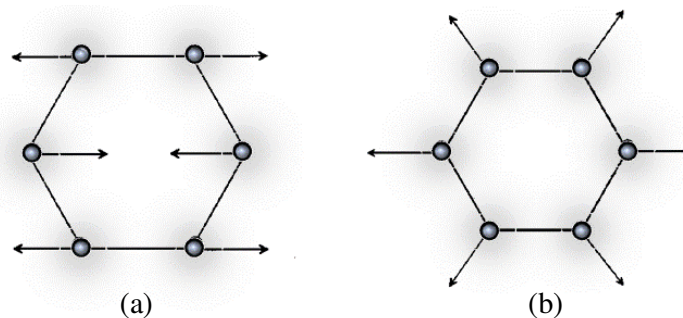


Fig. 2.15: Movimentos dos modos vibracionais do carbono associados aos picos característicos G e D: (a) Modo G e (b) Modo D. Note-se que o modo G tem um movimento relativo dos átomos de carbono sp^2 e pode ser observado também em cadeias cíclicas [38].

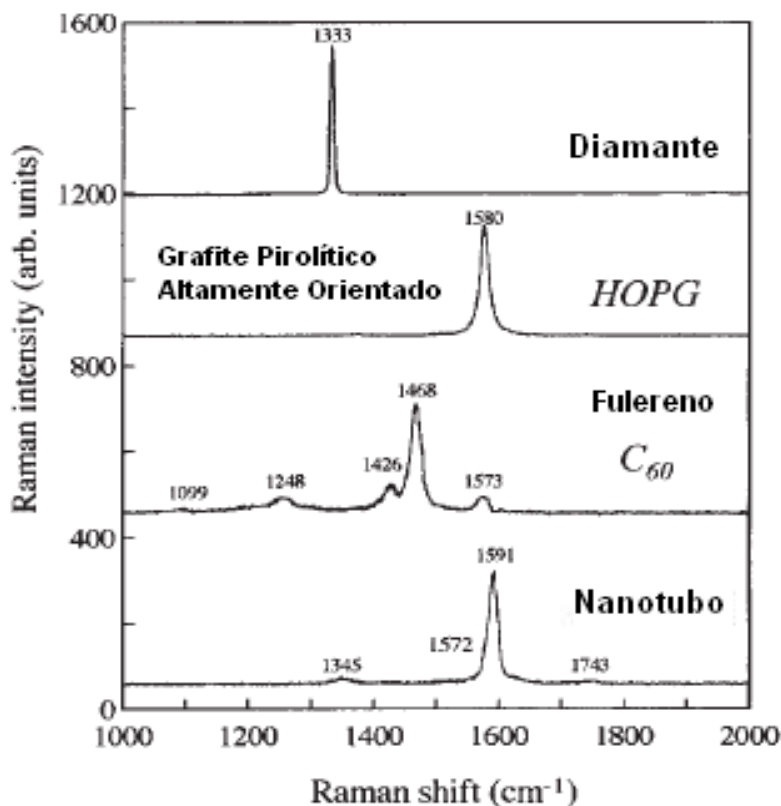


Fig. 2.16: Espectros Raman para algumas estruturas de carbono [86].

A figura 2.16 mostra os espectros Raman do diamante, grafite pirolítico altamente orientado HOPG, fulereno C_{60} e de um nanotubo de parede simples.

A seção de choque para espalhamento Raman dos átomos de carbono com ligação sp^2 é aproximadamente 50 vezes maior que para átomos de carbono que formam estruturas tipo sp^3 quando são excitados por fótons de um feixe laser de argônio de 514 nm [86].

O modo intenso a aproximadamente 1591 cm^{-1} que apresenta o espectro Raman do nanotubo de parede simples está relacionado ao modo do grafite (pico G) E_{2g} em 1580 cm^{-1} e está referido ao modo tangencial de alongamento C-C. O modo intenso em 1488 cm^{-1} no espectro Raman para o C_{60} corresponde aos deslocamentos no plano de cinco átomos de carbono rondando os doze pentágonos. O espectro Raman para o carbono do tipo DLC apresenta uma banda larga em aproximadamente 1450 cm^{-1} [86].

A figura 2.17 apresenta os espectros Raman para 1 a 4 camadas de grafeno empilhadas, típicos de planos extensos praticamente sem defeitos. O espectro de segunda ordem permite identificar quando existe duas ou mais camadas.

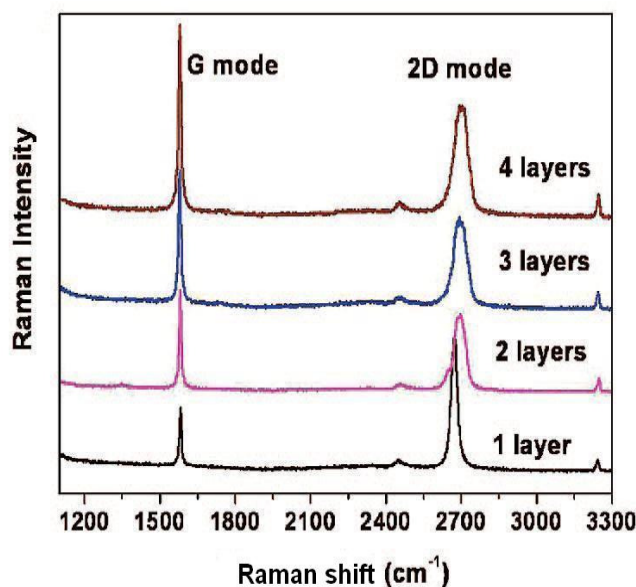


Fig. 2.17: Espectro Raman do grafeno de uma até quatro camadas [31].

Na figura 2.17 o pico G corresponde aos fônons ópticos E_{2g} . A clara identificação das diferenças entre o grafeno virgem, o produto hidrogenado (grafano) e a amostra após tratamento térmico para eliminação do H é analisada sequencialmente por espectroscopia Raman na figura 2.18 [128].

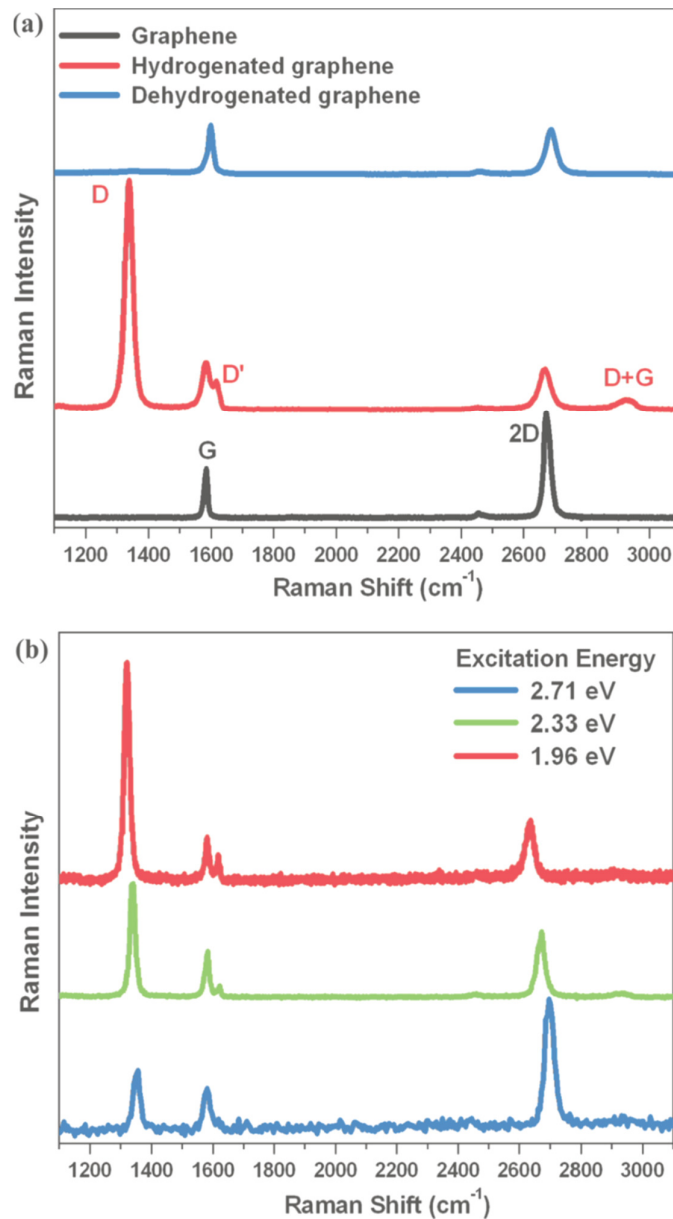


Fig. 2.18 (a) Espectros Raman para o grafeno (superior) convertido para grafano (intermediário) e tratado termicamente (inferior) (10 W, 1 Torr, 9 min; ie., 90 W x Torr x min); (b) Espectros Raman para grafano hidrogenado (10 W, 1 Torr, 3 min; ie., 30 W x Torr x min) excitadas com lasers de 2,71, 2,33 e 1,96 eV [128].

A intensidade do pico D é uma medida da desordem no grafeno. A hidrogenação do grafeno [9, 23, 128] (espectro intermediário na figura 2.18), levou ao aparecimento de picos adicionais D, D' e D+G, juntamente com a ampliação e redução simultânea da intensidade dos picos 2D e G. A ativação do pico fino D é atribuída à quebra da simetria de translação nas ligações C-C tipo sp^2 . Depois do tratamento térmico (espectro inferior

na figura 2.18.(a)), a intensidade do pico D relacionado aos defeitos é drasticamente diminuída [128].

De acordo com Tuinstra e Koeing [27], a relação de intensidades das bandas D e G para materiais grafíticos está relacionada ao tamanho do cristalito L_a do plano grafítico. Para grafeno extenso com pouca densidade de defeitos pontuais, a intensidade da banda D é proporcional ao número de defeitos [71]. Por outro lado, considerando os defeitos de borda para cristalitos de tamanho nanométrico, a intensidade da banda D é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito, $I_D/I_G \propto 1/L_a$ [27, 71]. A figura 2.19 representa estes dois casos, considerando uma amostra de grafeno extensa irradiada com diferentes doses, produzindo regiões nanométricas ilhadas por defeitos induzidos, onde L_D é a distância média entre estes defeitos [71].

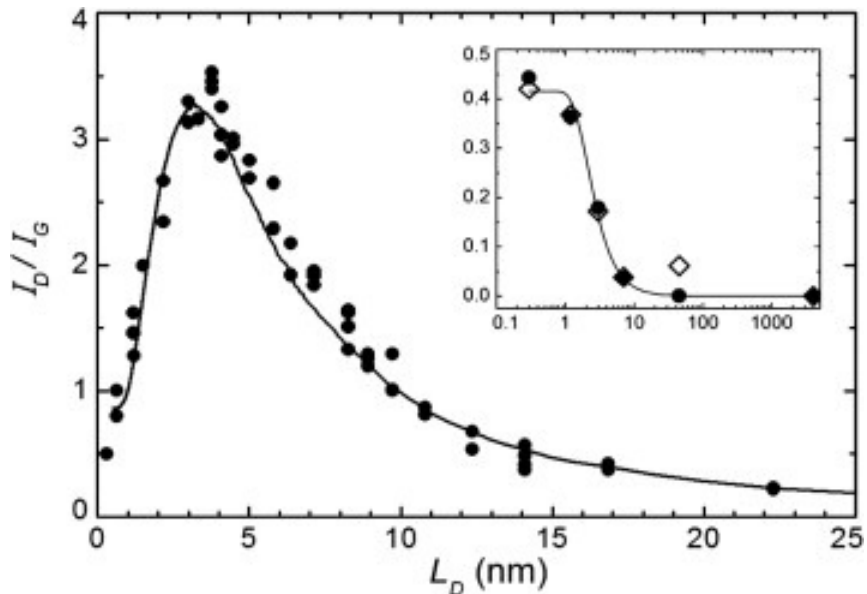


Fig. 2.19. Relação I_D/I_G para três diferentes amostras de grafeno em função da distância média entre defeitos induzidos por irradiação [71].

Neste trabalho, a espectrometria Raman foi utilizada para caracterização das amostras obtidas a partir da pirólise de materiais contendo carbono em altas pressões.

3

Parte experimental

3.1 Metodologia

Os processamentos em condições extremas de pressão e temperatura foram realizados em câmaras do tipo toroidal acionadas por uma prensa de 400 tonf disponível no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

A caracterização das amostras foi feita principalmente por microespectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

As etapas do trabalho estão descritas a seguir:

1. Investigar o efeito do processamento das amostras em diferentes condições extremas de pressão e temperatura, na faixa de 1,25 a 7,7 GPa, e 500 a 1600°C. O objetivo destes tratamentos é pirolisar os diferentes precursores carbonáceos em altas pressões, com diferentes topografias iniciais, preservando os átomos de carbono isolados em pequenos aglomerados nas cavidades da matriz inerte.
2. Investigar o efeito de diferentes matrizes inertes de Aerosil, tipo hidrofóbico e hidrofílico. O papel destas matrizes é o de minimizar a difusão dos átomos de carbono, inibindo ou orientando o crescimento dos aglomerados, sem, entretanto, interagir quimicamente com os mesmos.
3. Investigar diferentes precursores carbonáceos: negro de fumo (PRINTEX 60), parafina e Aerosil. Estes precursores têm diferentes composições, alguns

contendo hidrogênio na sua estrutura original, e diferentes geometrias espaciais: alguns são lineares, como a parafina, outros tridimensionais, como o negro de fumo. Esta topologia pode interferir na estabilidade da nanoestrutura resultante após o processamento de pirólise em altas pressões e altas temperaturas. Além disso, o Aerosil hidrofóbico apresenta-se como uma fonte conveniente de carbono disperso em matriz inerte.

3.2 Geração de alta pressão em câmaras de grande volume

O comportamento de um material submetido à alta pressão é de muita importância para pesquisadores vinculados ao estado sólido, geofísica, química, astrofísica, ciência dos materiais e metalurgia.

Os instrumentos e métodos que têm sido utilizados para a geração de altas pressões são, provavelmente, mais diversificados do que em qualquer outro campo da instrumentação. Aproximadamente desde a metade do século passado, P.W. Bridgman construiu e operou um sistema de dois estágios para compactar grandes volumes de gás (líquido) em até 10 GPa. Em contrapartida, a célula-bigorna de diamante (DAC), que agora é o dispositivo dominante para estudos em altas pressões, foi aperfeiçoada com a técnica de medida de pressão através fluorescência do rubi [22].

A forma usual de submeter uma substância a um processo simultâneo de alta pressão e alta temperatura é confiná-la dentro de uma câmara construída com um material de alta resistência mecânica. A pressão é, usualmente, transmitida por um meio que deve ter as seguintes propriedades:

- Transmitir a pressão o mais hidrostaticamente possível (para tanto deve ter resistência ao cisalhamento muito baixa),
- Ter baixa compressibilidade,
- Possuir alta estabilidade térmica e condutividade térmica adequada (dependendo da configuração de processamento pode ser desejada condutividade térmica baixa ou alta),
- Ter condutividade elétrica baixa ou ser isolante (no caso de pretender-se fazer medidas elétricas),
- Não sofrer transformações de fase com o aumento de pressão e temperatura.
- Ser quimicamente inerte,

- Ser facilmente manipulável.

Em geral, é impossível encontrar-se um meio onde as exigências acima descritas sejam cumpridas de maneira simultânea. Como consequência, nenhum material é um transmissor ideal de pressão. Na prática, são utilizados sólidos macios como a pirofilite, o talco e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) como materiais transmissores de pressão em condições de trabalho que envolvam altas pressões e altas temperaturas. São usualmente empregados sólidos porque a grande maioria dos líquidos sofre solidificação na faixa de pressão de interesse.

A maneira convencional de produzir a força necessária à geração de altas pressões é a utilização de prensas hidráulicas. Existem diversos tipos de câmaras de alta pressão [17]. Neste trabalho, foram usadas câmaras toroidais para processamento de materiais carbonáceos as quais permitem atingir pressões próximas a 8 GPa e temperaturas de até aproximadamente 1700°C. As câmaras toroidais são basicamente dois pistões construídos em metal-duro com um cintamento feito com anéis de aço concêntricos (figura 3.1). O cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto, para que eles não atinjam seu baixo limite de ruptura à tração, mesmo sob as pressões de processamento. Os pistões possuem uma reentrância no centro com forma de uma calota esférica, circundada por outra semitoroidal e concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com outros desenhos que empregam pistões planos [109].

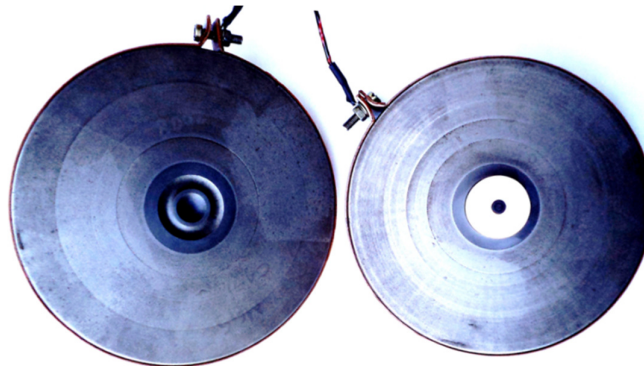


Fig. 3.1: Câmara toroidal usada no laboratório de altas pressões.

Devido ao deslocamento das bigornas uma contra a outra, por efeito da força aplicada, uma pressão P_2 é produzida sobre o material comprimido na cavidade toroidal,

quando a pressão perto da região central é P_1 , ($P_1 > P_2$). A pressão P_2 na região toroidal causa tensões normais e tangenciais na bigorna perto do toróide. As tensões tangenciais na região de reentrância toroidal são menores, mas com sinal oposto àquelas que atuam na parte central da bigorna, que está sujeita à pressão máxima P_1 (figura. 3.2) [109].

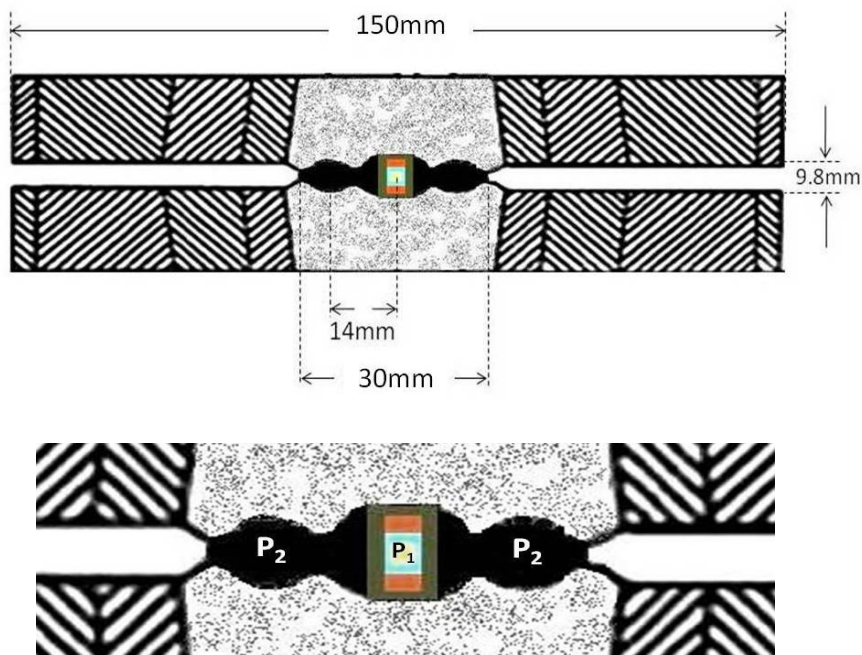


Fig. 3.2: Dimensões da câmara de alta pressão utilizada no laboratório de altas pressões e distribuição de pressão na gaxeta durante o processo de compressão.

3.3 Conjunto gaxeta célula de reação

Um dispositivo cerâmico sólido fabricado convenientemente para se encaixar no perfil das câmaras de alta pressão, denominado gaxeta, confinará um conjunto de elementos incluindo a amostra e será capaz de deformar-se plasticamente suportando pressões intensas e altas temperaturas.

As gaxetas utilizadas para câmaras toroidais são fabricadas com minerais macios como a pedra litográfica ou catlinita (materiais baseados em CaCO_3) ou pirofilite. Estes materiais são plásticos e compressíveis e transferem o aumento da pressão, porém sem extrusão significativa na gaxeta. Finalmente eles são isolantes, sendo conveniente o seu uso para medições elétricas [121] e para o aquecimento da amostra através de um forno condutor (grafite).

O uso de gaxetas compressíveis, que permitem o movimento de bigornas, pistões cônicos ou outros componentes nos aparatos de alta pressão, foi bem estabelecido desde os trabalhos de P.W Bridgman, com bigornas. Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções, que são essencialmente três:

- Transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, ocasionado por sua simples compressão, pelo seu escoamento plástico, ou pela combinação da compressão e escoamento.
- Atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas.
- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas à toda a pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, não acontecendo um gradiente abrupto sobre o material das bigornas.

As gaxetas utilizadas nas câmaras toroidais do laboratório de altas pressões e materiais avançados da UFRGS, são fabricadas usando como matéria base CaCO_3 misturado com 15% de Al_2O_3 . Tomando como referência o peso destes materiais, agrega-se 20% de PVA. Esse PVA é adicionado em forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Depois de passar por um processo de secagem numa temperatura de até 60 °C, até atingir uma umidade de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade que permita compactar, numa matriz apropriada, uma gaxeta com 9,8mm na parte central, adequada às câmaras utilizadas.

A pressão de compactação usada é de 0,2 GPa. Depois deste passo, as gaxetas são queimadas a 120 °C durante uma hora. No interior das gaxetas é montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido.

A configuração dessa célula de reação/processamento (figura 3.3) permite o isolamento do material do meio externo e transmissão da pressão para a amostra e dará condições para o aquecimento da amostra pela passagem de uma corrente elétrica alternada através de um elemento resistivo em grafite que confina as peças da configuração e a amostra.

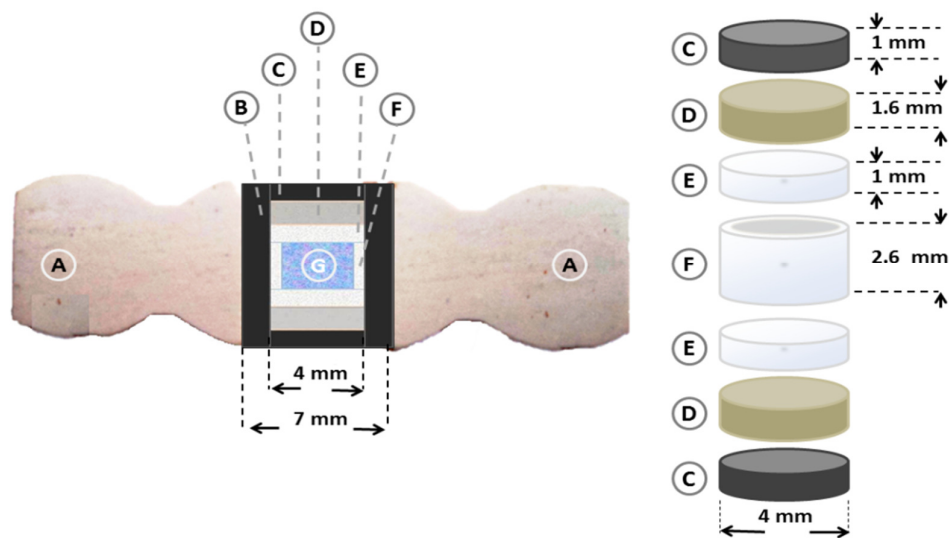


Fig. 3.3: Seção transversal da configuração da célula de reação para processamentos em alta pressão e alta temperatura (APAT). A: Gaxeta cerâmica, B: Cilindro de grafite JP1300, C: Disco de grafite JP1300, D: Disco de pirofilite, E: Disco de h-BN, F: Cilindro de h-BN, G: Amostra.

Exceto a amostra, todos os materiais que fazem parte da configuração são usinados em torno mecânico. O grafite participa como elemento aquecedor do conjunto confinado no interior da configuração, devido a sua alta condutividade elétrica e térmica; o h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra), e adicionalmente possui uma boa condutividade térmica e uma alta inércia química. Isso evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 9 GPa.

3.4 Sistema de aquecimento

No presente trabalho, as amostras foram processadas utilizando uma prensa hidráulica capaz de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa que é proporcional à pressão de óleo é obtida através de um transdutor tipo LVDT, acoplado ao sistema hidráulico. A figura 3.4 mostra a relação entre a força exercida pelo sistema hidráulico e a pressão de óleo no sistema.

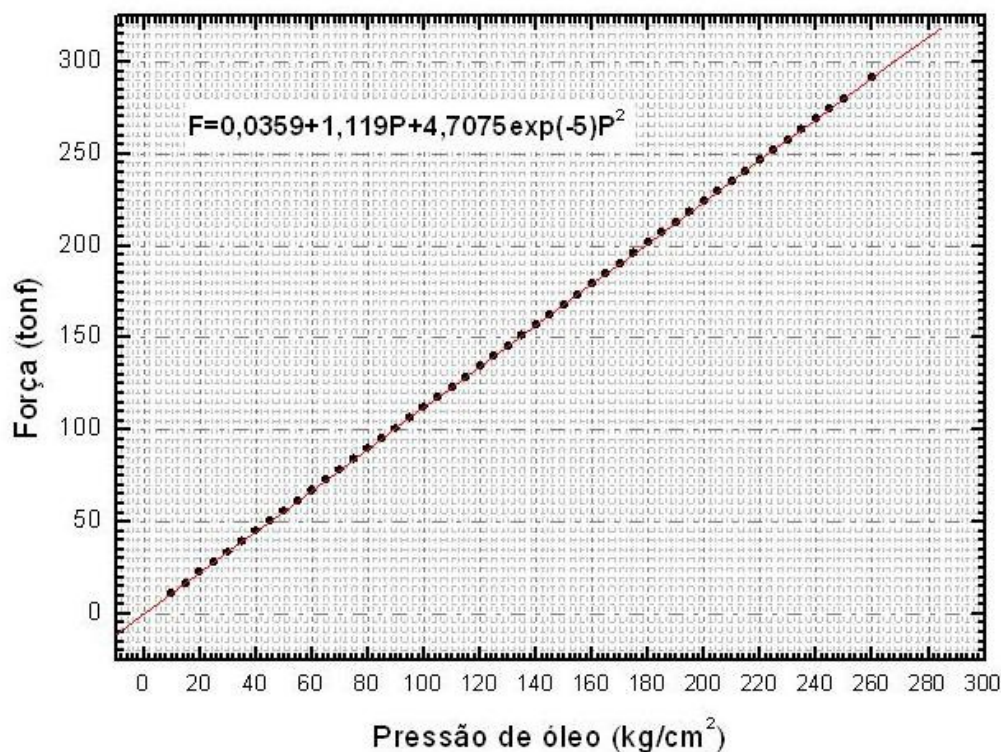


Fig. 3.4: Curva de pressão de óleo vs. força exercida na câmara.

O sistema de acionamento da prensa permite controlar a força aplicada onde é possível ajustar a taxa de aumento ou diminuição da força, bem como estabilizar a força sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um transformador tipo Variac, com seu secundário acoplado a um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, que é controlada pelo Variac, é a corrente que circula pelo forno de grafite que circunda a célula de reação contendo a amostra por meio de uma conexão elétrica feita através dos pistões da prensa [17].

A potência elétrica requerida para o aquecimento é calculada com os valores da corrente e voltagem registrados no secundário do transformador de potência. Na figura 3.5 mostra-se o diagrama elétrico do sistema.

Este sistema permite atingir temperaturas da ordem de 2000 °C. A prensa emprega um sistema de refrigeração que usa um fluxo de ar comprimido permanente durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra para evitar o aquecimento externo da câmara.

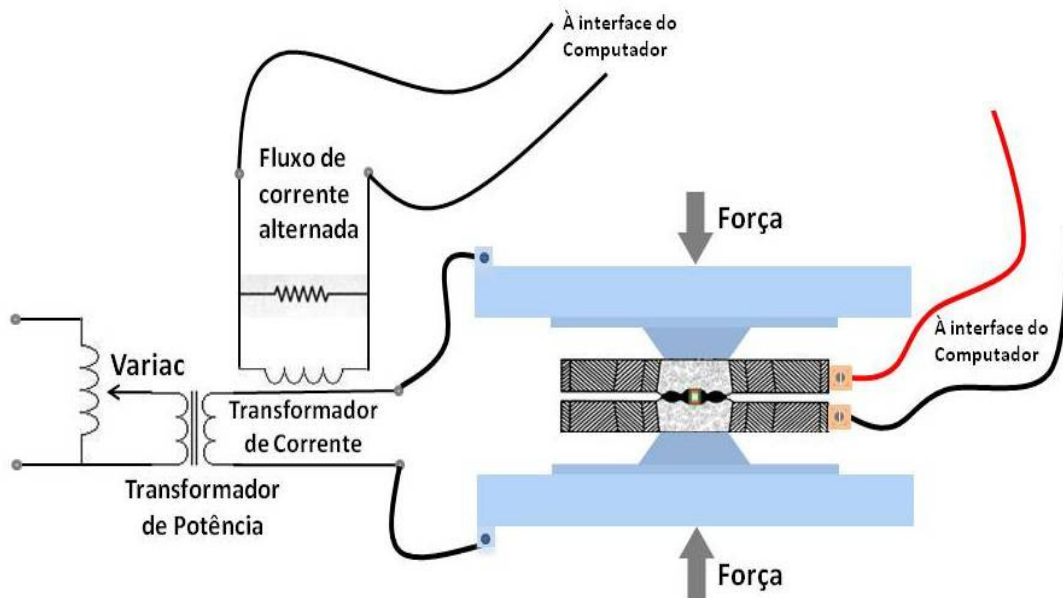


Fig. 3.5: Diagrama elétrico para o sistema de aquecimento.

3.5 Calibração de pressão e temperatura

Por causa da geometria da câmara toroidal, a medida da pressão não pode ser obtida simplesmente pela razão entre a força e a área em que é aplicada. A calibração é obtida mediante materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento e sofrem transformações de fase em pressões bem definidas.

O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na sua resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A mudança na resistência elétrica do calibrante é um indicador formal das transições de fase, que ocorreram em *pressões* características.

A idéia básica da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, que possa ser usada em processamentos posteriores com o mesmo lote de gaxetas.

A tabela 3.1 mostra os valores de pressão de mudança de fase para alguns materiais usados na calibração de pressão [22, 85].

A figura 3.6 apresenta a forma da configuração usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante durante a calibração de pressão. Neste trabalho foram utilizados Bismuto e Itérbio como materiais calibrantes de pressão.

Tabela. 3.1: Valores de pressão de transformação polimórfica de alguns elementos e compostos utilizados para calibração de alta pressão. Alguns pontos fixos usados para calibração de pressão à temperatura ambiente [22, 85].

Elemento/composto	Pressão (GPa)
Bi I-II	2,55 ± 0,01
Bi II-III	2,67
Tálio	3,66 ± 0,03
Itérbio	4,0
Seleneto de Chumbo	4,33 ± 0,2
Telureto de Chumbo	5,1 ± 0,2
Bário	5,5 ± 0,1
Bi V-VII	7,7 ± 0,3

Para realizar a medição elétrica durante a calibração de pressão, a principal alteração na configuração do experimento é o seccionamento do cilindro de grafite em duas partes que servirão como eletrodos.

Como o calibrante é um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobre livres para contato com as duas partes superior e inferior do cilindro de grafite (figura 3.6).

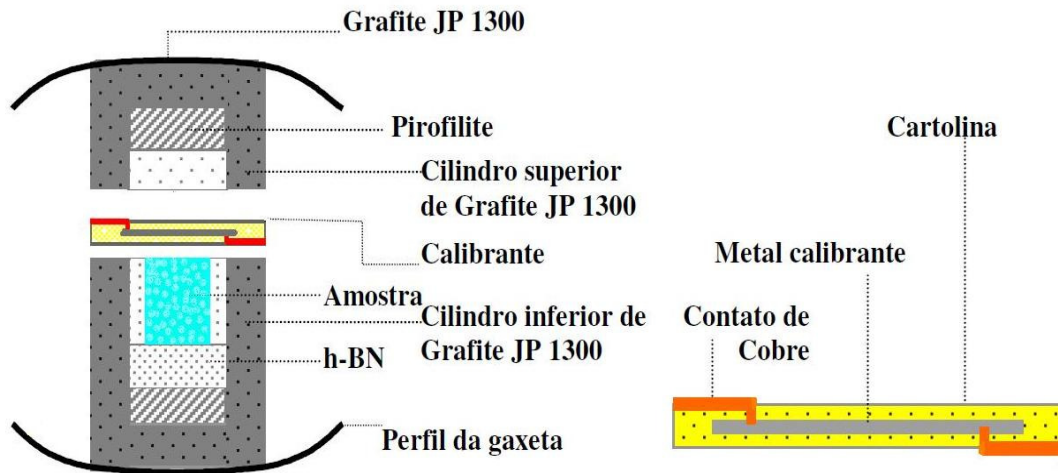


Fig. 3.6: Vista da montagem para a calibração de pressão (esquerda) e detalhe do isolamento elétrico do calibrante (direita) [109].

O circuito mostrado na figura 3.7 com a chave “S” na posição “1” é alimentado com uma corrente elétrica constante I , gerando uma tensão V_1 , que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante [109].

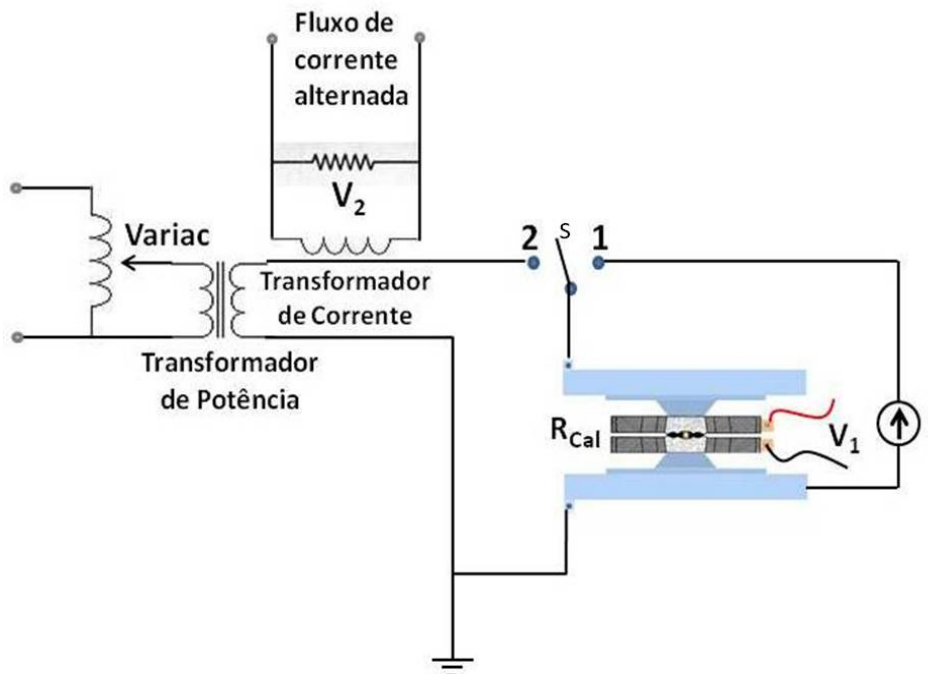


Fig. 3.7: Circuito para calibração de pressão (na posição 1) e calibração de temperatura (na posição 2).

A calibração de pressão é realizada para caracterizar cada conjunto de gaxetas fabricadas num mesmo lote usando um material específico (amostra) que será processado posteriormente em condições de alta pressão.

A figura 3.8 mostra a variação do potencial elétrico do bismuto durante a calibração de pressão. As medidas da força necessária para realizar processamentos a 2,5 e 7,7 GPa aparecem indicados na projeção do ponto médio de cada transição de fase em direção ao eixo horizontal.

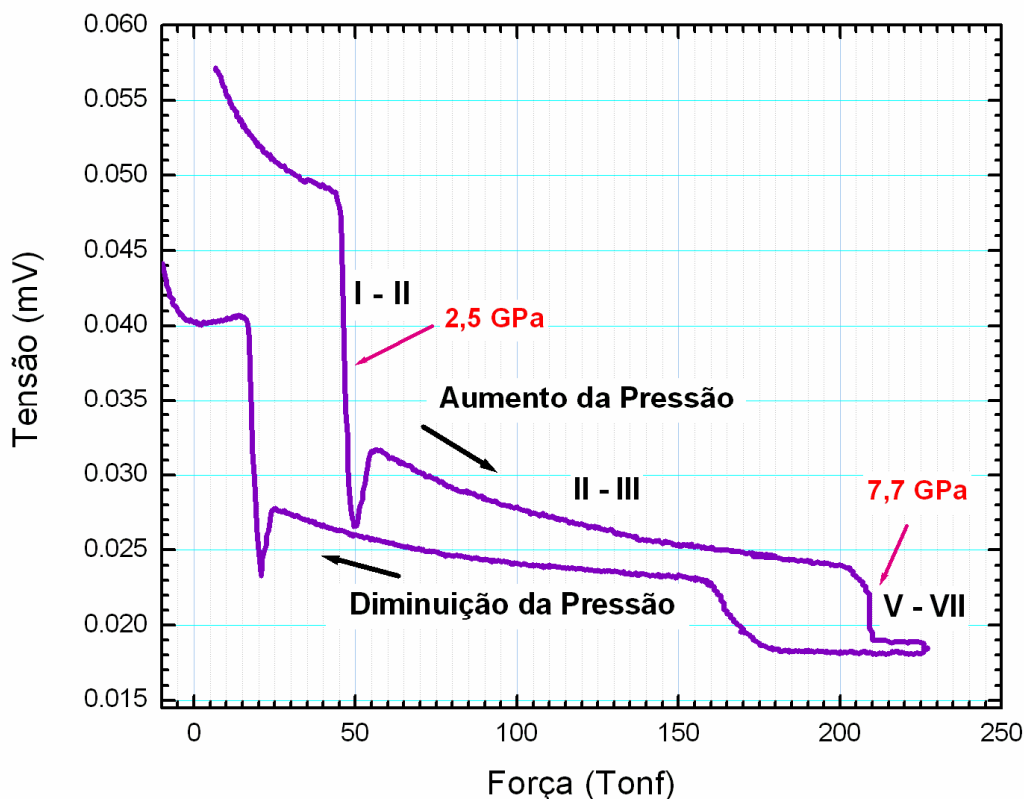


Fig. 3.8: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.

Para a calibração de temperatura é usado geralmente um termopar tipo Pt-PtRh13%, que é inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação (figura 3.9). Para assegurar seu isolamento elétrico, o termopar é inserido dentro de um tubo fino de alumina. A leitura da tensão gerada pelo termopar permite que seja estabelecida uma correlação entre a potência elétrica fornecida para o equipamento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção de medida do termopar.

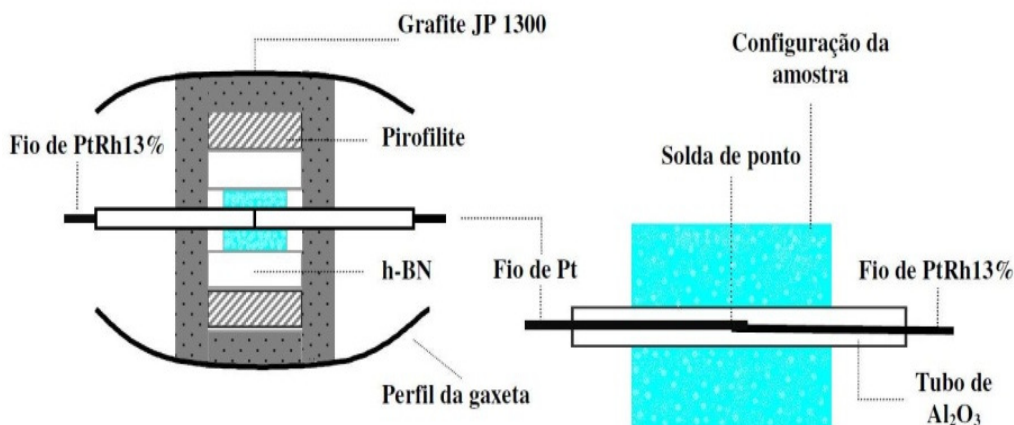


Fig. 3.9: Montagem para a calibração de temperatura (esquerda) e detalhe do posicionamento do termopar (direita) [109].

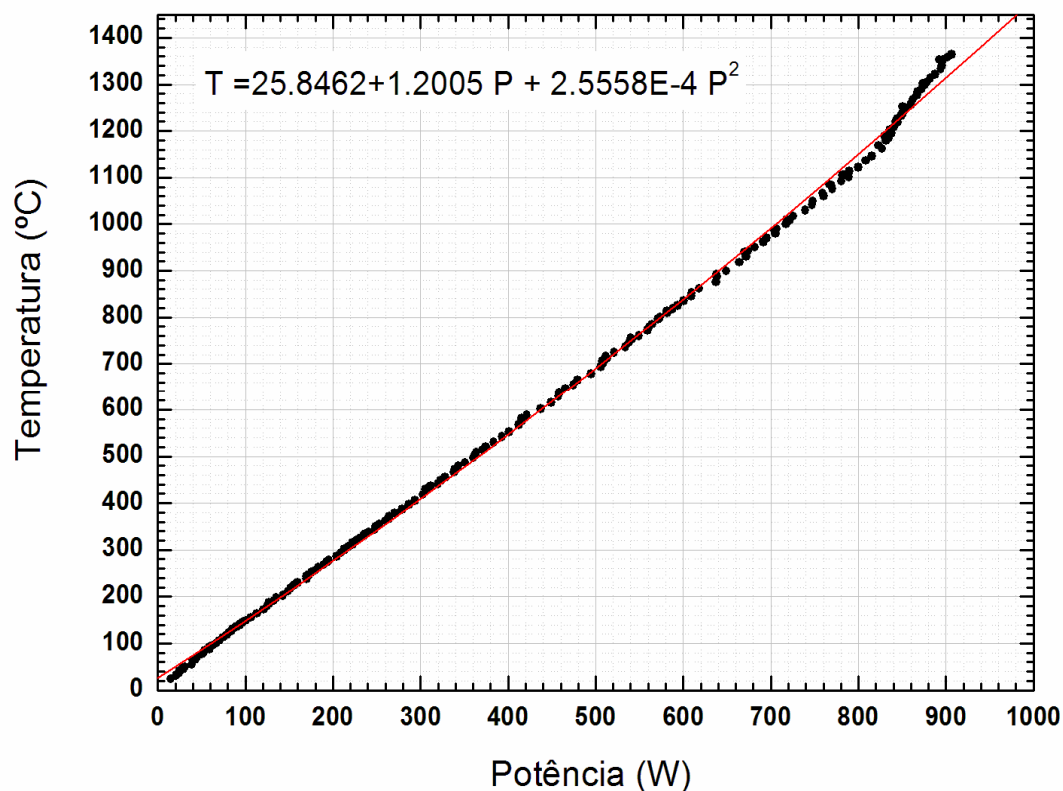


Fig. 3.10: Curva de calibração de temperatura para experimentos em 2.5 GPa.

Uma vez feitas as calibrações de pressão e temperatura, as amostras podem ser processadas mantendo o controle sobre a força (ou pressão de óleo do sistema) e potência elétrica aplicadas o qual simplifica enormemente a montagem experimental e o

controle do processamento. Para garantir confiabilidade nos processamentos, é recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada partida de gaxetas fabricadas.

3.6 Espectroscopia Raman - Equipamento usado no LAPMA

Neste trabalho foram identificadas diferentes fases carbonáceas vinculadas a diversos estados de hibridização do carbono, mediante espectroscopia Raman.

O equipamento utilizado é uma microssonda Raman construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados a partir de um microscópio OLYMPUS BH-2 com óptica corrigida para o infinito. A fonte de excitação é uma linha de um laser de He-Ne de 10 mW com comprimento de onda igual a 632,8 nm. O feixe laser incide de modo alinhado na coluna óptica do microscópio mediante espelhos ajustáveis e um separador de feixe holográfico tipo “beam splitter”, o qual permite que os espectros de uma pequena região da amostra sejam adquiridos em uma geometria de retro espalhamento usando a objetiva do microscópio. A luz espalhada pela amostra é coletada pela objetiva do microscópio e filtrada por filtros tipo “super-notch”, adaptados na coluna do microscópio, que permitem uma atenuação bastante forte e seletiva da linha de excitação. A composição espectral da luz filtrada é analisada mediante um monocromador Jobin-Yvon HR320, que possui acoplado na sua saída um detector tipo CCD de 1024 canais, refrigerado a nitrogênio líquido (Sistema Synergy-Symphony da Horiba Jobin-Yvon iHR320). O instrumento é calibrado usando uma lâmpada espectroscópica de Ne.

3.7 Microscopia Eletrônica

As diferentes imagens dos materiais obtidas neste trabalho foram observadas por microscopia de varredura (MEV) e de transmissão (TEM).

O microscópio eletrônico de varredura usado é do tipo Carl Zeiss, série EVO 50, com detector de elétrons secundários modelo ETD, operado com tensão de aceleração do feixe de 20 kV e corrente de filamento: 2,72 A. As amostras foram metalizadas com ouro.

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado é do tipo JEM1200 EXII, e foi operado a uma tensão de 80 kV, com resolução de imagem de ponto de 0,45 nm, resolução de linha de 0,20 nm e com faixa de magnificação entre 50 e 500000 vezes,

3.8 Amostras utilizadas

3.8.1 Aerosil

A seleção de amostras levou em consideração a presença ou ausência de hidrogênio e a estrutura do material carbonáceo de partida.

A sílica pirogênica é comercializada pelas marcas Aerosil[®] e Cab-o-sil[®], em graus hidrofílico e hidrofóbico. A sílica pirogênica tem características únicas e geralmente é adicionada a soluções sólidas em líquidos e revestimentos para melhorar várias propriedades.

O Aerosil é uma forma excepcionalmente pura de dióxido de silício obtido pela reação de tetracloreto de silício SiCl₄, em uma chama de oxi-hidrogênio. As partículas variam de 0,007-0,05 μm e tendem a se interligar em pontes de hidrogênio para formar agregados em cadeia, com áreas de superfície elevada [3, 95, 96].

Os materiais base utilizados na fabricação da sílica coloidal são clorosilanos, hidrogênio e oxigênio. A sílica coloidal é produzida pela hidrólise em fase de vapor de tetracloreto de silício em uma chama contínua de hidrogênio e oxigênio. O SiCl₄, reage então com água para produção de sílica (SiO₂) e ácido clorídrico. Assim:



O HCl é facilmente separado, uma vez que permanece na fase gasosa, enquanto a sílica coloidal é sólida. O processo de combustão gera moléculas de dióxido de silício, que se condensam para formar partículas. As partículas de SiO₂ esfriam abaixo do ponto de fusão da sílica (1710 °C), colidem entre si e se aglomeram.

A figura 3.11 ilustra esse processo. A aglomeração ocorre mais no sistema de captação do SiO₂ em forma de um pó fino branco, pouco denso com aglomerados de tamanho inferior a 44 μm. A calcinação reduz o nível de HCl a menos de 60 ppm.

Grupos silanol e siloxanos são encontrados na superfície não controlada de Aerosil. Como resultado disso, Aerosil tem alta afinidade por água (hidrofílica) e é capaz de absorver consideráveis quantidades de água. Quando isso acontece, este estado agregado não muda e permanece um pó “free-flowing”.

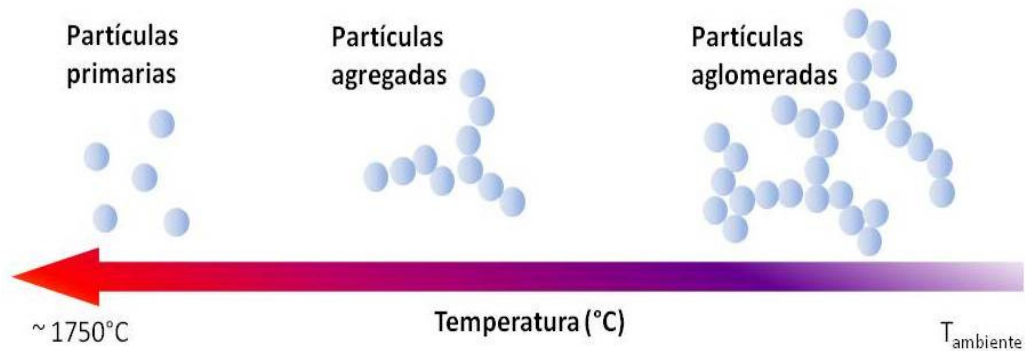


Fig. 3.11: Distribuição de partículas de sílica pirogênica em função da temperatura.

Em geral as partículas primárias das sílicas hidrofílicas medem entre 7 e 40 nm.

A figura 3.12 mostra uma representação esquemática do Aerosil hidrofílico e o respectivo espectro de absorção infravermelho.

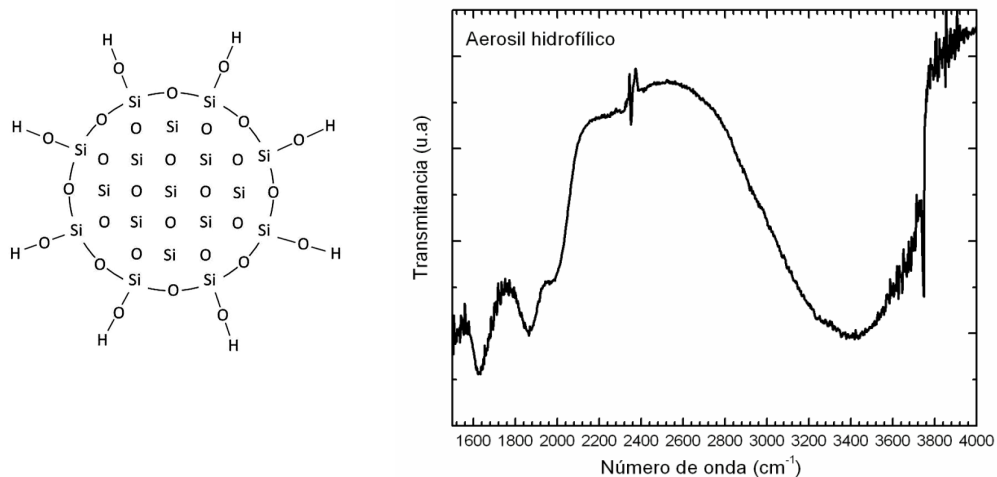


Fig. 3.12: Representação esquemática de uma partícula de Aerosil hidrofílico [96] e espectro de absorção infravermelho característico.

A reação da sílica ativa com material de natureza orgânica permite converter a sílica hidrofílica em um material hidrofóbico, tal como mostra a figura 3.13. Quando a superfície dos grupos silanol reage com compostos como organosilicones (grupo alquilo), estes são ligados à superfície. Os produtos resultantes então, não são mais molhados pela água (são hidrofóbicos). O prefixo R (Repelente) caracteriza estes produtos.

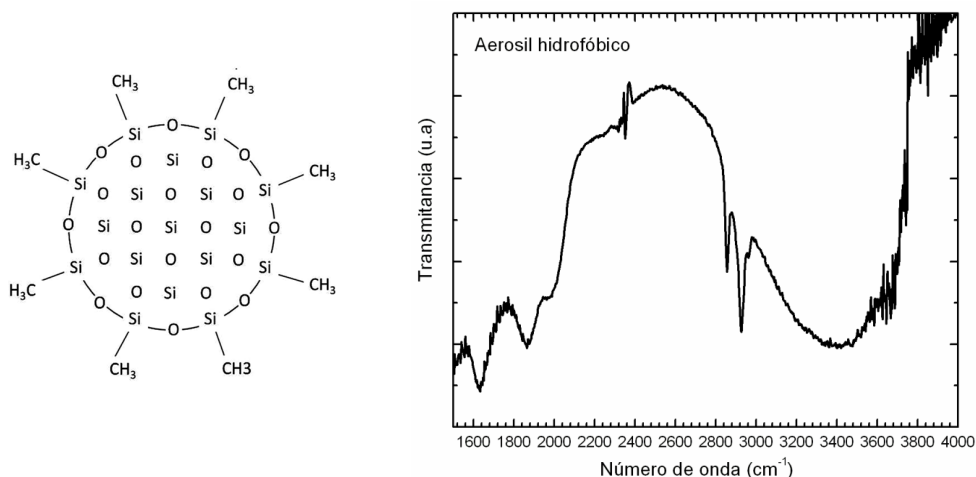


Fig. 3.13: Representação esquemática de uma partícula de Aerosil hidrofóbico [95] e o espectro de absorção infravermelho característico.

Tabela 3.2: Dados físico-químicos de Aerosil[®] (Evonik, Ind.) [118].

Amostra	Aerosil 200	Aerosil R974	Aerosil R816	Aerosil R812S
Tamanho da partícula (nm)	12	12	12	7
Conteúdo de carbono (%)	-	0.7 – 1.3	1.2 – 2.2	3.0 – 4.0
Área superficial - BET (m ² /g)	200 ± 25	170 ± 20	170 ± 25	220 ± 25

É importante salientar que este sistema é bastante conveniente por dois motivos importantes:

- (a) Os átomos de carbono estão quimicamente dispersos na matriz inerte, e

(b) A concentração de átomos de carbono é controlada e conhecida.

Trata-se, por tanto, de um sistema ideal para investigar o efeito da pirólise em altas pressões onde a difusão dos átomos de carbono deve ser minimizada.

A ausência de interações líquido-sólido no Aerosil hidrofóbico e a formação de uma fase gasosa produto da dissociação do hidrogênio durante os processamentos em APAT, facilitaria a formação de fases nanocarbonáceas bem estruturadas minimizando os problemas de contaminação do novo material no interior da matriz [125].

3.8.2 Parafina

As parafinas são hidrocarbonetos alifáticos saturados, apolares, ligados em forma covalente. Possuem seus átomos de carbono organizados em cadeias abertas, utilizando apenas ligações simples, podendo ser cadeias normais ou ramificadas. As moléculas de cadeias curtas são gases ou líquidos voláteis.

Tabela 3.3: Algumas propriedades físico-químicas da parafina Petrobras-Soluções Química à pressão ambiente. <http://www.br.com.br> [87].

Características	Parafina 120/125 °F	Parafina 130/135°F	Parafina 140/145°F	Parafina 150/155°F	Parafina 170/190°F
Ponto de ebulição médio (°C)	214	259	259	280	295
Ponto de Fusão (°C)	20,3	55,8	61,4	66,9	82,4
Densidade relativa	0,78	0,81	0,81	0,91	0,84
Viscosidade (90°C)	3,49	4,39	6,01	5,53	-
Teor de Óleo Max. (%P)	3	0,5	1, 2	1,70	1,0
Teor de enxofre (PPM)	30	33	30	180	13

Na nomenclatura química sistemática os alcanos apresentam a fórmula geral C_nH_{2n+2} e terminam com o sufixo *-ano* por pertencerem ao mesmo grupo característico ou funcional, mas diferem na fórmula por um conjunto de átomos fixo. Estas amostras, portanto, correspondem a estruturas lineares de carbono contendo hidrogênio.

Os membros mais simples dessa série são o metano (CH_4), o etano (CH_3CH_3), o propano ($CH_3CH_2CH_3$), o butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) e o isobutano ($(CH_3)_2CHCH_3$), que são gases. Os termos de C_5 a C_{17} são líquidos, e acima de C_{17} são parafinas sólidas à temperatura ambiente. Estas amostras, portanto, correspondem a estruturas lineares de carbono contendo hidrogênio. O alto grau de refino a que são submetidas as parafinas, faz com que possuam cor branca e estabilidade química. No presente trabalho foi utilizada parafina Industrial Petrobras-BR tipo 120°/125°F de alto peso molecular [87]. Algumas propriedades físico-químicas destas parafinas são apresentadas na tabela 3.3.

3.8.3 Vaselina

A vaselina é uma mistura semi-sólida, insolúvel em água, hidrofóbica e homogênea de hidrocarbonetos de cadeia longa (óleos minerais, parafina e ceras microcristalinas) conformada por entre 16 e 32 átomos de carbono.

Tabela 3.4: Algumas propriedades físico-químicas da vaselina líquida. Fonte: Catálogo General T3Q:

http://www.t3quimica.com/userfiles/file/CATALOG/ESP/catalogo_general_2009_v2.pdf

Características	Unidade	Valor típico
Ponto de congelação	°C	- 9 / -14
Ponto de Fusão	°C	> 37 °C
Ponto de inflamação	°C	150 / 195
Densidade relativa a 15 °C	-	0.845 / 0.860
Viscosidade a 20 °C	cSt	35 / 42
Viscosidade a 40 °C	cSt	15 / 18

A vaselina líquida é um óleo transparente, incolor e quimicamente quase inerte, obtida em geral como produto secundário derivado da destilação do petróleo no processo de produção da gasolina. Algumas propriedades físico-químicas da vaselina líquida são mostradas na tabela 3.4.

3.8.4 PRINTEX 60

O PRINTEX-60 é carbono amorfo sólido facilmente dispersável com tamanho de partícula de ordem nanométrico, conhecido como negro de fumo.

As nanopartículas de carbono como negro de fumo e fuligem resultam da pirólise ou combustão parcial de líquidos ou hidrocarbonetos gasosos. Neste caso espera-se que a presença de hidrogênio seja mínima, e a estrutura de partida é amorfa.

Algumas propriedades do PRINTEX-60 utilizado neste trabalho mostram-se na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Propriedades do PRINTEX 60 - Degussa Engineering Carbons [97].

<http://www.thecarycompany.com/adobe/degussa-blacks/Printex60.pdf>

Propriedade	Unidade	Valor típico
Densidade a 20°C	g/cm ³	1,7 – 1,9
Resíduo de peneira (325 mesh)	%	0,01 max
Teor de Cinzas	%	0,8 max
Perda de Calor (125°C)	%	1,0 max
Area superficial, S _{BET}	m ² /g	106
Volume total	cm ³ /g	0.148
Diâmetro de partícula	nm	17.8

3.9 Metodologia experimental

Antes da pirólise sob alta pressão, as amostras foram pré-compactadas a 0,25 GPa em cilindros de 3 mm de diâmetro e 2 mm de altura. Os cilindros foram colocados dentro de um recipiente de nitreto de boro hexagonal (h-BN) que agiu como um meio para transmitir uma pressão estável e isotrópica. O recipiente de h-BN com a amostra, foi colocado na configuração experimental dentro de um cilindro de grafite que serve como elemento de aquecimento do sistema de alta pressão (figura 3.3).

Foram utilizadas câmaras toroidais para exercer alta pressão e alta temperatura (APAT) em processamentos diversos de 1,25 GPa, 2,5 GPa e 7,7 GPa na faixa de temperatura de 1000 °C a 1600 °C em períodos de entre 10 s e 30 min.

O procedimento experimental para as amostras foi o seguinte:

- Pré-compactação da amostra em pó a 0,25 GPa em cilindros de 3 mm de diâmetro e 2,4 mm de altura para serem colocados no interior da célula de reação em altas pressões e altas temperaturas;
- As amostras Pré-compactadas, inseridas na célula de reação eram submetidas à pressão desejada (de 1,25 a 7,7 GPa) e, então, aquecidas à temperatura desejada (500 a 1700 °C) pelo tempo selecionado. Logo após, o sistema de aquecimento era desligado e, posteriormente, a pressão era diminuída;
- As amostras eram, então, analisadas por microscopia Raman sob uma superfície de fratura da amostra;
- A preparação para análise de microscopia eletrônica de transmissão envolveu o ataque com ácido fluorídrico da matriz de sílica;
- Algumas das amostras sofreram um tratamento térmico adicional, acompanhadas por espectroscopia Raman.

No próximo capítulo serão apresentados os resultados obtidos.

4

Resultados

4.1 Sílica Pirogênica - Aerosil

A figura 4.1 mostra um diagrama esquemático do procedimento adotado com as amostras de Aerosil durante a pirólise em altas pressões. Inicialmente, a amostra que consiste em um pó branco, é compactada e processada em altas pressões e altas temperaturas (APAT).

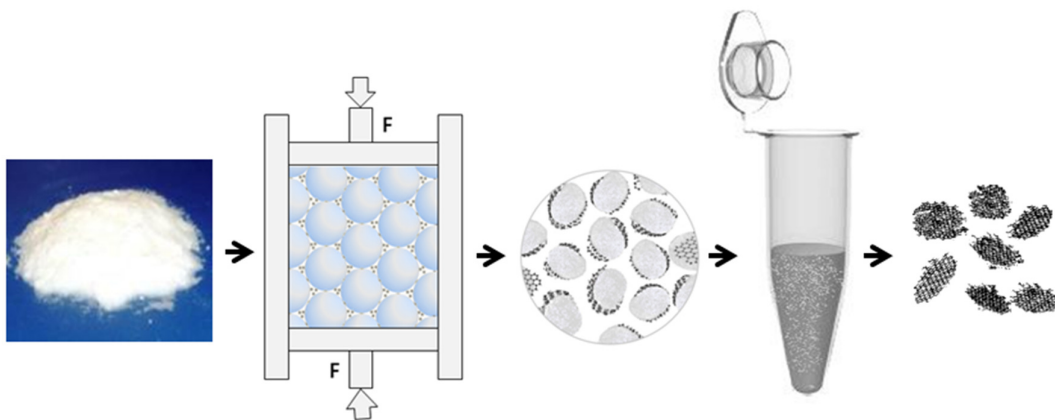


Fig. 4.1: Diagrama ilustrativo do procedimento experimental adotado: amostra em pó é compactada e processada em altas pressões e altas temperaturas. Durante a pirólise, o hidrogênio é eliminado, permitindo a formação de nanoestruturas carbonáceas entre os grãos da matriz de sílica. Esta matriz pode ser removida através de ataque com ácido fluorídrico, liberando as nanoestruturas de carbono.

Durante esta pirólise, espera-se que o H seja eliminado e que sejam formadas nanoestruturas de carbono nas regiões entre os grãos da matriz. Como a sílica pode ser removida com ácido fluorídrico, as nanoestruturas de carbono seriam, então, liberadas da matriz para análise via microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman.

A figura 4.2 (a) mostra o espectro Raman das amostras de Aerosil antes da pirólise em APAT. A figura 4.2 (b) apresenta os espectros Raman para as amostras de Aerosil indicadas na tabela 3.2 e, que foram processadas a 2,5 GPa e 1000 °C durante 5 minutos.

Os espectros Raman apresentados na figura 4.2 mostram claramente a formação de cristais de dióxido de silício (quartzo) para as três amostras processadas (pico intenso na região de $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$), além de picos D e G bastante finos e mais intensos para Aerosil R812S. Para processamentos equivalentes em pressão e temperatura e períodos mais curtos, entre 10 e 30 s, não foi observada a cristalização da matriz (sílica nanométrica) nas amostras de Aerosil.

A banda G, aproximadamente em 1580 cm^{-1} , está relacionada com os fônons E_{2g} no centro da zona de Brillouin do grafite. A banda D em aproximadamente 1330 cm^{-1} se vincula aos modos de vibração ativados por defeitos. A banda D' em torno de 1620 cm^{-1} também se vincula à presença de defeitos. Todas essas bandas surgem a partir de modos de vibração de átomos de carbono com hibridização sp^2 [3, 38, 39].

A cristalização da matriz é mais intensa para as amostras de Aerosil tipo R816 e R974 devido, provavelmente, à menor quantidade de carbono para inibi-la. O espectro Raman da amostra de Aerosil R812S apresenta pico menos intenso para a cristalização da sílica e tem picos D e G bem definidos e mais intensos que as outras amostras, provavelmente devido à maior quantidade de carbono que migra e forma aglomerados após da pirólise dos radicais CH_2 e CH_3 .

A presença das bandas D e G confirmam a hipótese de que houve a pirólise em APAT e que as estruturas carbonáceas remanescentes tem hibridização sp^2 .

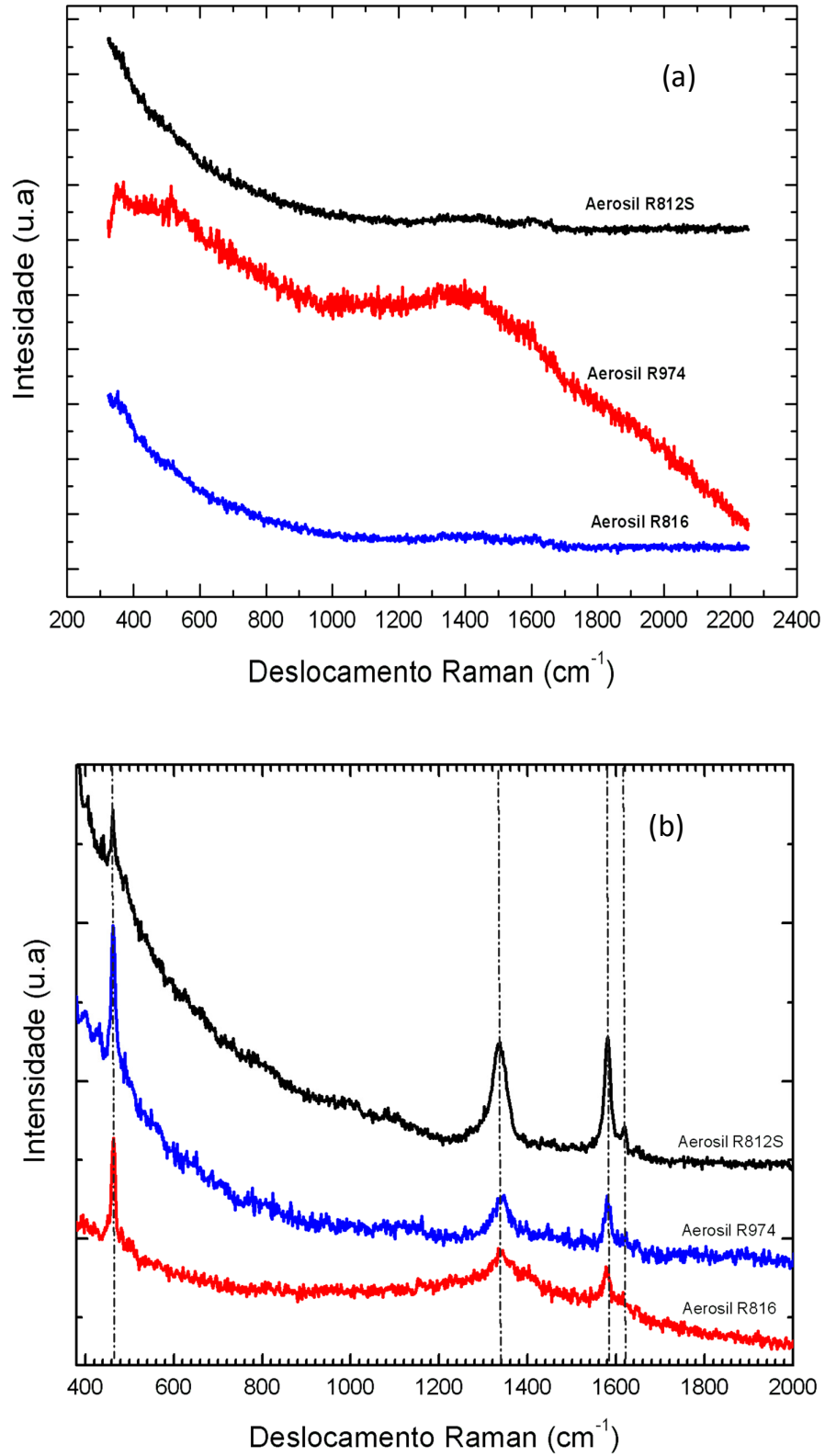


Fig. 4.2: (a) Espectros Raman para Aerosil em pó, (b) Espectros Raman para Aerosil processado a 2,5 GPa, 1100 °C durante 5 min.

4.1.1 Efeito da pressão

A figura 4.3 apresenta os espectros Raman para a amostra de Aerosil R974, contendo o menor teor de carbono, processada a 1,25 GPa, 2,5 GPa, 4 GPa e 7,7 GPa a 1000 °C durante 10 s. Observa-se praticamente que não ocorre a cristalização da matriz de sílica neste curto intervalo de tempo.

Por outro lado, como pode ser visto, a estrutura das nanopartículas de carbono produzida pela pirólise de grupos terminais CH₂ e CH₃ confinados em uma matriz de sílica depende da pressão aplicada. Essa dependência pode estar relacionada ao efeito da pressão sobre o coeficiente de difusão do carbono durante a pirólise, bem como à deformação plástica dos grãos de sílica, que também interfere na difusão dos átomos de carbono. Além disso, a pressão pode induzir a formação de pentágonos ou estruturas curvas para redução da energia livre do sistema.

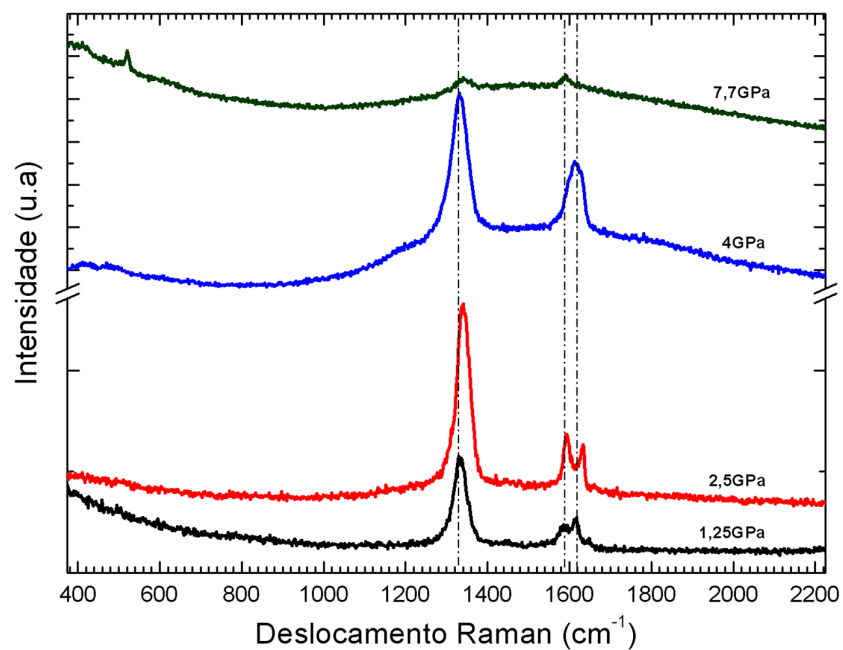


Fig. 4.3: Espectros Raman da amostra de Aerosil R974 processado em 1000 °C durante 10 s em 1,25, 2,5, 4 e 7,7 GPa. Os espectros estão deslocados verticalmente para maior clareza.

Para pressões de até 2,5 GPa, o pico D é bastante fino, com picos G e D' bem definidos, porém menos intensos. A 4,0 GPa, a largura dos picos D e G aumenta e o pico D' não é claramente identificado. O perfil do espectro indica a presença de carbono amorfo. Em 7,7 GPa, o espectro Raman sugere a formação de pequenas áreas de carbono amorfo. O pequeno pico em aproximadamente 520 cm⁻¹ corresponde à

crystalização de coesita a partir da matriz de sílica, induzida por alta pressão e alta temperatura.

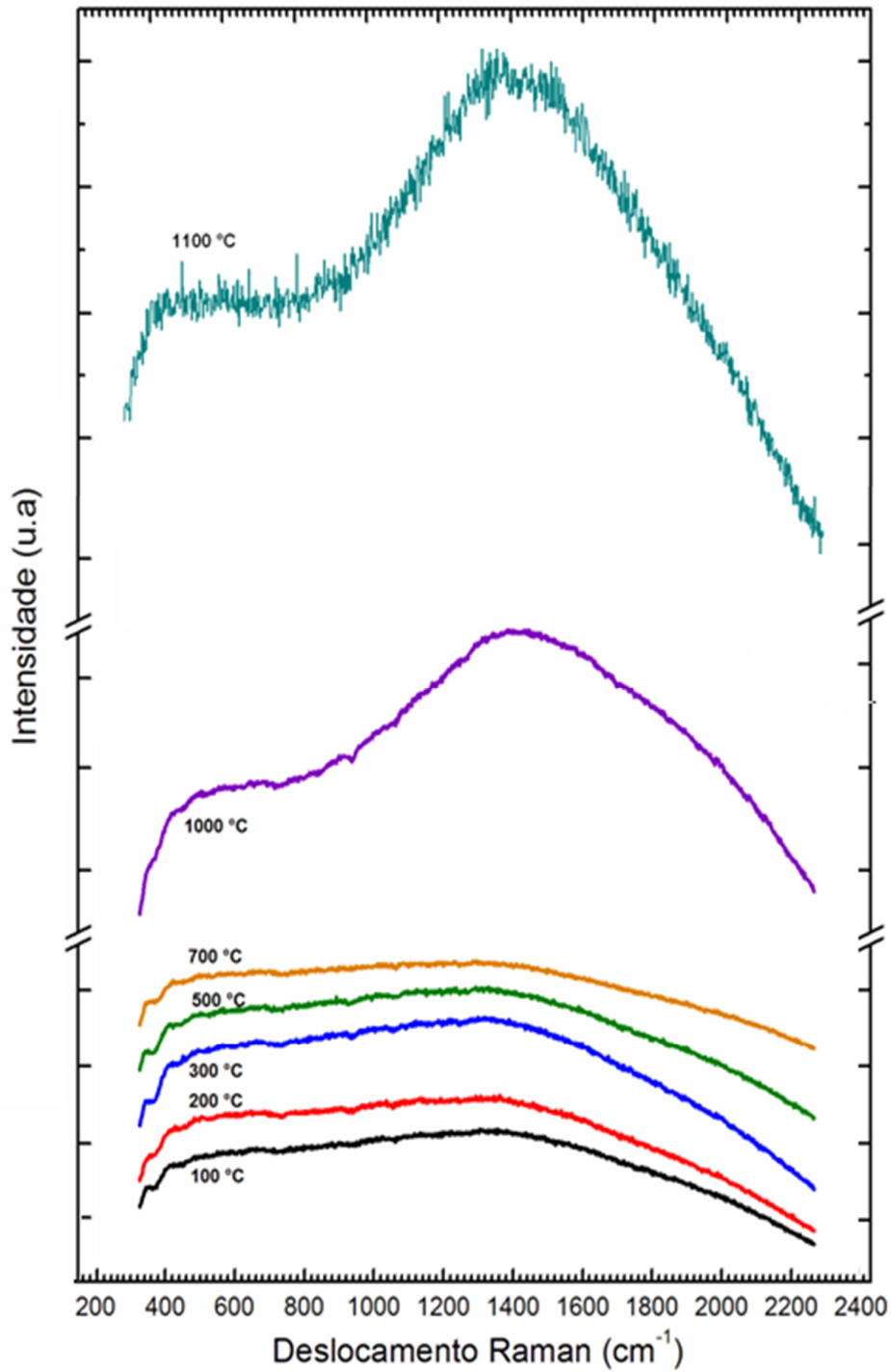


Fig. 4.4: Espectros Raman da amostra de Aerosil R974 após tratamentos ao ar em diferentes temperaturas, à pressão ambiente.

A figura 4.4 apresenta os espectros Raman para a amostra de Aerosil R974, com o menor teor de carbono, processada em altas temperaturas, à pressão ambiente, sob atmosfera de ar, mostrando uma luminescência muito grande e que não há evidências de formação de nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 . Esse resultado mostra claramente que a formação de estruturas de carbono com hibridação sp^2 durante a pirólise de grupos metila em uma matriz de sílica ocorre apenas em uma geometria confinada sob alta pressão.

4.1.2 Efeito da temperatura

A figura. 4.5 mostra os espectros Raman do Aerosil R812S processado em 2,5 GPa, durante 10 s em diferentes temperaturas. O pequeno pico em aproximadamente 480 cm^{-1} está relacionado à cristalização do quartzo da matriz de sílica.

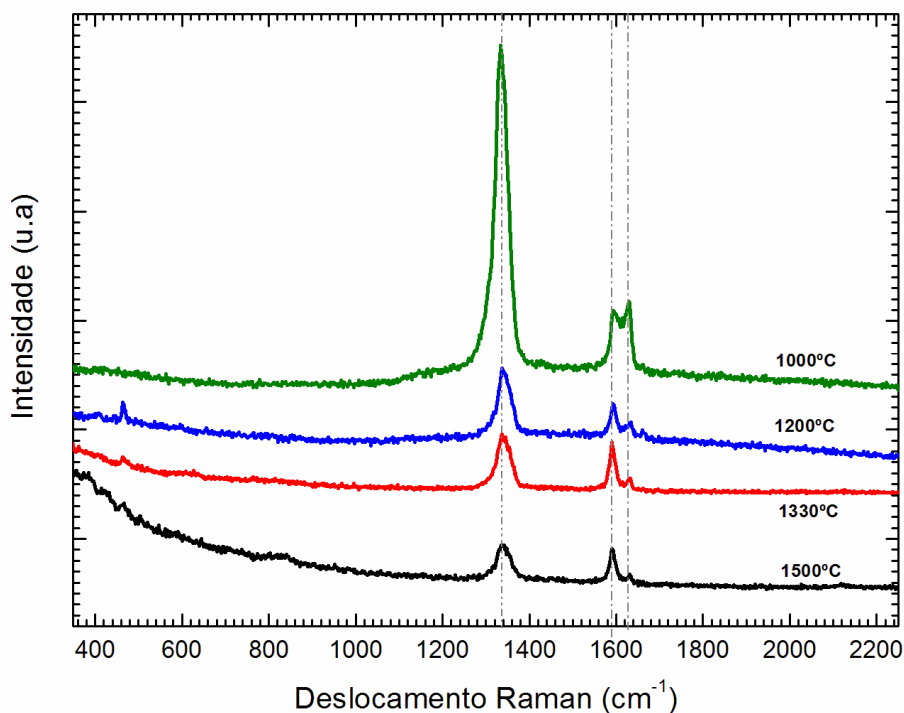


Fig. 4.5: Espectros Raman para Aerosil R812S processados em 2,5 GPa durante 10 s, em diversas temperaturas. Os espectros foram deslocados verticalmente para maior clareza.

O espectro Raman observado para a amostra processada a 2,5 GPa e 1000 °C não é usual; a alta intensidade e pequena largura do pico D está provavelmente associada a pequenos domínios de carbono ligados por hibridização sp^2 , como

nanografite ou nanografenos. À medida que a temperatura aumenta a intensidade relativa da banda G aumenta indicando o crescimento do tamanho dos domínios devido ao aumento da difusão.

A figura 4.6 mostra a largura do pico G em função da temperatura de processamento para as amostras processadas em 2,5 GPa e 10 s indicadas na tabela 3.2. A redução da largura deste pico indica um melhor grau de cristalinidade do grafite formado a maiores temperaturas a 2,5 GPa, independente da concentração de carbono na amostra de partida. Valores de largura de $\sim 13\text{cm}^{-1}$ são obtidos após processamento a 1600 °C, 2,5 GPa e 10s. Para efeitos de comparação, a largura correspondente para grafite monocristalino é de $\sim 14,8\text{ cm}^{-1}$.

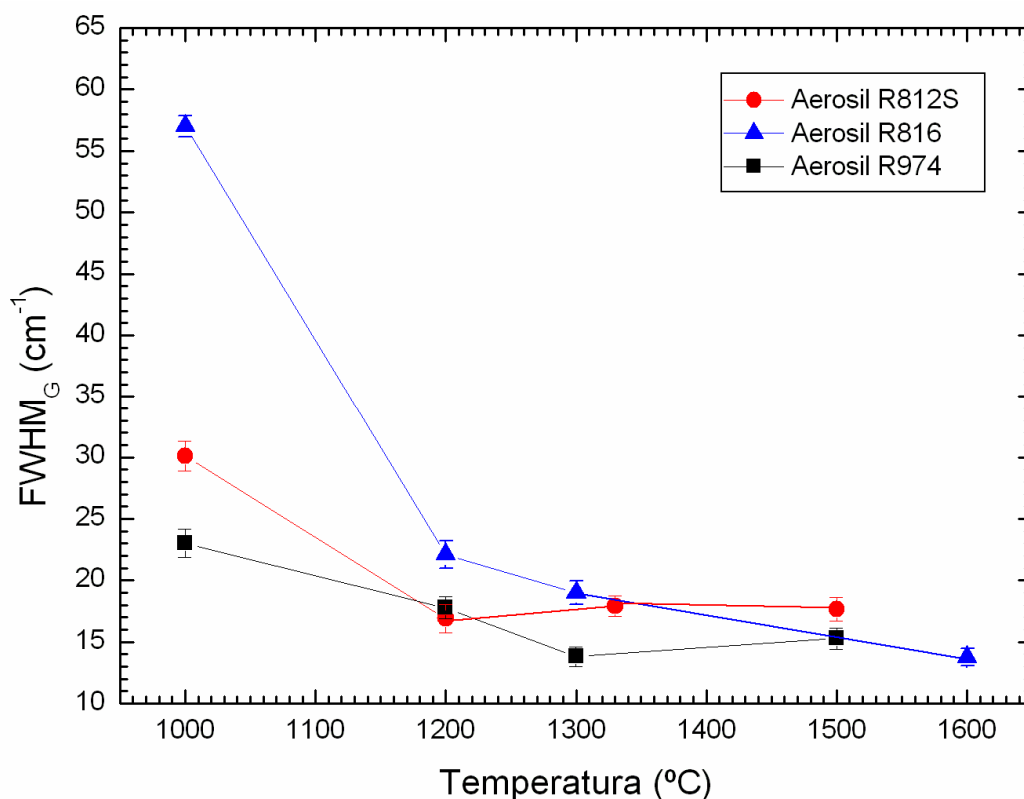


Fig. 4.6: Largura de linha do pico G em função da temperatura de processamento, para amostras de Aerosil processadas em 2,5 GPa e 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.

A figura 4.7 reporta a relação I_D/I_G (razão entre as intensidades) dos picos D e G em função da temperatura de processamento das amostras de Aerosil com diferentes teores de carbono (tabela 3.2) tratados a 2,5 GPa, durante 10 s. Para materiais gráfiticos,

a relação I_D/I_G pode ser utilizada para avaliar o grau de desordem já que, para grafite monocristalino, $I_D = 0$.

De fato, o tamanho dos aglomerados de carbono com hibridação sp^2 , L_a , pode ser obtido a partir da equação [66]:

$$(L_a)^2 = (1.8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_{Laser}^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1)$$

onde λ_{Laser} é o comprimento de onda do laser usado como fonte de excitação.

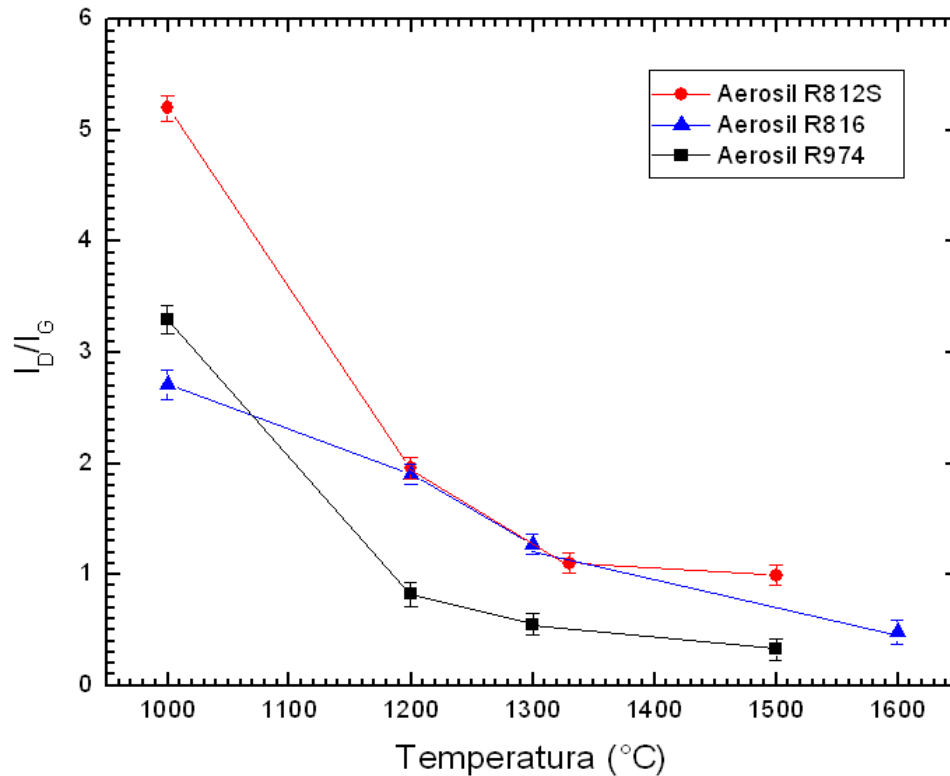


Fig. 4.7: Relação I_D/I_G em função da temperatura para as amostras de Aerosil processadas a 2,5 GPa, durante 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.

Na figura 4.8 se observa o aumento do tamanho de cristalito de grafite, L_a , com o aumento da temperatura para as amostras processadas a 2,5 GPa, durante 10 s. É importante salientar que, para as amostras processadas em 1000°C, o tamanho calculado dos cristais de carbono está entre 6 e 8 nm, ou seja na mesma ordem de grandeza que o tamanho de grão da matriz de sílica, de acordo com a tabela 3.2, sugerindo que os átomos de carbono se mantiveram próximos da superfície dos grãos nanométricos de sílica durante a pirólise, nestas condições de temperatura e pressão.

Os resultados obtidos indicam que os grãos de sílica nanométrica devem estar muito próximos entre si e permitir pequena difusão dos átomos de carbono enquanto é mantida a alta pressão. A pirólise induzida por alta temperatura promoveria a eliminação parcial ou total dos átomos de hidrogênio e os átomos de carbono restantes provavelmente contribuem para a formação de planos do tipo grafeno revestindo os grãos de sílica. Quando a temperatura aumenta, aumenta a difusão, bem como o tamanho dos cristais de carbono.

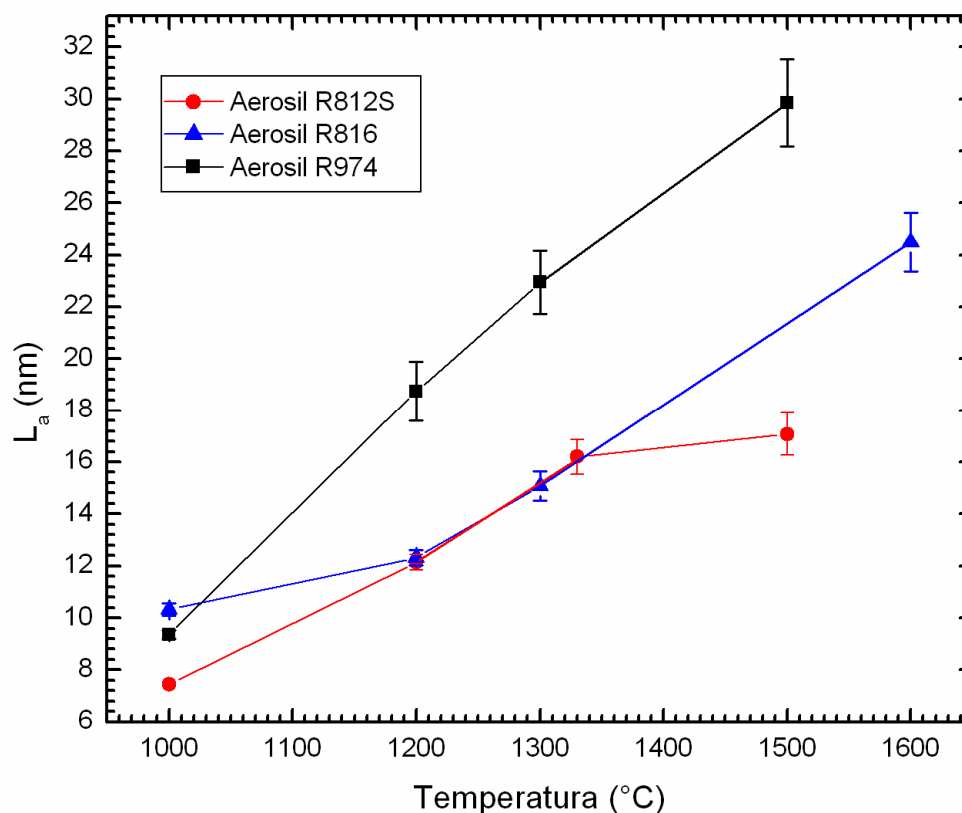


Fig. 4.8: Tamanho de cristalito, L_a , em função da temperatura para as amostras de Aerosil processadas a 2,5 GPa, durante 10 s. O teor de carbono de cada amostra é apresentado na tabela 3.2. As linhas servem apenas para guiar os olhos.

4.1.3 Efeito do tempo de processamento

A figura 4.9 apresenta os espectros Raman estendidos para as amostras de Aerosil R812S processadas a 2,5 GPa e 7,7 GPa em 1000 °C e 1200 °C, em diferentes tempos de processamento. A 2,5 GPa observa-se que o efeito do aumento do tempo de processamento é equivalente ao aumento de temperatura, relacionados ao aumento da difusão. Entretanto, para as amostras processadas a 7,7 GPa o comportamento é distinto.

O aumento do tempo de processamento induz a um aumento da luminescência e ao desaparecimento das bandas D e G. Este efeito pode estar associado à cristalização da matriz de sílica, que induz tensões cisalhantes na amostra, destruindo as estruturas gráficas. Por outro lado, o aumento do tempo de processamento a 7,7 GPa pode favorecer a formação de estruturas curvas, com menos energia livre, semelhantes a carbono amorfo, quando alguns átomos de carbono se reorganizam modificando anéis hexagonais para a forma pentagonal [112]. Analisando o diagrama apresentado na figura 2.3 observa-se que a fase estável das nanopartículas a 7,7 GPa, 1200 °C seria o diamante. Como existe uma barreira cinética a ser vencida, o resultado seria a fase amorfa. A 2,5 GPa, entretanto, a fase estável é o grafite.

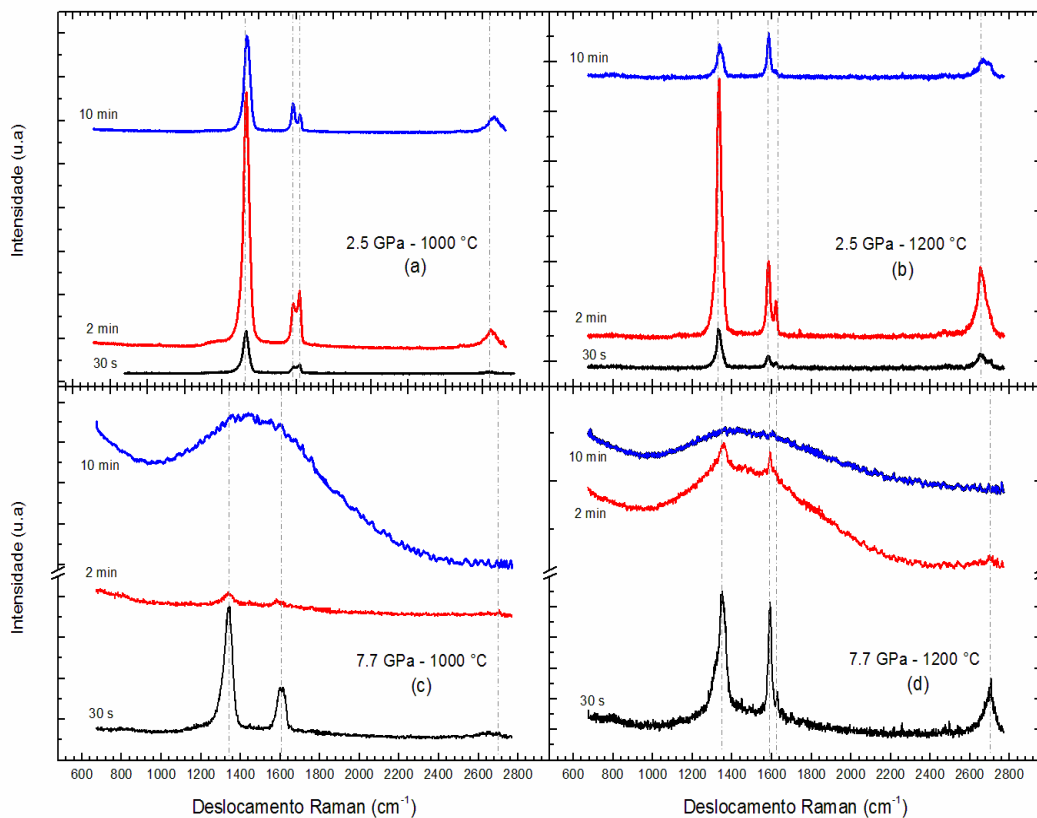


Fig. 4.9: Espectros Raman para a amostra de Aerosil R812S processada a (a) 2,5 GPa e 1000 °C, (b) 2,5 GPa e 1200 °C, (c) 7,7 GPa e 1000 °C e (d) 7,7 GPa e 1200 °C em períodos de processamento de 30 s, 2 min e 10 min.

É importante salientar que a largura FWHM do pico D para as amostras processadas a 2,5 GPa e 1200 °C durante 30 s e 2 min é da ordem de 25 cm^{-1} , observada apenas para nanografenos [3, 10]. Para estruturas gráficas contendo defeitos, a largura

do pico D é, em geral, de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ e está relacionado a dois picos, devido a presença de defeitos em várias camadas de grafenos, de acordo com Ferrari *et al.* [3, 10]. Esta estrutura dupla não existe para grafenos (uma camada), quando a largura do pico D assume valores de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$, como observado neste trabalho. Além disso, a relação I_D/I_G assume valores excepcionalmente elevados.

A amostra processada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,5 \text{ GPa}$ durante 2 min apresenta, adicionalmente, um pico 2D prominente onde a relação I_{2D}/I_G equivale a $2,5$.

Estes resultados de espectroscopia Raman para estas condições de processamento indicam a formação de nanografenos de alta qualidade cristalina. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostradas na figura 4.10 corroboram esta suposição.

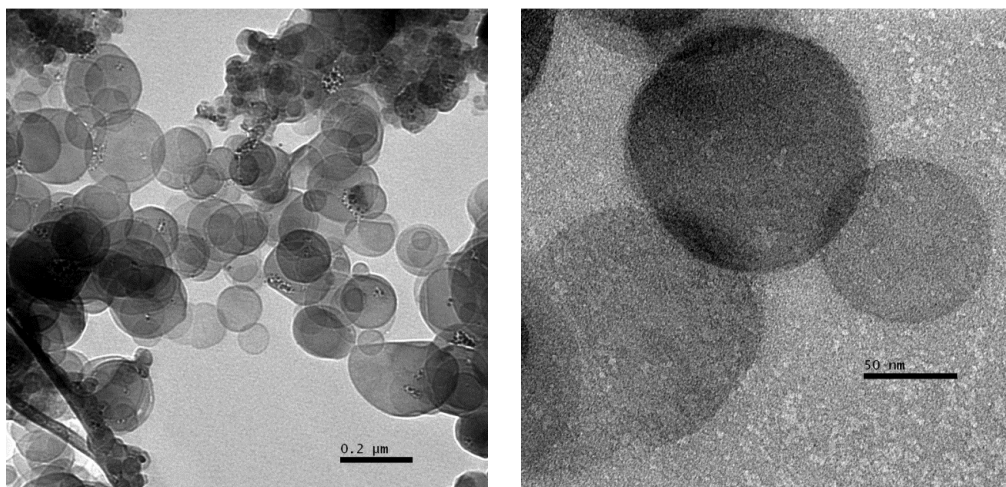


Fig. 4.10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para estruturas tipo graphene-like obtidas a partir do processamento de Aerosil R812S a $2,5 \text{ GPa}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 min .

4.1.4 Efeito da dispersão

As partículas de Aerosil hidrofóbico, portanto, representam um sistema bastante apropriado para a formação de nanoestruturas de carbono através da pirólise em altas pressões, pois apresentam conteúdo de carbono controlado e disperso em radicais metila em sua superfície.

Para investigar o efeito da dispersão do carbono para conformar as nanoestruturas obtidas neste trabalho, amostras cilíndricas de parafina de 1 mm de diâmetro e 2 mm de altura foram colocadas dentro de um cilindro de Aerosil 200 (sem

carbono) que foi fabricado por compactação a 0,25 GPa, e posteriormente pirolisadas em alta pressão (figura 4.11). Espera-se que a parafina difunda para o interior do Aerosil 200 durante a pirólise formando nanoestruturas de carbono.

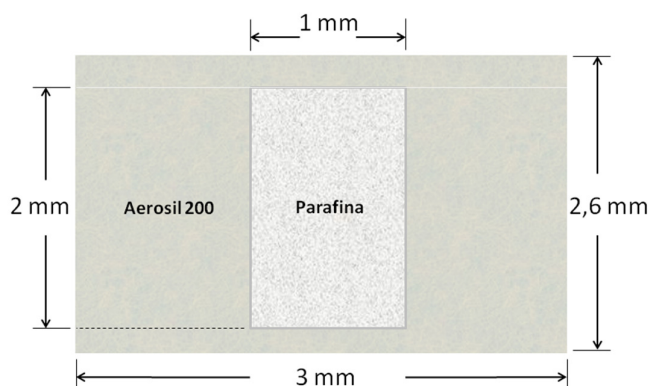


Fig. 4.11: Amostra de parafina confinada dentro de Aerosil 200 antes do processamento em APAT.

A figura 4.12 mostra os espectros Raman para um conjunto de experimentos realizados em 2,5 GPa e 7,7 GPa a temperaturas de 1000 °C e 1200 °C, respectivamente; para períodos de processamento de 30 s, 2 min e 10 min. Os valores relativos à análise dos picos para estas amostras se encontram na tabela 4.1, comparados com os resultados obtidos para Aerosil R812S.

A figura 4.13 apresenta os valores para a largura do pico D em função do tempo de processamento. Para as amostras de parafina embutida em Aerosil 200 processadas a 1000 °C e 2,5 GPa, a largura diminui consideravelmente com o tempo de processamento, indicando que a difusão ao longo do tempo conduziu a estruturas com menos quantidade de defeitos (figura 4.13.(a)). Já a amostra de parafina embutida em Aerosil 200 processada a 1200 °C e 2,5 GPa apresentou um pico D bastante estreito para 30 s de processamento e a largura apresentou um leve aumento para tempos mais longos. Neste caso, a maior temperatura de processamento foi suficiente para a produção de estruturas menos defeituosas já a 30 s de processamento. Experimentos realizados a 2,5 GPa e 1200 °C entre 30 s e 2 min, em amostras de Aerosil R812S e parafina embutida em Aerosil 200, apresentam o pico D bastante fino e da mesma ordem que o sugerido por Ferrari *et al.* [3, 10] para grafenos. Para as amostras de Aerosil R812S processadas a 2,5 GPa, 1000 °C e 1200 °C, a largura do pico D é pequena mesmo para tempos mais curtos de processamento e se mantém inalterada para tempos mais longos. Esse fato reflete, provavelmente, o efeito da boa dispersão dos

átomos de carbono na matriz inerte, inibindo a formação de aglomerados maiores de átomos. Já para as amostras de Aerosil R812S processadas a 7,7 GPa, 1000 °C e 1200 °C, não foi possível medir os picos D e G dos espectros Raman para tempos de processamento acima dos 2 min conforme discutido anteriormente. Para amostras de parafina embutidas em Aerosil 200, entretanto, os picos D e G estavam presentes nas amostras processadas a 7,7 GPa, 1000 °C e 1200 °C. A figura 4.13.(b) mostra a tendência da largura do pico D com o tempo de processamento, similar ao observado para 2,5 GPa, porém com valores levemente superiores. Neste caso, as tensões induzidas na matriz de sílica a 7,7 GPa não impediram a formação de planos gráfiticos na região com maior concentração de parafina (região central da amostra) durante a pirólise, ou a maior concentração de átomos de carbono permitiu a formação de estruturas gráficas maiores e, portanto, mais estáveis.

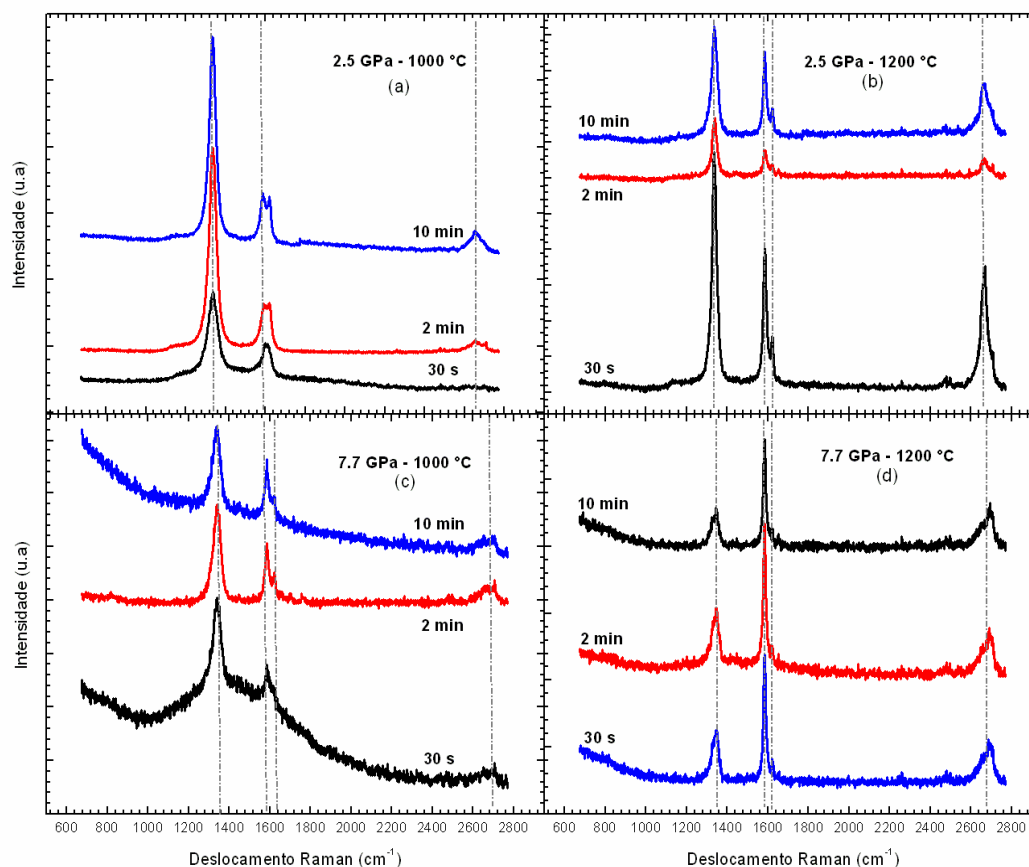


Fig. 4.12: Espectros Raman para a amostra de parafina infiltrada e dispersa dentro de Aerosil 200, processada a: a) 2,5 GPa e 1000 °C; b) 2,5 GPa e 1200 °C; c) 7,7 GPa e 1000 °C, e d) 7,7 GPa e 1200 °C em períodos de 30 s, 2 min e 10 min

Tabela 4.1: Parâmetros Raman para amostras de parafina embutidas dentro de Aerosil 200 (PA_{200}) e Aerosil R812S (A_{812}) processadas a 2,5 GPa e 7,7 GPa, 1000 °C e 1200 °C, em períodos de processamento de 30 s, 2 min e 10 min.

P (GPa)	T (°C)	t (s)	Pico D (cm^{-1})	Pico G (cm^{-1})	Pico 2D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
2,5	1000	30	1333,0 (A_{812})	1587,8 (A_{812})	2636,5 (A_{812})	32 (A_{812})	30 (A_{812})	7,5 (A_{812})	0,6 (A_{812})
			1335,4 (PA_{200})	1599,2 (PA_{200})	2701,9 (PA_{200})	65 (PA_{200})	43 (PA_{200})	4,8 (PA_{200})	0,02 (PA_{200})
		120	1330,0 (A_{812})	1585,5 (A_{812})	2645,9 (A_{812})	31 (A_{812})	28 (A_{812})	7,3 (A_{812})	1,1 (A_{812})
			1335,2 (PA_{200})	1593,4 (PA_{200})	2661,0 (PA_{200})	42 (PA_{200})	43 (PA_{200})	4,8 (PA_{200})	0,6 (PA_{200})
		600	1334,8 (A_{812})	1582,4 (A_{812})	2661,4 (A_{812})	32 (A_{812})	21 (A_{812})	5,4 (A_{812})	2,3 (A_{812})
			1334,4 (PA_{200})	1588,5 (PA_{200})	2657,8 (PA_{200})	37 (PA_{200})	36 (PA_{200})	4,8 (PA_{200})	1,0 (PA_{200})
2,5	1200	30	1334,1 (A_{812})	1581,6 (A_{812})	2659,0 (A_{812})	28 (A_{812})	23 (A_{812})	4 (A_{812})	3,5 (A_{812})
			1336,7 (PA_{200})	1585,7 (PA_{200})	2664,7 (PA_{200})	26 (PA_{200})	20 (PA_{200})	2,3 (PA_{200})	1,8 (PA_{200})
		120	1334,0 (A_{812})	1582,7 (A_{812})	2659,7 (A_{812})	27 (A_{812})	20 (A_{812})	4,5 (A_{812})	2,5 (A_{812})
			1337,9 (PA_{200})	1586,7 (PA_{200})	2667,3 (PA_{200})	29 (PA_{200})	23 (PA_{200})	2,9 (PA_{200})	1,4 (PA_{200})
		600	1338,6 (A_{812})	1583,8 (A_{812})	2675,2 (A_{812})	31 (A_{812})	31 (A_{812})	1 (A_{812})	1,6 (A_{812})
			1337,7 (PA_{200})	1585,3 (PA_{200})	2666,7 (PA_{200})	32 (PA_{200})	18 (PA_{200})	2,4 (PA_{200})	2,0 (PA_{200})
7,7	1000	30	1338,5 (A_{812})	1598,0 (A_{812})	2657,1 (A_{812})	46 (A_{812})	34 (A_{812})	4,9 (A_{812})	0,7 (A_{812})
			1338,9 (PA_{200})	1584,5 (PA_{200})	2676,8 (PA_{200})	47 (PA_{200})	11 (PA_{200})	- (PA_{200})	- (PA_{200})

		120	1339,8 (A ₈₁₂)	1588,6 (A ₈₁₂)	2653,7 (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)
			1339,1 (PA ₂₀₀)	1585,4 (PA ₂₀₀)	2678,5 (PA ₂₀₀)	43 (PA ₂₀₀)	23 (PA ₂₀₀)	3,5 (PA ₂₀₀)	2,2 (PA ₂₀₀)
		600	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)
			1336,8 (PA ₂₀₀)	1585,3 (PA ₂₀₀)	2673,4 (PA ₂₀₀)	44 (PA ₂₀₀)	28 (PA ₂₀₀)	2,7 (PA ₂₀₀)	1,6 (PA ₂₀₀)
7,7	1200	30	1353,0 (A ₈₁₂)	1591,7 (A ₈₁₂)	2699,4 (A ₈₁₂)	38 (A ₈₁₂)	18 (A ₈₁₂)	2,1 (A ₈₁₂)	1,2 (A ₈₁₂)
			1341,9 (PA ₂₀₀)	1584,5 (PA ₂₀₀)	2686,5 (PA ₂₀₀)	36 (PA ₂₀₀)	15 (PA ₂₀₀)	1 (PA ₂₀₀)	2 (PA ₂₀₀)
		120	1354,5 (A ₈₁₂)	1593,5 (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)
			1341,9 (PA ₂₀₀)	1583,8 (PA ₂₀₀)	2684,5 (PA ₂₀₀)	39 (PA ₂₀₀)	14 (PA ₂₀₀)	1 (PA ₂₀₀)	1,4 (PA ₂₀₀)
		600	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)	- (A ₈₁₂)
			1340,8 (PA ₂₀₀)	1584,1 (PA ₂₀₀)	2686,6 (PA ₂₀₀)	40 (PA ₂₀₀)	15 (PA ₂₀₀)	0,9 (PA ₂₀₀)	3 (PA ₂₀₀)

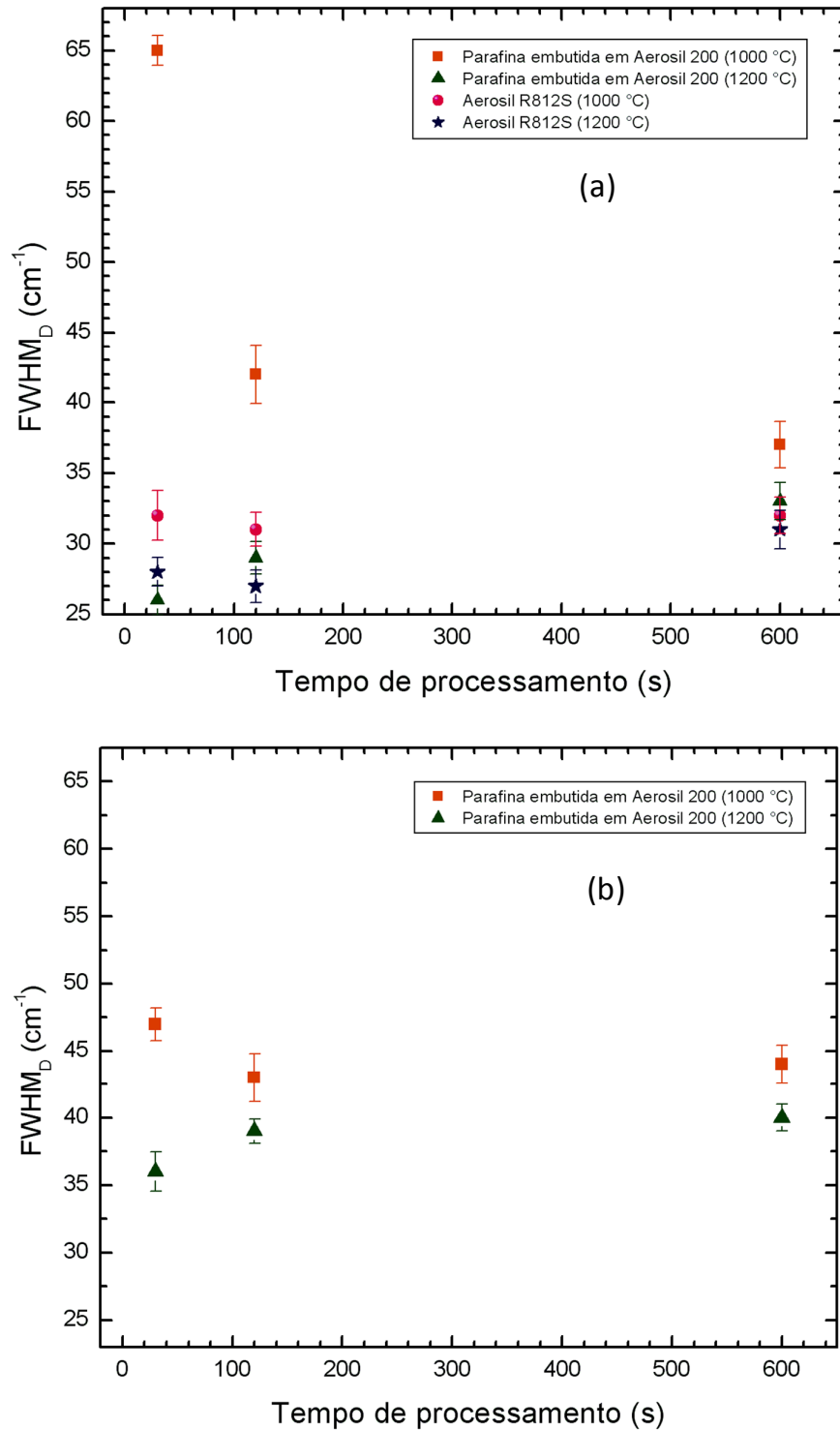


Fig. 4.13: (a) Relação FWHM para o pico D em função do tempo de processamento a 2,5 GPa e temperaturas de 1000 °C e 1200 °C para amostras de Aerosil R812S e parafina embutida dentro de Aerosil 200. (b) Tendência da largura do pico D para a amostra de parafina embutida no Aerosil 200 e processada em 7,7 GPa.

O menor valor para a largura do pico D nas amostras de Aerosil R812S foi obtido para a processada a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min enquanto o menor resultado para experimentos similares com a parafina embutida dentro de Aerosil 200 foi obtido para a amostra processada durante 30 s (figura 4.12). Experimentos realizados em períodos de até 600 s permitem inferir que o parâmetro FWHM para o pico D tem a tendência a aumentar e se estabilizar em $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ para experimentos mais longos, valor correspondente a defeitos em estruturas gráficas.

Segundo a figura 4.10, as nanoestruturas obtidas a partir de Aerosil R812S processadas a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min, são tipicamente lâminas com diâmetros entre 6 nm e 50 nm com formato circular. Por outro lado a parafina embutida dentro do Aerosil 200 e processada a 2,5 GPa, 1200 °C durante 30 s deu origem a nanoestruturas de contorno predominantemente de tipo elipsoidal conjuntamente com presença de bastões dispersos, provavelmente criados pelo enrolamento das lâminas, como é observado na figura 4.14. Esse tipo de estrutura deve estar associado à presença de canais e fissuras internas na matriz de Aerosil 200 criados durante a pirólise, por onde os átomos de hidrogênio difundem ao exterior, restando átomos de carbono.

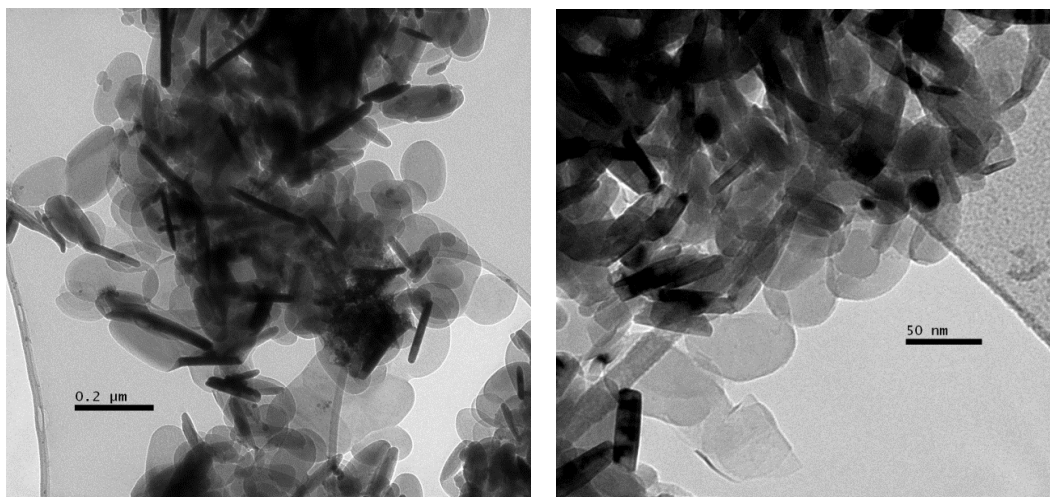


Fig. 4.14: Imagens TEM para estruturas tipo graphene-like e bastões obtidas a partir do processamento de parafina embutida em Aerosil 200 processadas a 2,5 GPa e 1200 °C durante 30 s.

Para fins de comparação, foi realizada uma mistura de Aerosil 200 com vaselina líquida com teor de 95% e 5% em massa, respectivamente. O objetivo foi investigar o efeito da dispersão utilizando cadeias com um menor número de átomos de carbono

comparadas com a parafina. As amostras foram pré-compactadas a 0,25 GPa e posteriormente pirolisadas em alta pressão, num processamento a 2,5 GPa, 1200 °C durante 10 s.

De maneira similar à parafina embutida no Aerosil 200, a pirólise induzida por alta temperatura na vaselina promoveu a dissociação dos átomos de hidrogênio, facilitando a aglomeração dos átomos de carbono no entorno dos canais de fluxo e do contorno dos grãos da matriz onde formariam aglomerados de carbono. Formaram-se estruturas helicoidais de carbono que apresentam um diâmetro em torno de 100 nm e comprimento de alguns micrometros.

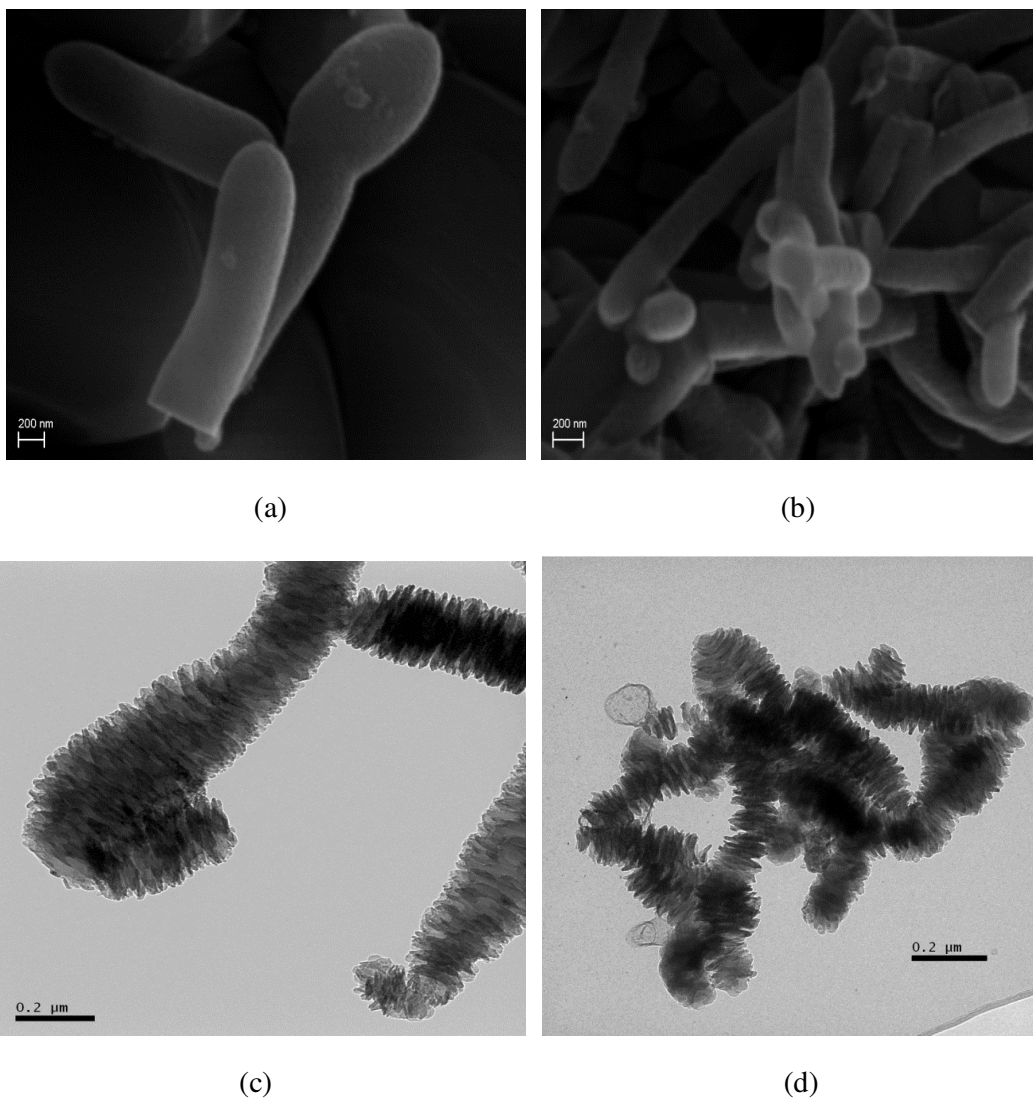


Fig. 4.15: (a) e (b) Micrografia MEV para amostra de vaselina dispersa em Aerosil 200 e processadas 2,5 GPa, 1200 °C durante 10 s. (c) e (d) Micrografia TEM para amostra de vaselina dispersa em Aerosil 200 e processadas 2,5 GPa, 1200 °C durante 10 s.

As lâminas circulares aglomeradas, que formam a estrutura das helicóides, parecem se formar a partir de uma nanofita de carbono bastante torcida e apresentam uma inclinação de até aproximadamente 12° com relação ao eixo principal da helicóide. As figuras 4.15.(a)-(b) e 4.15.(c)-(d), mostram as imagens MEV e TEM das estruturas helicoidais observadas para a amostra de vaselina dispersa em Aerosil 200 processadas durante 10s a 1200°C .

A vaselina embutida em Aerosil 200 também foi processada a $2,5\text{ GPa}$, 1500°C e durante 10 s. Nessas condições foi observada a formação de estruturas planares de contorno elipsoidal e da mesma ordem de tamanho que as obtidas ao processar Aerosil R812 a $2,5\text{ GPa}$, 1200°C e 2 min (figura 4.10), semelhantes às obtidas com parafina embutida em Aerosil 200 e processada a $2,5\text{ GPa}$ e 1200°C durante 30 s (figura 4.14).

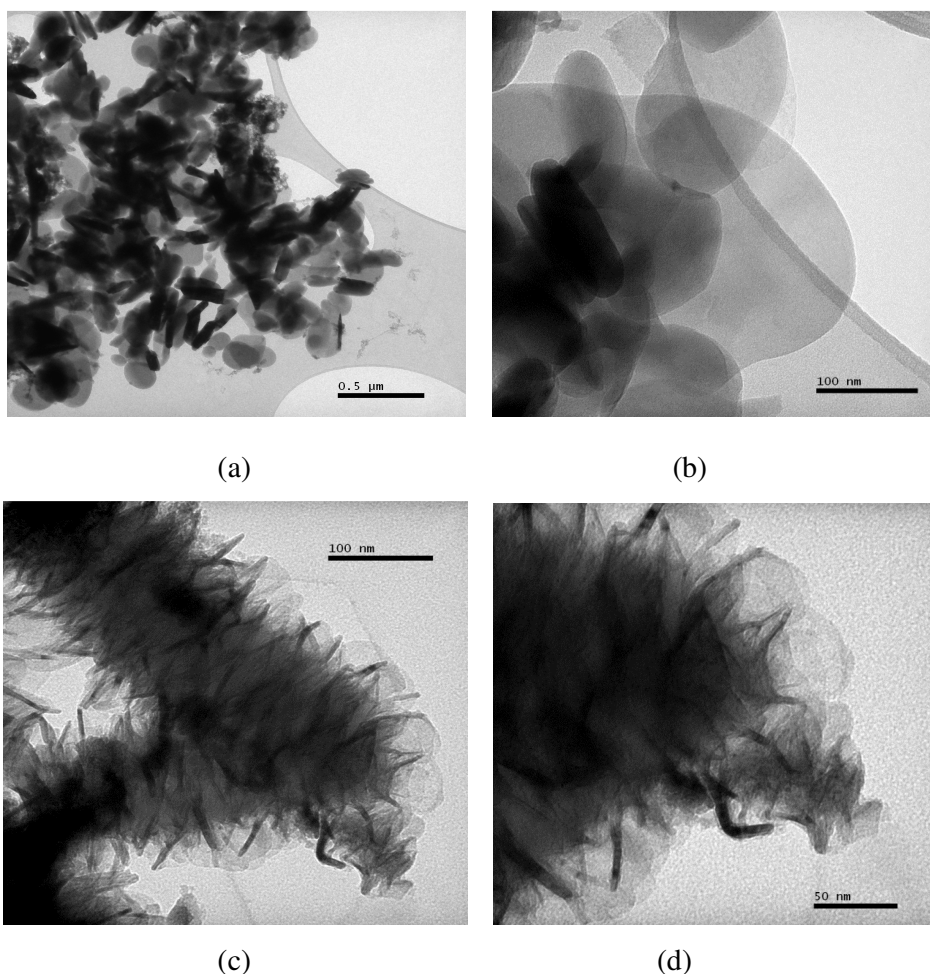


Fig. 4.16: Imagens TEM para estruturas tipo: (a)-(b) Graphene-like e tubos; (c)-(d): Helicóides; formados durante processamento de vaselina (5% em massa) dispersa em Aerosil 200 (95% em massa) a $2,5\text{ GPa}$ e 1500°C durante 10 s.

Como observado na figura 4.16, formaram-se também nanoestruturas helicoidais de carbono com contorno circular de espessura bastante fina, semelhantes as obtidas em processamentos a 2,5 GPa, 1200 °C e 10 s e mostradas na figura 4.15. Criam-se então as condições necessárias para que as ligações tipo C-C sejam formadas de modo ordenado.

A figura 4.17 mostra os espectros Raman para os processamentos com vaselina dispersa em Aerosil 200. Pode-se observar que para a amostra processada a 2,5 GPa, 1000 °C durante 10 s é predominante a formação de uma fase grafítica altamente desordenada com provável presença de carbono amorfo. As helicóides carbonáceas conformam estruturas aglomeradas linearmente com domínio sp^2 , permitindo observar um importante pico 2D no seu espectro Raman característico como é evidenciado na figura 4.17 para o processamento a 1500 °C.

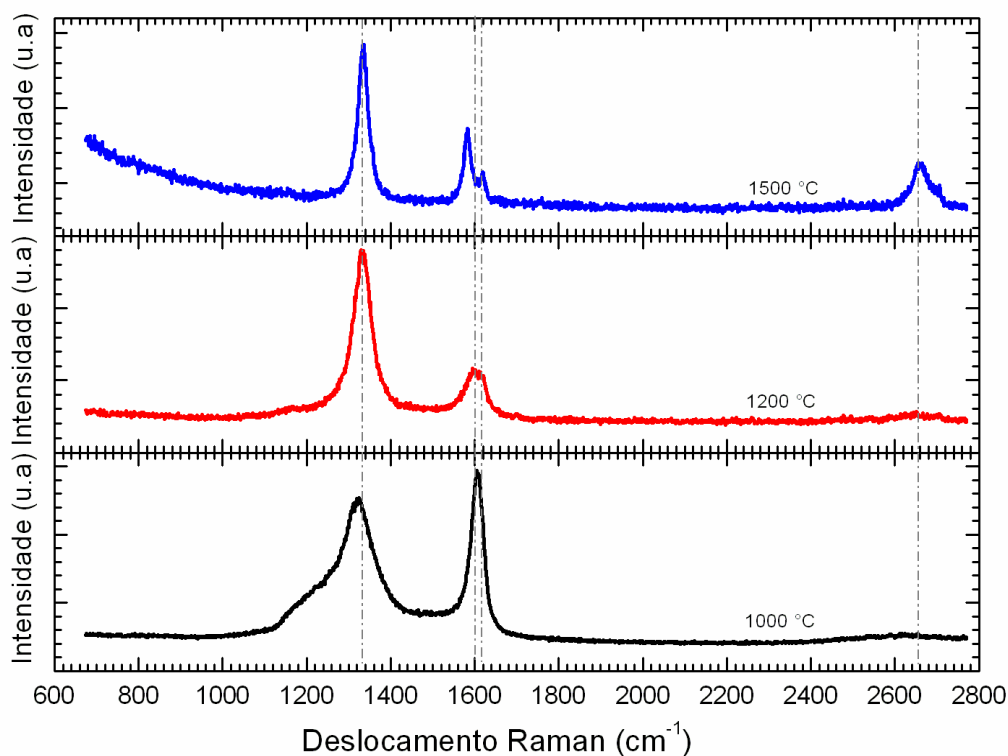


Fig. 4.17: Espectros Raman para a mistura de vaselina (5% em massa) dispersa em Aerosil 200 (95% em massa) e processada a 2,5 GPa, 1000 °C, 1200 °C e 1500 °C, durante 10 s.

As características qualitativas das imagens mostradas nas figuras 4.15 e 4.16 são confirmadas pelo perfil dos espectros Raman mostrados na figura 4.17. A difusão do hidrogênio seria então proporcional ao aumento de temperatura. As estruturas de tipo

helicoidais obtidas a partir dos experimentos realizados entre 1200 e 1500 °C, conformam um nanomaterial linear originado no processamento da mistura (vaselina + Aerosil 200). Do ponto de vista geométrico, as helicóides podem estar vinculadas à presença de nanofitas estruturadas em forma de espiral formada a partir das cadeias lineares da parafina e da vaselina. Curiosamente, de maneira similar, muitas biomacromoléculas são conhecidas por submeter-se a uma transição do tipo de uma fita em forma de espiral [20].

4.1.5 Efeito do tratamento térmico

De acordo com os resultados preliminares a amostra de Aerosil R812S com maior quantidade de carbono (Tabela 3.2) foi a que apresentou resultados mais interessantes durante os processamentos em alta pressão e alta temperatura, pois permitiu produzir aglomerados nanométricos de carbono com razão I_D/I_G máxima e pico D bastante estreito, sugerindo a formação de nanografeno.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das nanoestruturas de carbono formadas em APAT, confinadas entre os grãos de sílica, elas foram submetidas a tratamento térmico entre 100 °C a 1200 °C ao ar durante 15 minutos, em cada temperatura, conforme mostra a figura 4.18. Nesta amostra o pico D mantém-se estável até aproximadamente 600 °C e alarga-se intensamente acima de 800 °C. Ao mesmo tempo observa-se o deslocamento do pico G para maiores números de onda e a dificuldade em detectar o pico D'. O mesmo tratamento térmico foi realizado em uma amostra de grafite monocristalino, para efeito de comparação (figura 4.19). O comportamento do grafite, entretanto, foi completamente distinto, mantendo-se inalterado frente ao tratamento térmico.

Os resultados obtidos para a amostra de Aerosil R812S confirmam a tendência para minimizar a intensidade e alargar o pico D para tratamentos acima de 800 °C. A tendência à minimização da energia das nanoestruturas sem o vínculo da alta pressão provavelmente conduza à formação de estruturas curvas, com menor energia de “linha”, assemelhando-se a do carbono amorfo. O mesmo não acontece para o grafite monocristalino devido à contribuição muito menor dos efeitos de borda na energia livre.

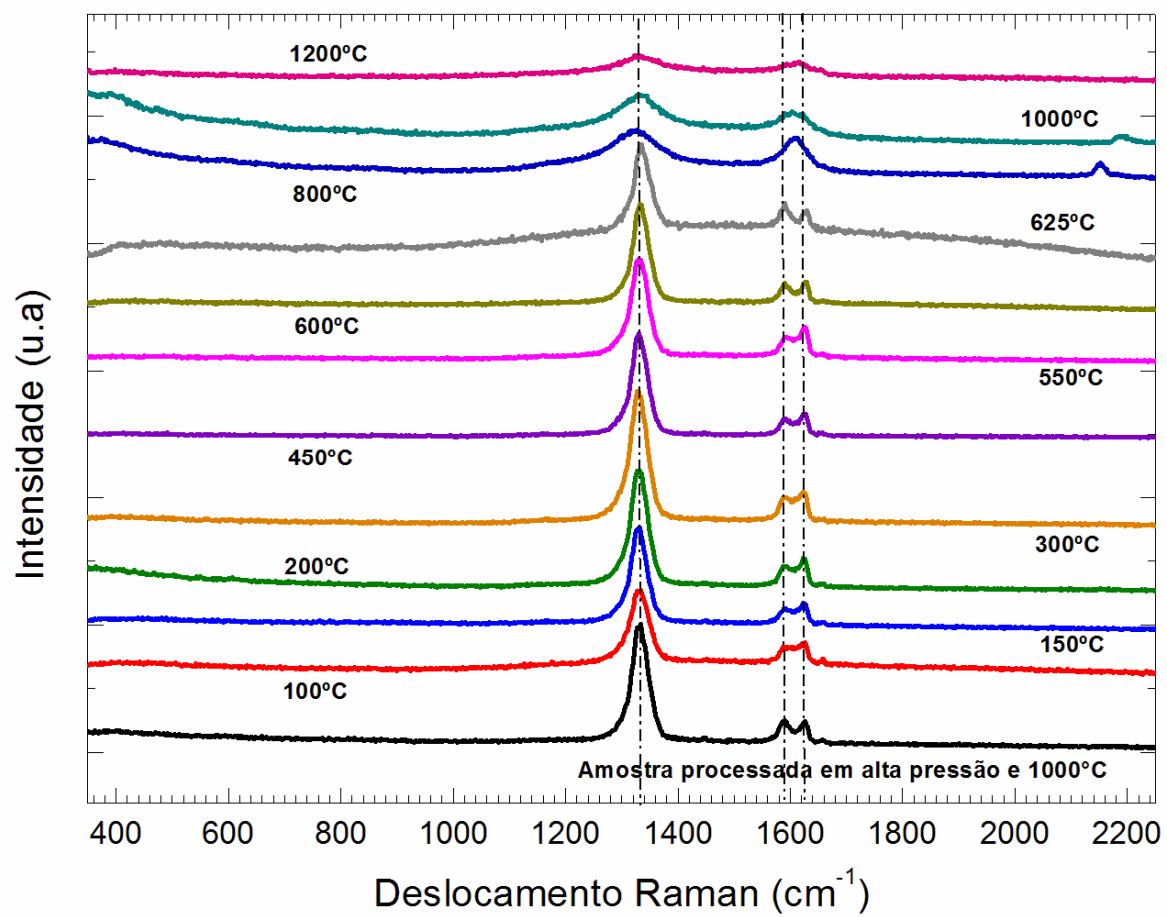


Fig. 4.18: Tratamento térmico ao ar da amostra de Aerosil R812S processada previamente a 1000 °C, 2,5 GPa e 10 s.

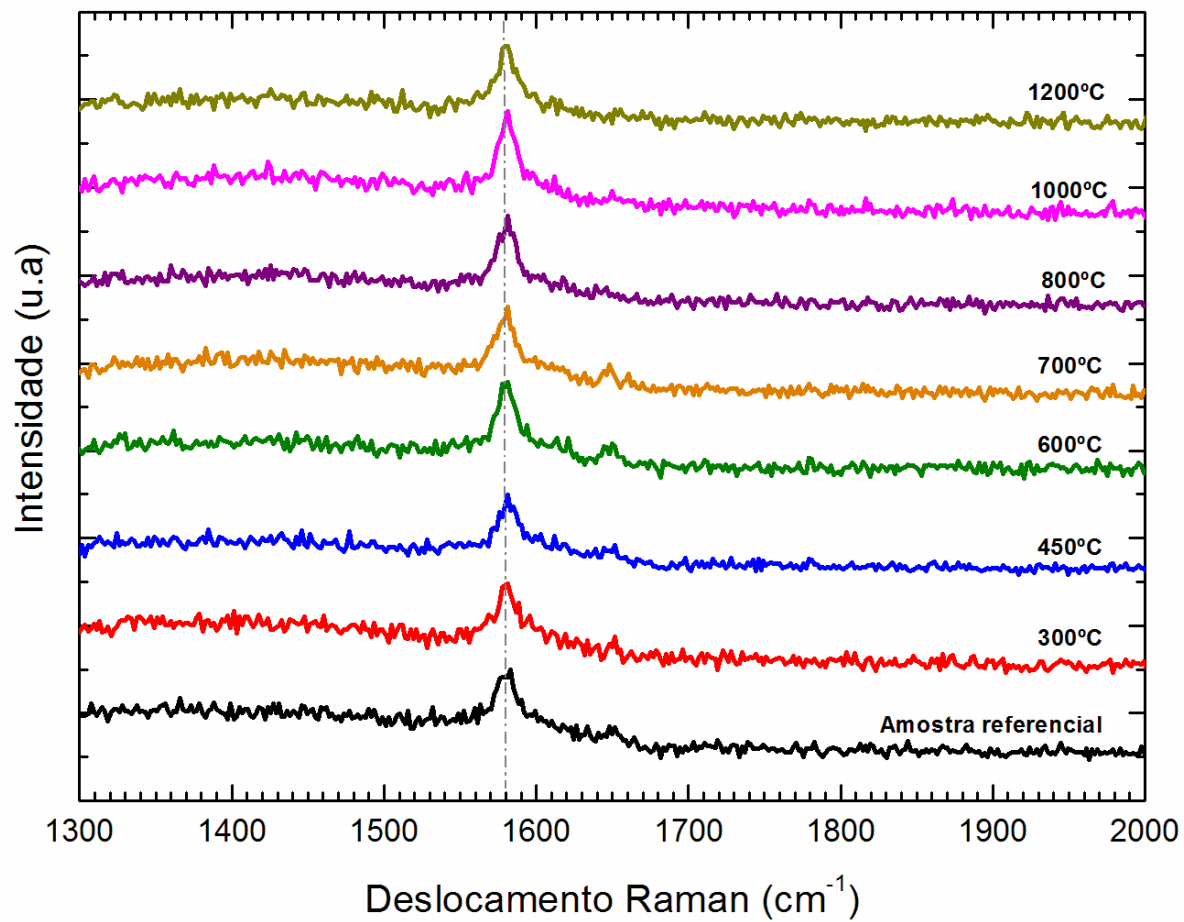


Fig. 4.19: Amostra de grafite monocristalino tratada termicamente ao ar (mistura ar + argônio) durante 10 minutos em diferentes temperaturas.

A figura 4.20 apresenta um modelo para o efeito da pirólise em altas pressões e tratamento térmico de uma amostra de Aerosil R812S em pó, processada a 2,5 GPa, 1000 °C e 30 s, e após do tratamento térmico a 800 °C ao ar. As nanoestruturas de carbono seriam formadas no contorno de grão da matriz.

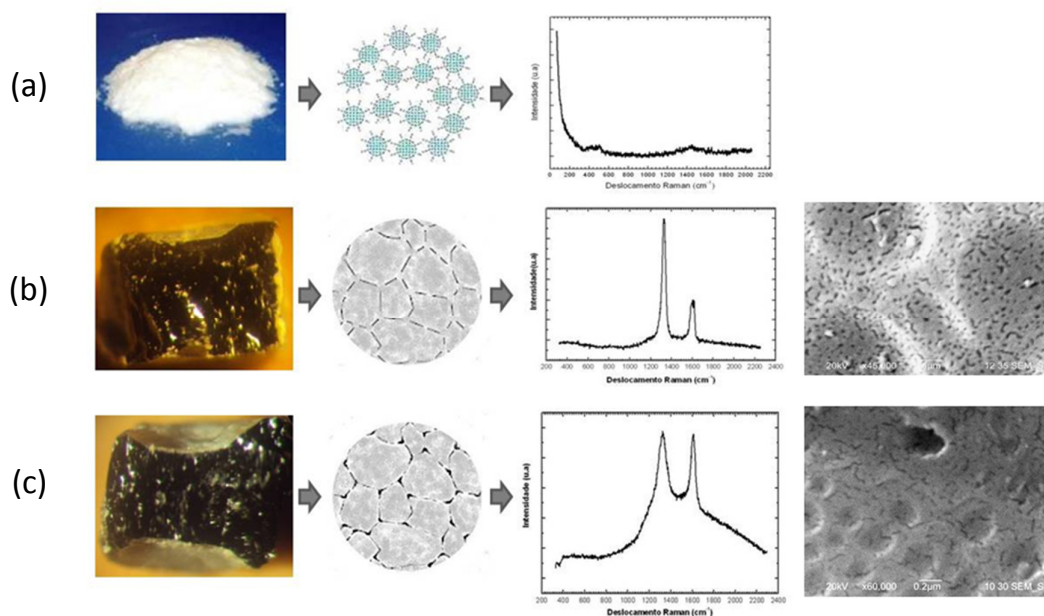


Fig. 4.20: Morfologia e características sequenciais dos espectros Raman para Aerosil R812S: (a) Em pó, (b) Processada a 1000 °C, 2,5 GPa e 30 s e (c) Após tratamento térmico a 800 °C em ar durante 15 minutos.

É importante ressaltar que os espectros Raman permaneceram praticamente inalterados após o tratamento térmico até 800 °C, indicando que não houve hidrogênio residual nas amostras após a pirólise sob pressão elevada e, portanto, os espectros Raman observados não estariam relacionados à formação de grafano. Além disso, para altas temperaturas de recozimento, as larguras dos picos D e G aumentaram consideravelmente. Isto provavelmente está relacionado com a minimização da energia de superfície das folhas de tipo grafeno pequenas que induz a formação de estruturas esféricas, onde os sítios ativos nas arestas podem juntar-se uns aos outros. Este processo é normalmente prejudicado na presença de átomos de hidrogênio que satura as ligações pendentes.

Os resultados apresentados neste trabalho revelaram que estruturas bidimensionais muito pequenas podem ser formadas e mantidas estáveis em alta

pressão, mesmo na ausência de átomos de hidrogênio. Durante o recozimento em alta temperatura, o movimento de vibração dos átomos de carbono induz a formação de estruturas maiores de contorno encurvado para minimizar os efeitos de borda e ligações pendentes. Os resultados mostrados na figura 4.21 (c) e (d), sugerem que este processo inicia acima de 600 °C sob uma atmosfera de ar.

Os espectros Raman para altas temperaturas de recozimento são semelhantes ao de carbono amorfo. Esse comportamento não é geralmente observado após o recozimento das estruturas de grafite: de fato, quanto maior a temperatura de recozimento, maior o grau de cristalização de grafite, o que corresponde a um estreitamento do pico G e a diminuição da intensidade do pico D. Isso está relacionado à diminuição dos defeitos típicos do grafite turbostrático [122] entre uma grande quantidade de camadas de grafeno interagindo entre si.

O comportamento oposto observado neste trabalho deve estar relacionado com o efeito de encurvamento em algumas camadas de grafeno, devido ao aumento da difusão induzido pela alta temperatura. Neste caso, a minimização da energia sob a alta temperatura induz a formação de estruturas tridimensionais, reduzindo o número de arestas e ligações pendentes.

As figuras 4.21 (a) e (b) mostram as imagens de TEM da amostra de Aerosil R812S processada a 2,5 GPa, 1000 °C durante 10 s e as figura 4.21 (c) e (d) mostra as imagens da mesma amostra, após o tratamento térmico ao ar posterior a 900° C. A matriz de sílica foi eliminada por imersão da amostra em uma solução normal de HF diluído em água a 50% durante 96 horas e em seguida, lavando-a com álcool isopropílico cada 24 horas em três vezes. Como pode ser visto, o tratamento térmico ao ar induziu a formação de estruturas curvas de carbono e conchas, corroborando a ideia de reduzir as ligações pendentes, a partir da eliminação das bordas.

O mesmo tratamento foi realizado sob atmosfera de argônio durante 15 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e fluxo de 50 ml/min. A figura 4.22 mostra a estabilidade estrutural do material até 600 °C, como foi observado no tratamento térmico feito ao ar (figura 4.22).

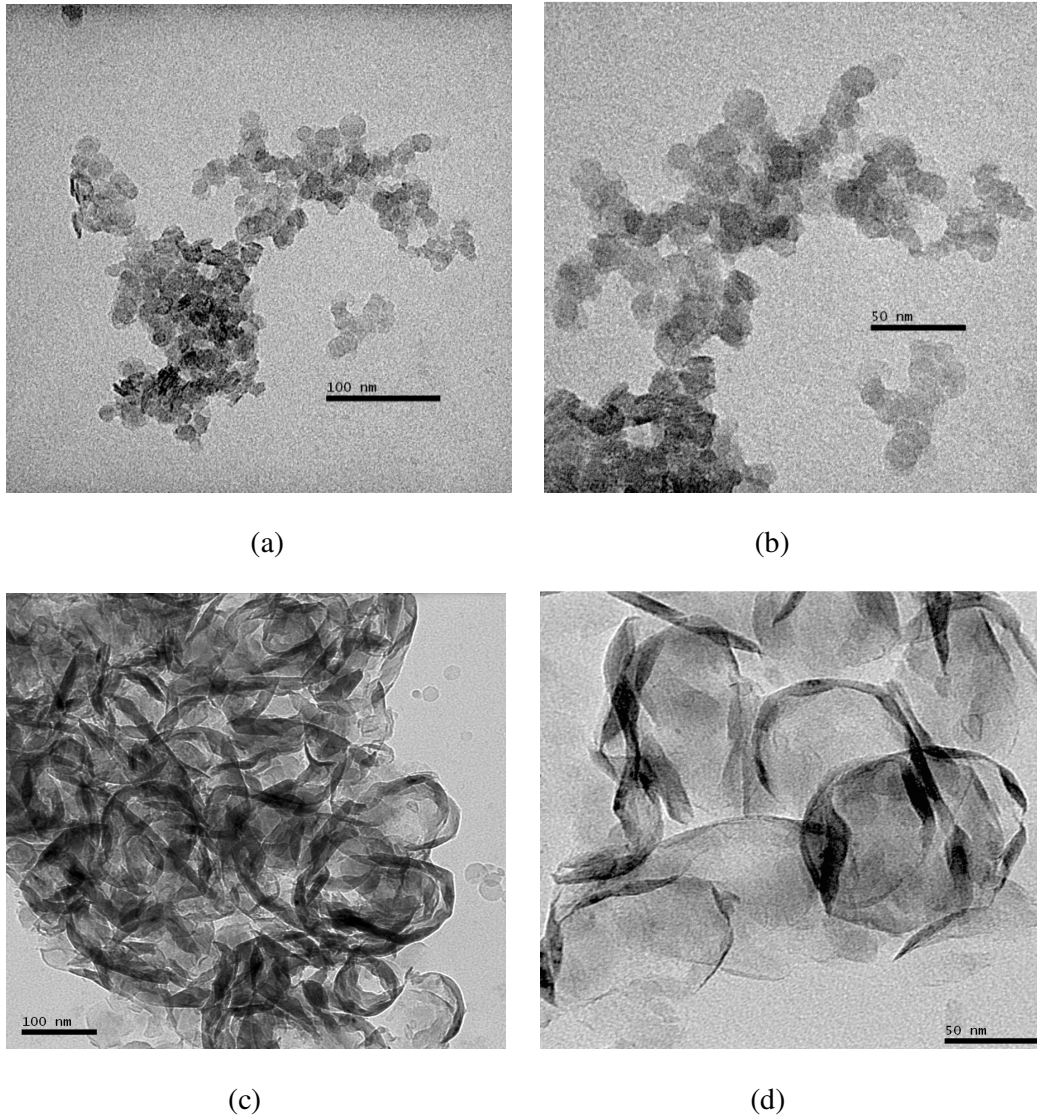


Fig. 4.21: (a) e (b) imagens por microscopia de transmissão das estruturas carbonáceas originárias da amostra de Aerosil R812S processada em 2,5 GPa, 1000 °C durante 10 s que foi submetida a tratamento químico com HF diluído em 50% em água deionizada: (c) e (d) estruturas de carbono tipo calotas e fitas, obtidas depois de tratamento térmico a 900 °C ao ar durante 15 min.

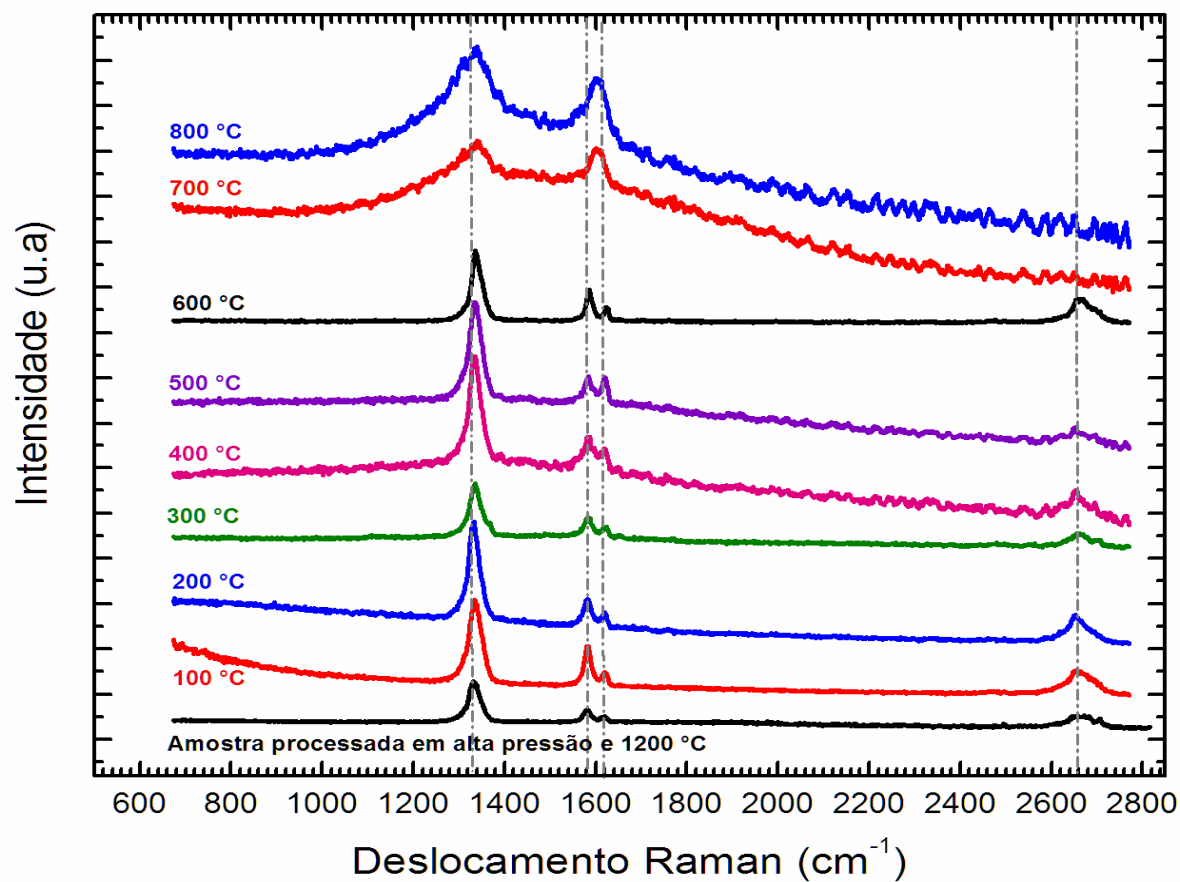


Fig. 4.22: Tratamento térmico para Aerosil R812S em atmosfera de argônio, durante 15 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e fluxo de 50 ml/min, realizado após a pirólise a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min.

O tratamento térmico em atmosfera de argônio a 900 °C conduziu à eliminação das bandas D e G nas medidas realizadas na superfície externa da amostra. Entretanto medidas realizadas no interior da amostra após fratura revelaram que as bandas D e G persistiram no volume da amostra, ou seja, provavelmente os átomos de carbono ligados à superfície da amostra foram eliminados pelo tratamento térmico a 900 °C, porém os átomos presos aos contornos de grão sobreviveram, como mostra os resultados apresentados na figura 4.23.

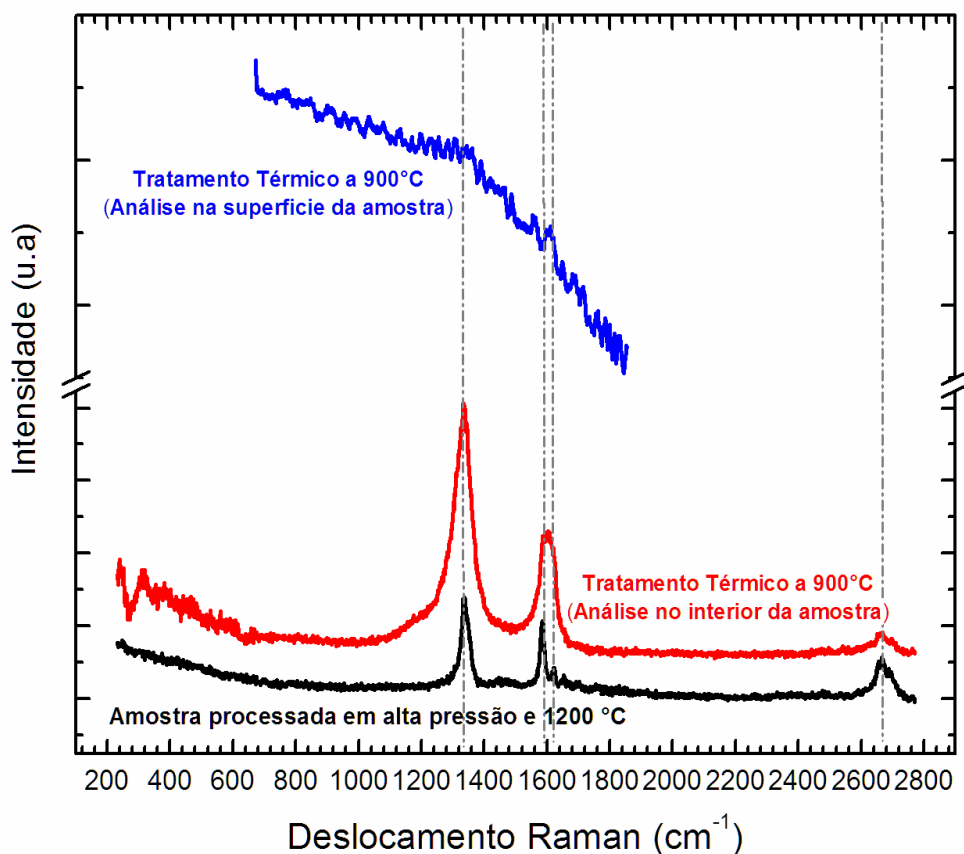


Fig. 4.23: Espectros Raman comparativos para Aerosil R812S processado a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min, após tratamento térmico em atmosfera de argônio, durante 15 min, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e fluxo de 50 ml/min, 900 °C e para um ponto localizado no interior do material após o tratamento térmico. Os espectros foram deslocados para facilitar a visão.

A figura 4.24 mostra imagens obtidas por TEM das amostras que sofreram tratamento térmico em atmosfera de argônio, revelando a presença de bastões [112], não observada para as amostras tratadas ao ar. Em paralelo amostras de Aerosil R812S

tratadas a 2,5 GPa, 1200 °C durante 2 min foram atacadas quimicamente com solução de HF e o resíduo carbonáceo foi colocado sobre um substrato de silício e tratado termicamente em atmosfera de argônio.

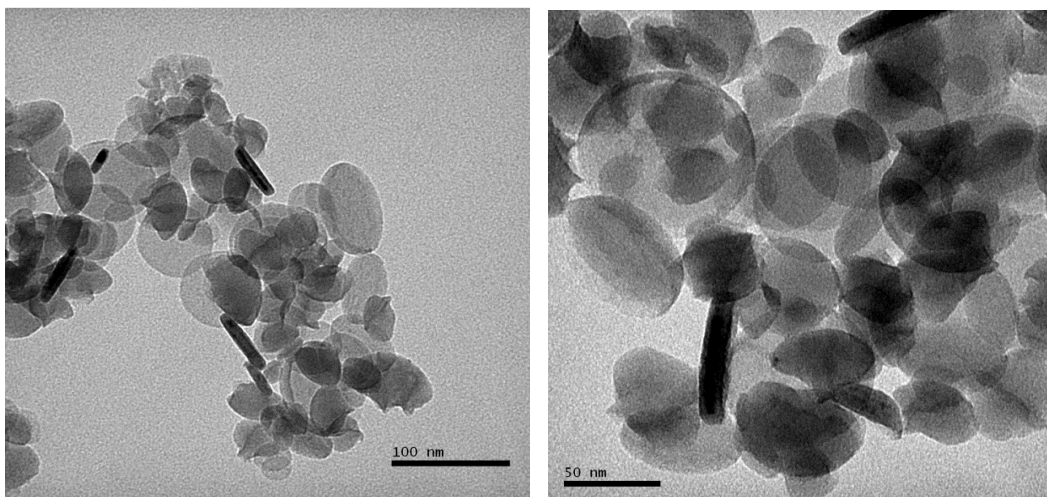


Fig. 4.24: Imagem de TEM da amostra de Aerosil R812S processada a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min e após tratamento térmico a 900 °C em atmosfera de argônio. A matriz de sílica foi removida com ataque ácido. (As imagens após do processamento e tratamento químico do Aerosil R812S, mostram-se na figura 4.10).

Os resultados são apresentados na figura 4.25, confirmando a estabilidade até temperaturas da ordem de 700 °C.

Para temperaturas maiores observa-se a “evaporação” das amostras, provavelmente na forma de CO₂ ou nanoestruturas encurvadas. O espectro correspondente a 900 °C na figura 4.25 é referente ao pico Raman de segunda ordem do substrato de silício.

A figura 4.26 mostra o comportamento da largura do pico D para amostras de Aerosil R812S pirolisada a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min e nanoestruturas de carbono obtidas desse material (Aerosil R812S pirolisada a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min) dispersas sobre silício nanocristalino; ambas submetidas a tratamento térmico em atmosfera de argônio com fluxo de 50 ml/min durante 15 min.

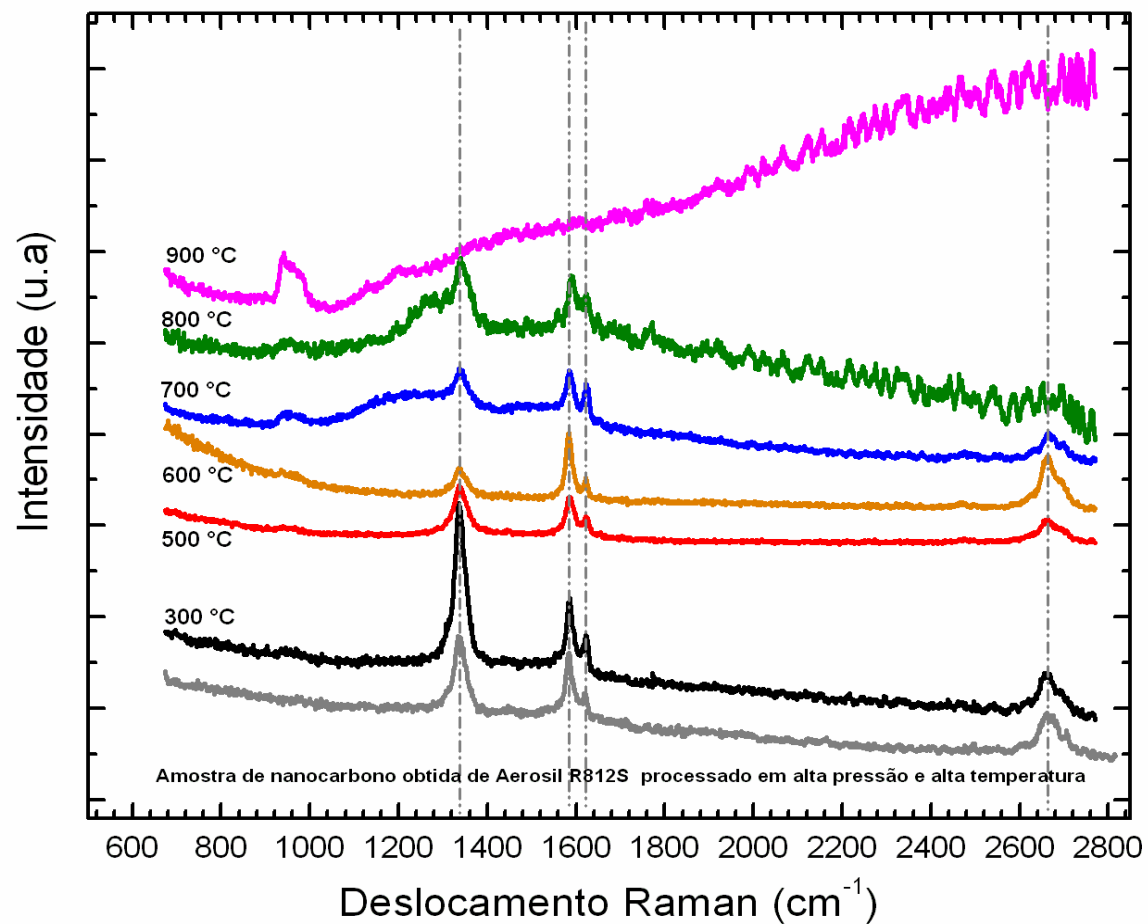


Fig. 4.25: Tratamento térmico para grafeno disperso sobre silício, obtido a partir da pirolise de Aerosil 812 a 2,5 GPa, 1200 °C e 2 min, em atmosfera de argônio (fluxo de 50 ml/min durante 15 min).

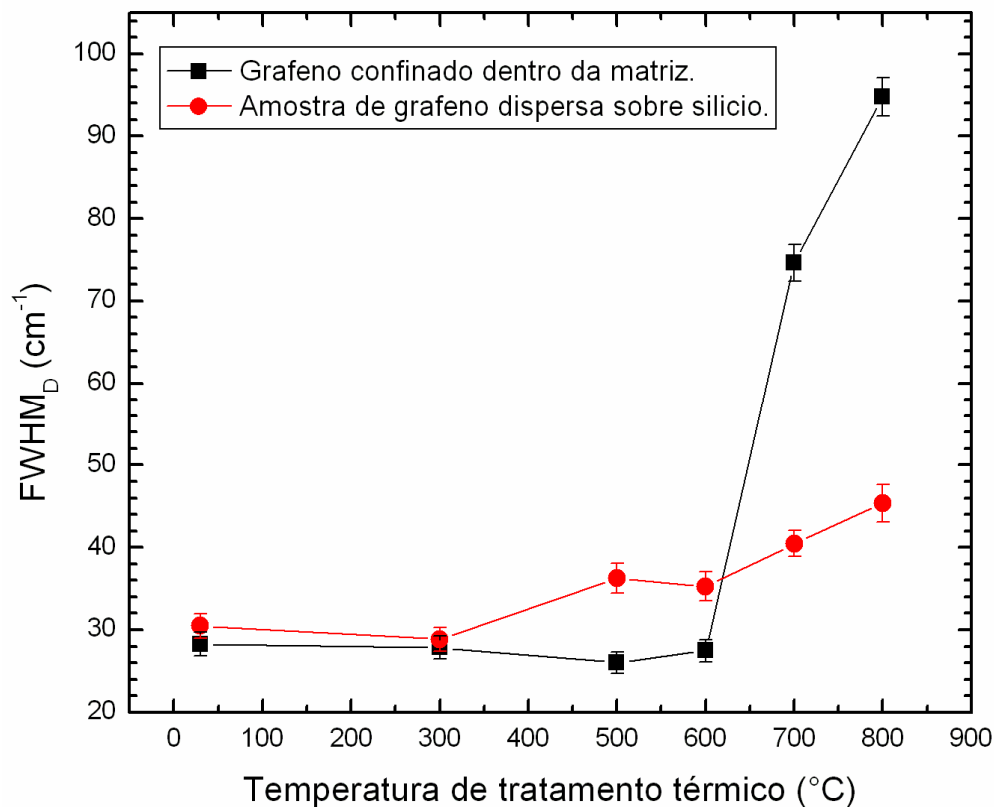


Fig. 4.26: Comportamento da largura da banda D em função da temperatura do tratamento térmico em atmosfera de argônio (fluxo de 50 ml/min durante 15 min.) para nanoestruturas de carbono contidas na matriz de Aerosil R812S e dispersas sobre substrato de silício.

4.2 Parafina

A pirólise de parafina pura em altas pressões é acompanhada por uma grande liberação de energia durante a eliminação de hidrogênio, com uma considerável redução do volume da amostra. Esta liberação de energia é suficiente para romper o container de hBN e o fornilho de grafite. Para minimizar este efeito, uma pequena quantidade de parafina foi utilizada, confinada em um recipiente cilíndrico de cobre hermeticamente fechado, no interior da configuração de hBN. A pirólise foi realizada a 1000 °C e 2,5 GPa durante 10 s.

Após o processamento, a amostra foi tratada termicamente ao ar durante 15 min a partir de 300 °C até 1100 °C. Para visualizar o efeito da temperatura nas nanoestruturas de carbono formadas em altas pressões foi medido o espectro Raman da amostra para cada etapa do tratamento, como mostra a figura 4.27.

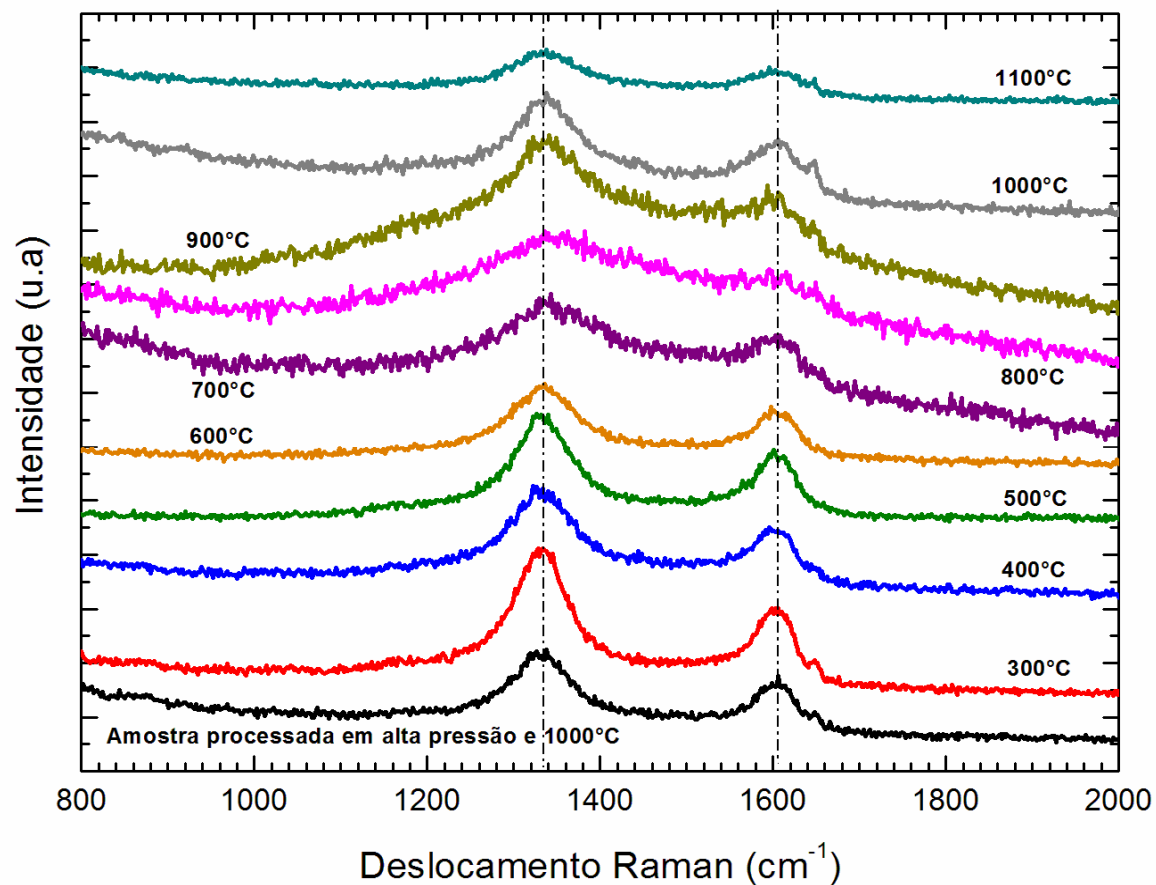


Fig. 4.27: Espectros Raman obtidos para cada etapa do tratamento térmico realizado para a parafina após processamento a 1000 °C, 2,5 GPa, 10 s, ao ar durante 15 minutos.

Os resultados indicam a tendência para minimizar a intensidade e alargar os picos D e G iniciais para tratamentos a temperaturas acima de 800 °C na parafina, da mesma forma como foi observado para as amostras de Aerosil R812S. Acima de 900 °C, no entanto, parece acontecer a recuperação dos picos D e G indicando tendência à formação de estrutura grafítica a partir da estrutura amorfa quando a difusão é alta o suficiente ($T > 900$ °C).

4.3 PRINTEX 60

Foram processadas duas amostras de negro de fumo PRINTEX-60/DEGUSA a 2,5 GPa e 7,7 GPa a temperaturas de 1200 °C durante 30 s.

Como consequência do processo de sinterização durante o processamento em APAT as amostras apresentam de modo semelhante picos D e G alargados e pouco intensos, indicando a formação de estruturas amorfas. Neste caso, não há hidrogênio na amostra de partida e, portanto, não se trata de pirólise, mas de sinterização em alta pressão e alta temperatura.

As amostras de PRINTEX 60 processadas foram submetidas a tratamento térmico progressivo de 100 em 100°C a partir de 300 °C ao ar com um período de estabilização térmica de 15 min em cada caso. Os resultados do tratamento térmico realizado são apresentados nas figuras 4.28 e 4.29.

À medida que aumenta a temperatura do tratamento térmico à pressão ambiente, observa-se um aumento progressivo na intensidade dos picos D e G, indicando que, com o aumento da difusão, crescem os tamanhos dos domínios amorfos criados em altas pressões.

Apesar das condições termodinâmicas favoráveis de acordo com o diagrama de fases, entretanto, não se observa a formação de grafite nem de diamante. Os resultados são semelhantes para amostras processadas a 2,5 GPa e 7,7 GPa, diferentemente do que acontece para o Aerosil R812S.

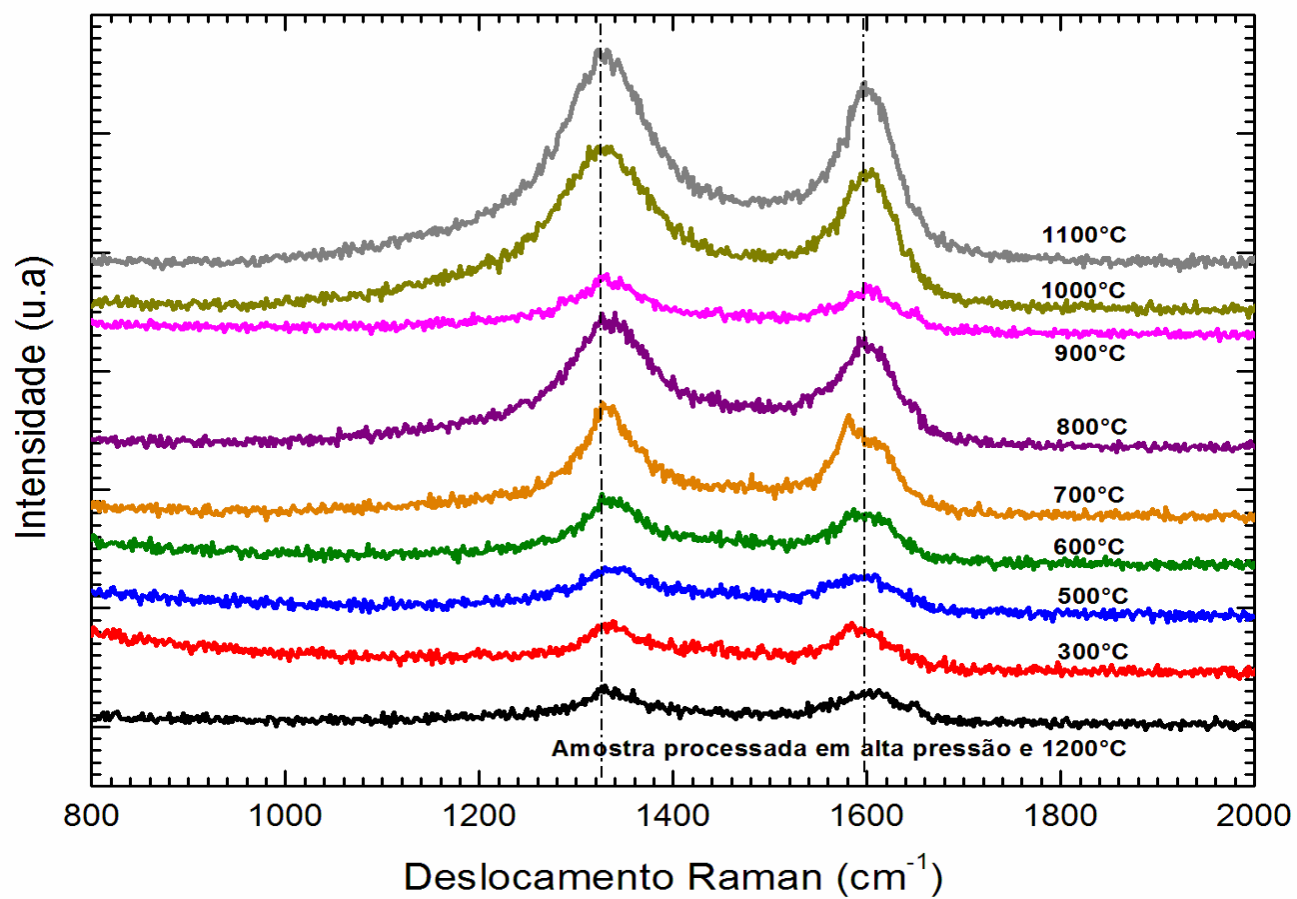


Fig. 4.28: Espectros Raman para PRINTEX 60 processado a 2,5 GPa e 1200 °C durante 30 s e as etapas de tratamento térmico aplicadas ao ar.

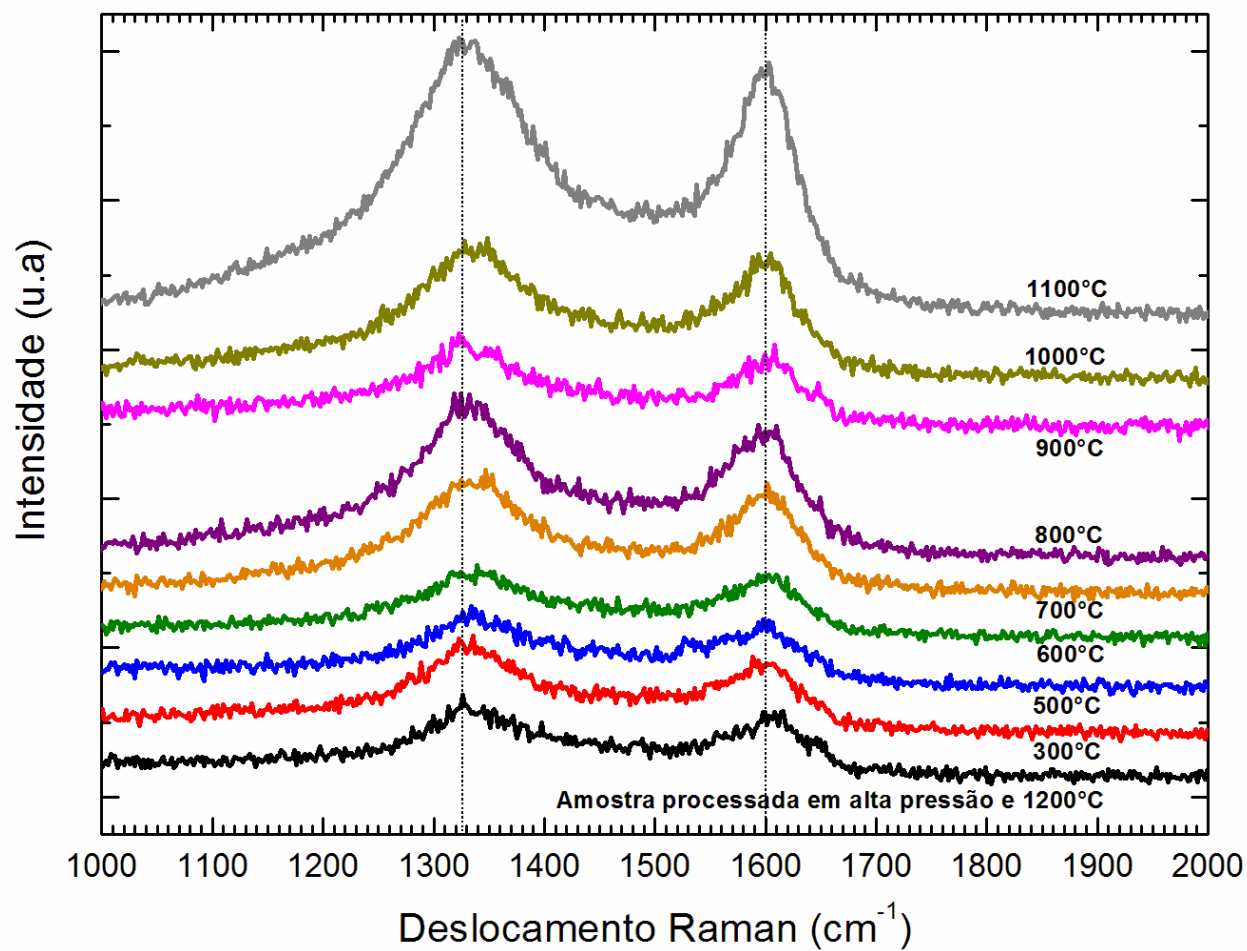


Fig. 4.29: Espectros Raman para PRINTEX 60 processado a 7,7 GPa e 1200 °C durante 30 s e as etapas de tratamento térmico aplicadas ao ar.

4.4 Análise conjunta

O tratamento térmico do Aerosil R812S como material precursor carbonáceo, mesmo como dos materiais precursores carbonáceos dispersos em matriz de Aerosil 200, contribuiu para avaliar a estabilidade das fases carbonáceas observadas por espectroscopia Raman com nanoestruturas confinadas entre a matriz de sílica, após o processamento em APAT. Observou-se que as estruturas carbonáceas já bem definidas com hibridização sp^2 confinadas dentro da matriz de sílica nanométrica que conforma o Aerosil R812S, mantêm sua estabilidade morfológica inclusive a 1200 °C, enquanto se mantém estável apenas até 800 °C quando a nanoestrutura carbonácea foi removida da matriz. Os diversos parâmetros analisados durante o desenvolvimento do presente trabalho tem permitido sondar a qualidade das nanoestruturas de carbono em função picos característicos D, D', G e 2D dos espectros Raman ratificados nas imagens obtidas mediante MEV e TEM.

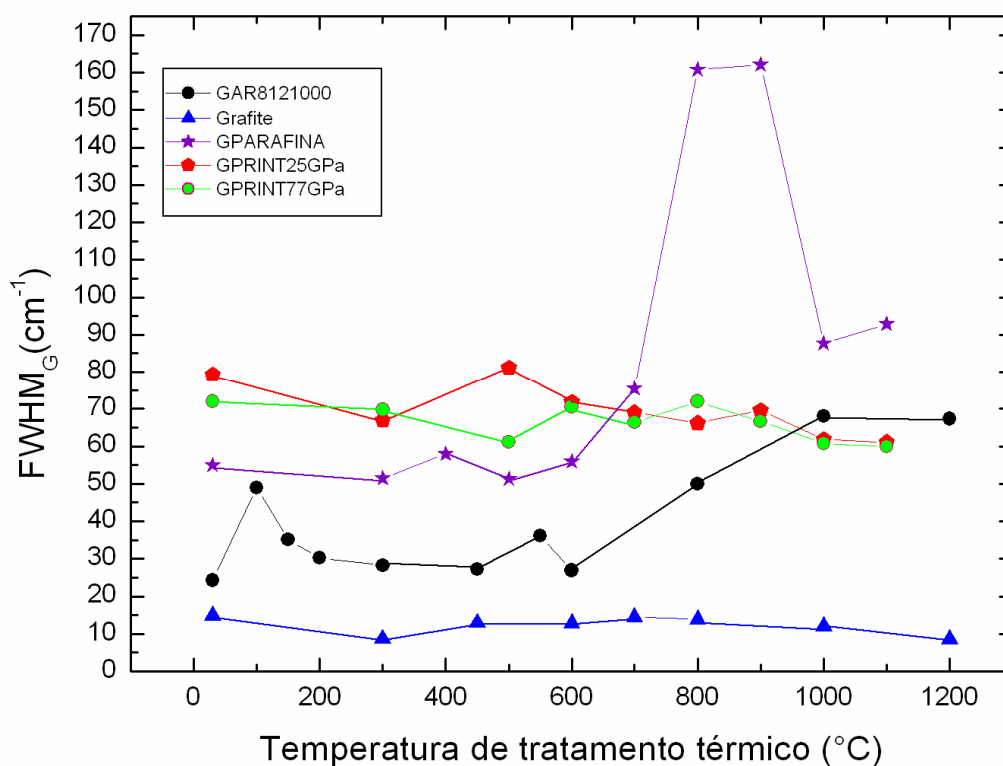


Fig. 4.30: Variação da largura do pico G em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, aplicado a todas as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.

A figura 4.30 apresenta a relação entre a largura do pico G dos espectros Raman obtidos e a temperatura de tratamento térmico a que foram expostas todas as amostras

estudadas. O grafite monocristalino mantém-se estável durante o tratamento térmico, apresentando o pico G mais fino. A parafina apresenta um aumento na largura do pico G entre 800 e 900°C, como é visível nos espectros Raman da figura 4.27. Os outros materiais confirmam ter estabilidade na largura do modo G inclusive até 1200 °C de temperatura, com exceção do Aerosil R812S tratado a 2,5 GPa, 1000 °C, para o qual o pico G alarga para temperaturas acima de 600 °C.

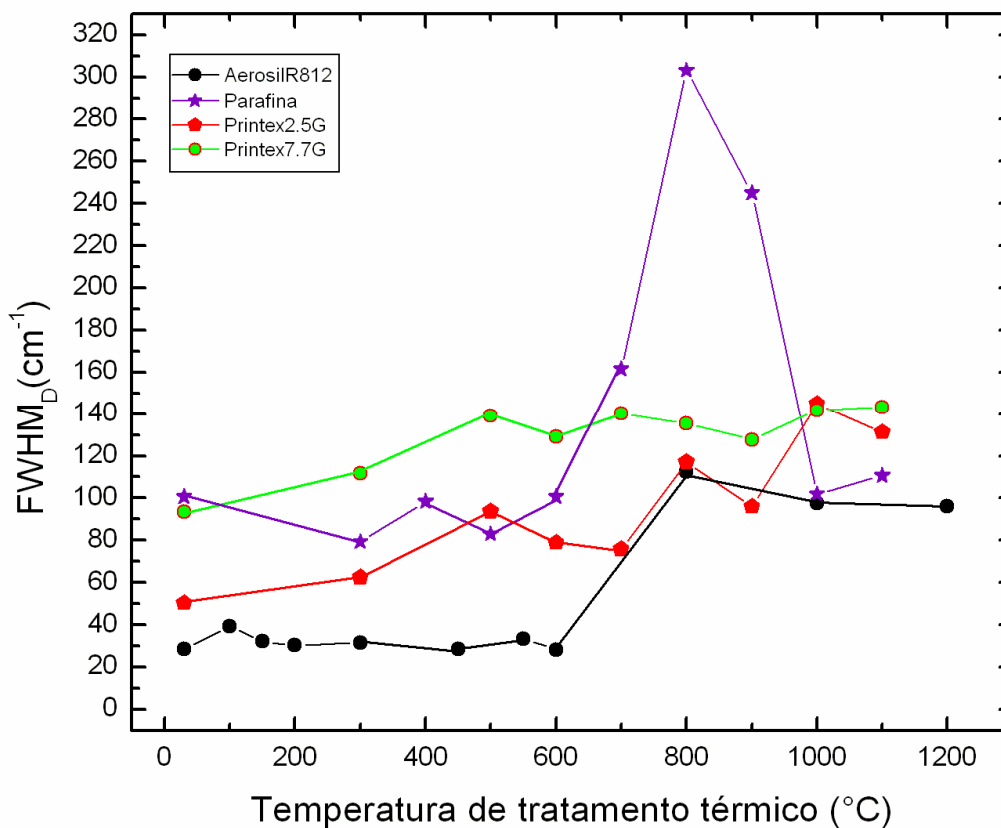


Fig. 4.31: Variação da largura do pico D em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, aplicado a todas as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.

A figura 4.31 apresenta a relação entre a largura do pico D dos espectros Raman em função da temperatura de tratamento térmico. De modo geral, a largura do pico D mantém estabilidade nos espectros Raman obtidos até aproximadamente 600 °C. Acima dessa temperatura o pico D fica mais largo e estável até temperaturas próximas a 1200 °C, com exceção da parafina. O aumento na largura do pico D a partir de 600 °C indica um maior grau de amorfização das nanoestruturas após tratamento térmico. O grafite monocristalino não apresenta pico D. Destaca-se o valor consideravelmente baixo obtido para a amostra de Aerosil R812S (~25 cm⁻¹).

A figura 4.32 apresenta a relação entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) versus a temperatura de tratamento térmico. Esta relação é também usada para determinar a quantidade de defeitos nos materiais grafiticos [31]. A amostra de Aerosil R812S processada a 2,5 GPa e 1000 °C durante 10 s, tem comportamento diferenciado dos demais materiais, pois a razão I_D/I_G parte de um valor bastante elevado e diminui consideravelmente com o aumento de temperatura. Isso pode indicar o crescimento das nanoestruturas grafênicas com o tratamento térmico posterior. Da mesma forma, pode se notar que a parafina apresenta um valor crescente de I_D/I_G em 800 °C, compatível com o perfil com tendência à amorfização segundo o diagrama espectral (figura 4.27).

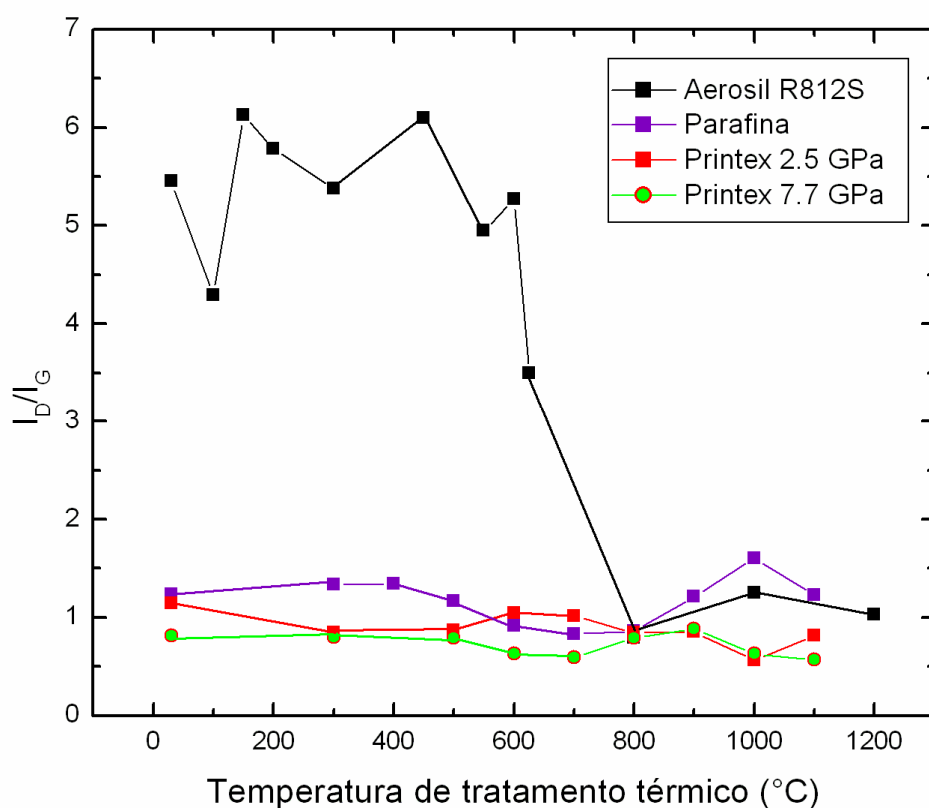


Fig. 4.32: Razão entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G), em função da temperatura de tratamento térmico escalonado, para as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura.

O pico G para a amostra de Aerosil R812S processada a 2,5 GPa, 1000 °C durante 10 s, alarga e muda sua posição proporcionalmente ao aumento de temperatura, mostrando-se bastante fino até em torno de 600 °C (figura 4.18). Em geral as nanoestruturas formadas por alta pressão e alta temperatura parecem ter estabilidade estrutural até em torno de 600 °C.

Para temperaturas superiores a 600 °C, as amostras de Aerosil R812S e parafina começam a apresentar diminuição no grau de cristalinidade. Já o PRINTEX 60 começa a melhorar seu grau de cristalinidade.

A amostra de Aerosil R812S apresentou um comportamento diferenciado: após tratamento a 2,5 GPa e 1000 °C, sua relação I_D/I_G é muito maior do que a obtida para as demais amostras, e o pico D é excepcionalmente estreito, indicando estruturas do tipo grafeno de pequenas dimensões. Durante o tratamento térmico posterior, especialmente acima de 600 °C observa-se que a relação I_D/I_G diminui consideravelmente, aproximando-se do valor obtido para as demais amostras.

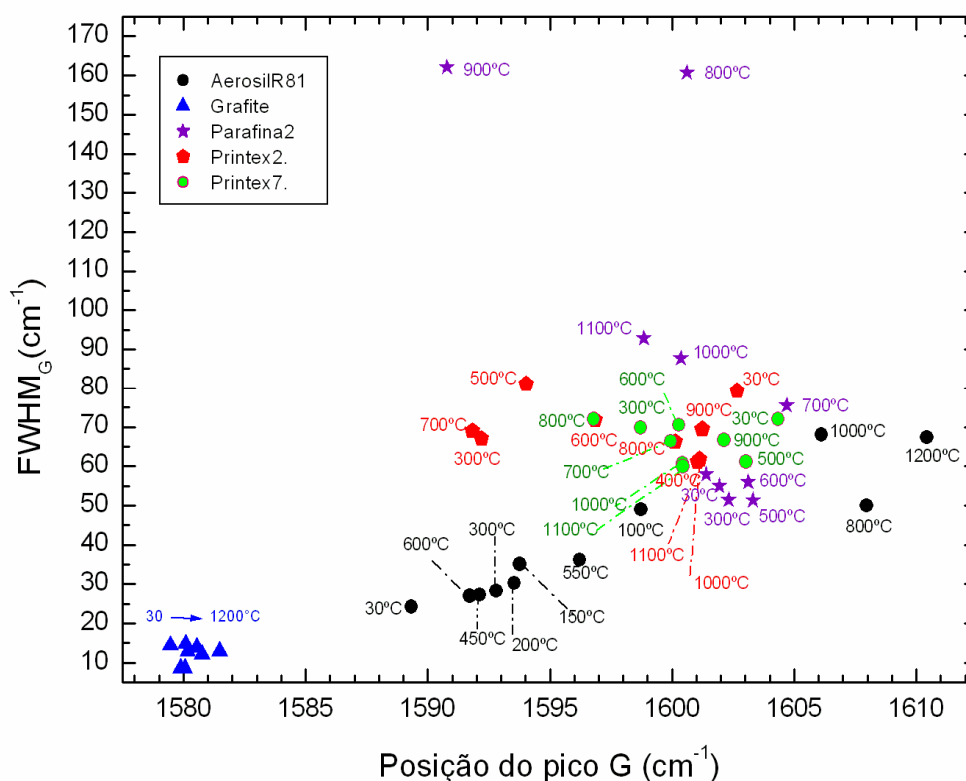


Fig. 4.33: Relação entre a variação da largura e a posição para o pico G para as diversas amostras submetidas a tratamento térmico escalonado, com fluxo de ar controlado.

O pico G também se desloca para maiores números de onda. Esses resultados indicam uma tendência de crescimento destas nanoestruturas tipo grafeno com tratamento térmico acima de 600 °C. Contrariamente, para amostras com uma relação $I_D/I_G \leq 2$, logo após o tratamento em altas pressões e altas temperaturas, a qualidade da cristalinidade piora levemente com aumento de temperatura e o pico G concentra-se, em geral para as amostras avaliadas, entre 1595 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} . A figura 4.33 apresenta este comportamento.

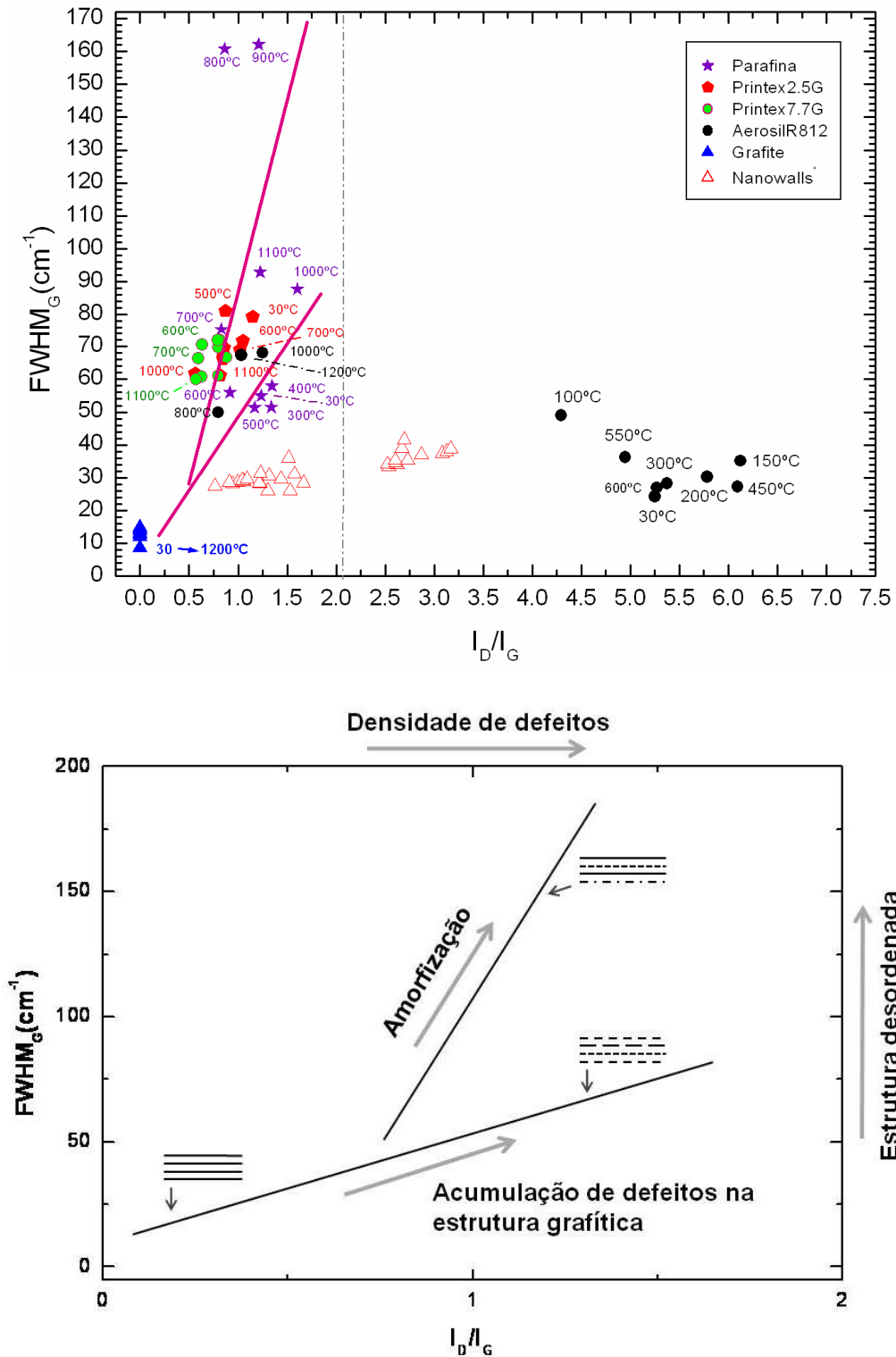


Fig. 4.34: Relação entre $FWHM_G$ vs I_D/I_G para todas as amostras estudadas (superior). Proposta de Niwase et al., para caracterizar as nanoestruturas de carbono (inferior)[6, 64, 93]. Os dados referentes aos nanowalls foram obtidos na ref. [6].

Na parte superior da figura 4.34 é mostrada a relação entre a largura à meia altura do pico G ($FWHM_G$) e I_D/I_G para os diversos espectros Raman obtidos e na parte inferior é apresentado o esquema proposto por Niwase et al. [64] para interpretação destes dados em estruturas gráficas. Pode-se observar que as amostras de Aerosil R812S apresentaram um alto valor de I_D/I_G após o processamento em alta pressão e alta temperatura ao início do tratamento térmico, até 600 °C, incompatível com o modelo de Niwase [64] que baseia-se em estruturas gráficas defeituosas e, não, em grafenos isolados.

A figura 4.34 mostra também que as amostras de parafina e PRINTEX 60 apresentam valores elevados para a largura do pico G no espectro Raman uma vez processados em alta pressão e alta temperatura, tendência que piora em tratamento térmico até 800 °C e se recupera levemente para temperaturas maiores. Os critérios estipulados mantêm concordância com o estabelecido por Niwase et al. [64], para definir regiões de amorfização e cristalinidade numa estrutura gráfica [93]. A mesma tendência tem sido observada para estruturas tipo *nanowalls* com valores I_D/I_G em torno de 3 [6].

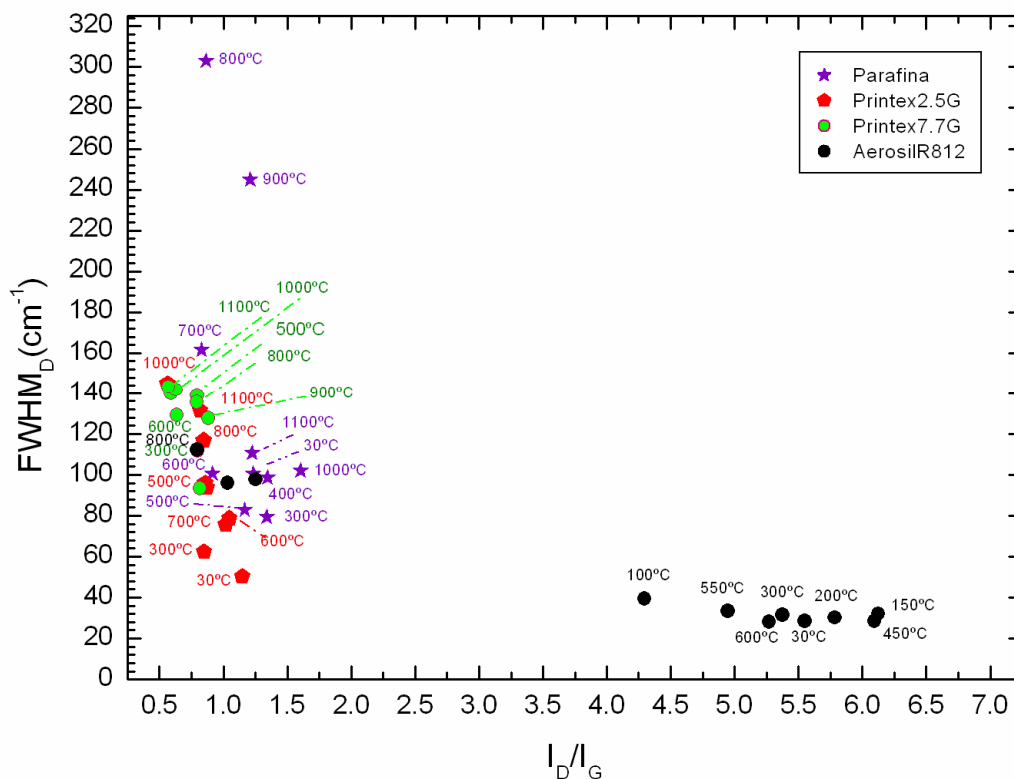


Fig. 4.35: Relação entre $FWHM_D$ vs I_D/I_G para todas as amostras estudadas.

O diagrama obtido na figura 4.34 confirma a presença de picos D finos e intensos mesmo como picos G finos e pouco intensos para os espectros Raman das amostras de Aerosil R812S que confinam nanoestruturas carbonáceas muito bem organizadas após processadas em alta pressão e alta temperatura e durante o tratamento térmico até aproximadamente 500 °C.

A figura 4.35 confirma o comportamento diferenciado das amostras de Aerosil R812S processadas a 2,5 GPa e 1000 °C durante 10 s, para a obtenção de nanoestruturas carbonáceas com hibridação sp^2 , com os picos D intensos e estreitos, associados a nanografenos.

5

Conclusões

Neste trabalho foi proposta e investigada uma nova rota, bastante promissora, para a produção de materiais carbonáceos nanoestruturados a partir de precursores dispersos em matriz inerte, processados em altas pressões e altas temperaturas. Foi demonstrada a possibilidade de produção de nanografenos isolados de alta qualidade estrutural a partir da pirólise realizada em altas pressões, de precursores carbonáceos dispersos em matriz de sílica nanométrica.

O sistema comercial Aerosil com grupos metila localizados nas superfícies das nanopartículas de sílica mostrou-se bastante conveniente para a produção de nanografenos pelos seguintes motivos: a dispersão dos grupos metila é feita homogeneamente ao longo da superfície dos nanogrãos de sílica e porcentagem de carbono é conhecida; não houve indícios de reação da sílica com os átomos de carbono durante a pirólise em altas pressões, revelando o caráter inerte da matriz; e, após o processamento, a matriz pode ser retirada a partir de ataque químico com ácido fluorídrico, liberando as nanoestruturas de carbono formadas.

Análises de microespectroscopia Raman indicaram a formação de nanografenos com dimensões a partir de ~6 nm após a pirólise de Aerosil R812, R816 e R974 realizada em pressões de 1 a 2,5 GPa em temperaturas na faixa entre 1000 e 1200 °C em tempos de processamento tão curtos quanto 10 s. Os resultados mais interessantes foram obtidos para

processamentos durante 2 min nestas faixas de pressão e temperatura. O valor extremamente baixo da largura do pico D ($\sim 25 \text{ cm}^{-1}$) e a elevada relação I_D/I_G (~ 7) de acordo com Ferrari [3, 10], são fortes indícios de formação de grafenos de alta qualidade estrutural e de pequenas dimensões laterais (nanografenos). Na literatura, estas estruturas seriam produzidas apenas a partir da geração de defeitos em grafenos extensos (bombardeamento iônico, por exemplo) ou através de rotas químicas que, inevitavelmente, conduzem à incorporação de impurezas nas nanoestruturas formadas (por exemplo, oxigênio). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas no presente trabalho, após a remoção da matriz de sílica, corroboram a formação de nanografenos nestas condições de processamento. No caso do material de partida com presença de hidrocarbonetos como precursores carbonáceos, foi observado conjuntamente a presença de estruturas lineares tipo bastões e helicóides coexistindo com folhas finas de grafeno de perfil elipsoidal.

O tratamento térmico das nanoestruturas formadas indicou que elas são estáveis até $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ e que não contêm quantidade apreciável de hidrogênio remanescente da pirólise. Para temperaturas mais elevadas, observou-se uma tendência ao encurvamento dos nanografenos, provavelmente através da formação de pentágonos, com o objetivo de minimizar a energia livre do sistema, reduzindo as bordas livres. Quando o tratamento térmico foi realizado sob altas pressões o sistema manteve-se praticamente confinado a duas dimensões entre os grãos nanométricos de sílica, formando nanografenos. Mesmo removendo a matriz de sílica através de ataque com ácido fluorídrico, estas nanoestruturas permaneceram estáveis até $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para processamentos em pressões de 4,0 GPa e 7,7 GPa observou-se espectros Raman com picos mais largos, além de uma base semelhante ao carbono amorfo. Isto poderia ser entendido levando-se em conta que, quando a pressão é muito elevada, provavelmente haverá o favorecimento de estruturas pentagonais, que representam um maior adensamento dos átomos de carbono, levando a estruturas curvas e eventualmente nano bolhas, o que resultaria em espectros Raman com picos mais alargados pela existência de diferentes topologias de ligações e tensões mecânicas.

Além do sistema Aerosil, foram processados parafina, vaselina e PRINTEX como precursores carbonáceos. No caso da parafina e vaselina dispersas em matriz de Aerosil sem grupos metila (Aerosil 200), observou-se a formação de estruturas helicoidais durante a pirólise em altas pressões, provavelmente relacionadas à estrutura linear de partida das

moléculas de parafina e vaselina. Para o printex, entretanto, observou-se apenas a formação de carbono amorfo. Os resultados obtidos para estes outros precursores reforçam a necessidade de que, para formação de nanoestruturas de carbono com alta qualidade cristalina a partir da pirólise, além de altas pressões, é fundamental que haja boa dispersão do precursor na matriz. Durante a pirólise ocorre a liberação dos átomos de hidrogênio, quando presentes, porém a mobilidade dos átomos de carbono fica limitada pela alta pressão, formando arranjos nanométricos locais a partir dos átomos vizinhos quando há boa dispersão. Estes arranjos são bidimensionais para pressões até ~3 GPa e tendem a apresentar curvatura para pressões maiores, quando a fase diamante é termodinamicamente estável.

Sugestões para continuidade do trabalho

O método proposto pode ser utilizado para produção de nanocompósitos grafeno-cerâmica com características únicas, como pequenas dimensões, tanto dos grafenos quanto dos grãos da matriz cerâmica, e grande perfeição estrutural. Estes nanocompósitos podem apresentar interessantes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas a serem investigadas.

Dependendo da combinação entre o precursor carbonáceo utilizado e a matriz inerte, otimizando as condições de pressão e temperatura, o método proposto pode ser utilizado para produção de diferentes geometrias de nanomateriais, como nanobolhas, que podem apresentar propriedades luminescentes interessantes (pontos quânticos).

A possibilidade de remoção da matriz de sílica a partir de ataque químico permite liberar os nanografenos isolados, de alta qualidade, que podem ser utilizados na fabricação de supercapacitores, uma vez que as duas superfícies livres dos nanografenos estariam em contato com o eletrólito.

Considerando as características físico-químicas do Aerosil, sua disponibilidade no mercado em baixo custo e a aparente mínima reatividade química com o carbono observada, este produto torna-se uma alternativa viável para a fabricação de nanoestruturas de carbono em processos em APAT com bastante eficiência e custo mínimo. Este método baseia-se na dispersão do precursor e na utilização de altas pressões para confinamento e limitação da mobilidade dos átomos durante o processo de pirólise.

Enfim, o método proposto mostrou-se bastante interessante e representa uma nova alternativa para produção de materiais nanoestruturados, especialmente à base de carbono.

Apêndice

Artigo relacionado com a tese, aceito para publicação:

“Carbon nanostructures produced by pyrolysis under high pressure inside a nanosize silica matrix”

Antonio E.L. Villanueva¹, Naira M. Balzaretti¹ and Joao A.H. da Jornada^{1,2}

¹ Instituto de Física, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

² INMETRO, Rio de Janeiro, Brazil

Journal of Raman Spectroscopy

Referências bibliográficas

- [1] A. Das, B. Chakraborty and A. K. Sood, *Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects*, Bull. Mater. Sci. 31, 579-584, 2008.
- [2] I. Calizo et al., *Temperature dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene multilayers*, Nano Lett., Vol. 7, No. 9, 2007.
- [3] A. C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, Solid state commun., 145, 47-57, 2007.
- [4] L. Gao et al., *Surface and interference Coenhanced Raman Scattering of Graphene*, J. Am. Chem. Soc., Vol.3, No.4, 933-939, 2009.
- [5] X. Gang et al., *The production of carbon nano-materials by arc discharge under water or liquid nitrogen*, New Carbon Materials, 22 (4), 337-341, 2007.
- [6] S. Kurita et al., *Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys., 97, 104320, 2005.
- [7] C. S. Casari et al., *Low-frequency modes in the Raman spectrum of sp - sp^2 nanostructured carbon*, Phys. Rev. B77,195444 (2008).
- [8] G. Compagnini et al., *Ion Irradiation and defect formation in single layer graphene*, Carbon 47, 3201-3207, 2009.
- [9] Z. Luo et al., *Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers*, J. Am. Chem. Soc., Vol.3, No.7, 1781-1788, 2009.
- [10] A. C. Ferrari et al., *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. 97, 18740, 2006.
- [11] P. R. Somani, S. P. Somani and M. Umeno, *Planer nano-graphenes from camphor by CVD*, Chem. Phys. Lett., 430, 56-59, 2006.

- [12] F. Parvizi et al., *Properties of graphene produced by the high pressure-high temperature growth process*, Micro Nano Lett., Vol.3, No.1, 29-34, 2008.
- [13] H. Gleiter, *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*, Acta Mater., 48: 1-29- 2000.
- [14] C. C. Yiang and S. Li, *Size-Dependent temperature-Pressure Phase Diagram of carbon*, J. Phys. Chem. C, 112- 1423-1426, 2008.
- [15] M. Corrias et al., *High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature*, Carbon 41, 2361-2367, 2003.
- [16] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov and D. W. Brenner, *Carbon Nanostructures*, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci., 27 (3/4): 227-356, 2002.
- [17] T. L. Hill, *A different approach to nanothermodynamics. Nano Lett. 1: 273-275, 2001.*
- [18] A. L. Vereshchagin, *Phase diagram of ultrafine carbon*, Combust. Explos., Vol. 38. No. 3, 358 – 359, 2002.
- [19] S. Gupta and A. Saxena, *Nanocarbon materials: probing the curvature and topology effects using phonon spectra*, J. Raman Spectrosc. 40, 1127-1137, 2009.
- [20] S. Gupta and A. Saxena, *Geometrical interpretation and curvature distribution in nanocarbons*, J. Appl. Phys., 109, 074316 (2011)
- [21] V. F. Pleshakov, *Computer Models of Helical Nanostructures*, J. Mod. Phys., 2, 97 - 108- 2011.
- [22] Q. Jiang, J. C. Li and G. Wilde, *The size dependence of the diamond-graphite transition*, J. Phys.:Condens. Matter 12, 5623-5627, 2000.
- [23] C. Srinivasan and R. Saraswathi, *From graphite to graphene and now to graphane*, Curr. Science, 97, 302-303, 2009.
- [24] Y. Y. Wang et al., *Raman studies of Monolayer Graphene: The substrate effect*, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 10637-10640
- [25] D. C. Elias et al., *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*, Science, 323, 610-613, 2009.
- [26] Q. Li et al., *Carbon nanotubes coated by carbon nanoparticles of turbostratic stacked graphenes*, Carbon 46, 434-439, 2008.
- [27] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*, J. Chem. Phys., 53, 1126, 1970.

- [28] I. Calizo et al., *Spectroscopic Raman Nanometrology of Graphene and Graphene Multilayers on Arbitrary Substrates*, International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, IOP Publishing, J. Phys.: Conference Series 109(2008)012008, doi:10.1088/1742-6596/109/1/01-2008.
- [29] D. Graf et al., *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of single-and Few layerGraphene*, Nano Lett., Vol. 7, No2, 2007.
- [30] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, *Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene*, Nano Res,1:273-291, 2008.
- [31] Z. H. Ni et al., *Tunable Stress and Controlled Thickness modification in Graphene by Annealing*, J. Am. Chem. Soc., Vol.2-No.5,1033-1039-2008.
- [32] K. Sato et al., *D-band Raman intensity of Graphitic materials as function of laser energy and crystalline size*, Chem. Phys. Lett., 427, 117-121, 2006.
- [33] V. Mochalin, S. Osswald and Y. Gototsi, *Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of nanodiamond Powders*, Chem. Mat. 21, 273-279, 2009.
- [34] M. J. Allen et al., *Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived graphene*, Appl. Phys. Lett., 93,193119, 2008.
- [35] P. H. Tang, S. Dimovski and Y. Gogotsi, *Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 362, 2289-2310, 2004.
- [36] A. Stesmans, K. Clémer and V. V. Afanasév, *The E'_g center as a probe of structural properties of nanometer-sized silica particles*, J. Non-Cryst. Solid., 354, 233-238, 2008.
- [37] L. G. Cançado, A. Jorio and M. A. Pimenta, *Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as function of laser energy and crystallite size*, Phys. Rev. B., 76, 064304, 2007.
- [38] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B, 61, 14095, 2000.
- [39] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, Phys. Rev. B, 64, 075414, 2001.
- [40] L. G. Cançado et al., *Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy*, Carbon, 46, 272-275, 2008.
- [41] K. S. Novoselov et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, 306, 666-669, 2004.
- [42] K. S. Novoselov et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.*, Nature, 438, 197-200, 2005.

- [43] M. I. Katsnelson, *Graphene: carbon in two dimensions*, Mater. Today, Vol.10, No.12, 2007.
- [44] C. Faugeras et al., *Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study*, Appl. Phys. Lett., 92, 011914, 2008.
- [45] V. D. Blank et al., *High Pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon-onions*, Nanotechnology, 345601, 18, 2007.
- [46] J. A. Viecelli, S. Bastea, J. N. Glosli and F. H. Ree, *Phase transformations of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives*, J. Chem. Phys., 115, 2730, 2001.
- [47] M. A. Pimenta et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Phys. Chem. Chem Phys., 9, 1276-1291, 2007.
- [48] Z. H. Ni, H. M. Wang and Z. Q. Luo, *The effect of vacuum annealing on graphene*, J. Raman Spectrosc., 41, 479-483, 2010.
- [49] S. Michaelson et al., *Bulk and thermal stability of ultra nanocrystalline diamond films with 10-30 nm grain size prepared by chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys., 107, 093521, 2010.
- [50] D. Deng et al., *Freestanding Graphene by thermal Splitting of Silicon Carbide Granules*, Adv. Mater., 22.2168-2171, 2010.
- [51] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat. Mater., Vol. 6, 2007.
- [52] H. Wang et al., *Disorder induced bands in first order Raman spectra of carbon nanowalls*, Nanotechnology, 2006.
< <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1717063> >
- [53] F. Parvizi et al., *Graphene Synthesis via the High Pressure-High Temperature Growth Process*, UCR-2008, < <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0802.4058.pdf> >
- [54] W. F. Sherman and A. Stadmuller, *Experimental Techniques in High Pressure Research*, London, Wiley, 1987.
- [55] J. C. Meyer et al., *On the roughness of single-and bi-layer graphene membranes*, Solid State Commun., 143, 101-109, 2007.
- [56] H. Chen et al., *Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper*, Adv. Mater., 20, 3557-3561, 2008.
- [57] A. K Geim and A.H. MacDonald, *Graphene: Exploring carbon flatland*, Phys. Today, 2007.
- [58] T. O. Wehling et al., *Molecular Doping of Graphene*, Nano Lett., Vol. 8, No.1, 2008.

- [59] K. S. Novoselov et al., *Electronic properties of graphene*, Phys. Status Solidi B - Basic Solid State Phys., 244, No.11, 2007.
- [60] J. C. Meyer et al., *The structure of suspended graphene sheets*, Nature, 446, 60-66, 2007.
- [61] K. S. Novoselov et al., *Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature, 438, 197 -200, 2005.
- [62] P. Blake and E.W.Hill, *Making graphene visible*, Appl.Phys. Lett., 91, 063124, 2007.
- [63] I. Levchenko et al., *The large-scale production of graphene flakes using magnetically-enhanced arc discharge between carbon electrodes*, Carbon, 48, 4556-4577, 2010.
- [64] K. Niwase, T. Tanabe and I. Tanaka, *Annealing experiment of ion-irradiated graphite by laser Raman spectroscopy*, J. Nucl. Mater., 191-194 335-339, 1992.
- [65] J. Y. Huang et al., *In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions*, PNAS, Vol.106, No. 25, 10103-10108, 2009.
- [66] L. G. Cançado, et al., *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*, Nano Lett., 11, 3190-3196, 2011.
- [67] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen and D. van der Marel, *Infrared spectroscopy of electronic bands in bilayer graphene*, Phys. Rev. B, 79, 115441, 2009.
- [68] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A. K. Geim, *Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering*, Nat. Phys., 6, 30- 33, 2010.
- [69] S. Ghosh, D. L. Nika, E. P .Pokatilov and A. A. Balandin, *Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation*, New J. Phys., 11, 095012, 2009.
- [70] K. V. Emtsev et al., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*, Nat. Mater., 8, 3, 203-207, 2009.
- [71] M. M. Luchesse et al., *Quantifying ion-induced defects and Raman Relaxation length in graphene*, Carbon, 48, 1592-1597, 2010.
- [72] G. G. Yuan et al., *Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., 467, 361-364, 2009.
- [73] W. Chen and L. Yang, *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure*, Nanoscale, 2, 559-563, 2010.

- [74] A. H. Castro et al., *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. 81, 109, 2009.
- [75] R. R. Nair et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science, Vol. 320, No.5881, 1308, 2008.
- [76] T. J. Booth et al., *Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness*, Nano Lett., Vol. 8, No 8, 2008.
- [77] M. H. Gass et al., *Free-standing graphene at atomic resolution*, Nat. Nanotechnol., 3, 676 – 681, 2008.
- [78] L. R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, A series of advances, Vol 29, 2004.
- [79] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber, *Graphane: a two dimensional hydrocarbon*, Phys. Rev. B75, 153401, 2007.
- [80] V. V. Danilenko, *On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis*, Phys. Solid State., 46, 4, 2004.
- [81] Z. Liu, X. Zhou and Y. Qian, *Synthetic Methodologies for Carbon Nanomaterials*, Adv. Mater., 22, 1963-1966, 2010.
- [82] J. E. Proctor et al., *High-pressure Raman spectroscopy of graphene*, Phys. Rev. B., 80,073408, 2009.
- [83] S. J. Byung, et. al., *Graphenes Converted from Polymers*, J. Phys. Chem. Lett., 2, 493–49, 2011.
- [84] Z. Q. Li et al., *X-ray diffraction of graphite and turbostratic carbon*, Carbon, 45, 1686-1695, 2007.
- [85] E. Y. Tonkov and E. G. Ponyatovsky, *Phase Transformation of the Elements Under High Pressure*, CRC Press, 2005.
- [86] E. I. Yasuda et al., *Carbon Alloys: Novel Concepts of Develop Carbon Science and Technology*, Elsevier, 2003.
- [87] J. E. Zorzi, *Produção de peças de cerâmica avançada com perfil complexo*, Tese de Doutorado, UFRGS/PPGCMAT, 2001.
- [88] S. V. Rotking and Y. Gogotsi, *Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes*, Mat. Res. Innov. 5:191-200, 2002.
- [89] A. Bertuccio and G. Vetter, *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2001. < [http:// books.google.com.br](http://books.google.com.br)>

- [90] S. Weber, Crystallographyc: *Picture Book-Fullerenes*, 2004.
< <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/jcrystal/steffeweber/pb/> >
- [91] S. Weber, Crystallographyc: *Picture Book-Nanotubes and Nanocones*, 2004.
< <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/jcrystal/steffeweber/pb/> >
- [92] I. Calizo et al., *Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects*, Solid State Commun. 149, 1132-1135, 2009.
- [93] N. M. Balzaretto, *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, Caracterização de nanoestruturas de carbono através de espectroscopia Raman*, III Mostra CNANO, UFRGS 2008.
- [94] S. Reich and C. Thomsen, *Raman spectroscopy of graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 362, 2271-2288, 2004.
- [95] Y. Veranes et al., *Estudio del Aerosil Sipernat D10 como relleno para La preparación de resinas compuestas*, Revista Cubana de Química, Vol. XV, No.2, 2003.
- [96] L. T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica*, Colloides and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 1-38, 2000.
- [97] J. N. Rouzaud et al., *TEM study of carbon nanoparticles. Relationships multiscale organization properties*,
< http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_C052.pdf >
- [98] L. M. Ghiringhelli et al., *Local structure on Liquid Carbon Control Diamond Nucleation*, Phys. Rev. Lett., 99, 055702, 2007.
- [99] S. Bae et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nat. Nanotechnol., 5(8): 574-8, 2010.
- [100] J. Zhao et al., *Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering*, Carbon 47, 744-751, 2009.
- [101] F. Solá et al., *Growth and characterization of branched carbon nanostructures arrays in nano-patterned surfaces from porous silicon substrates*, Micron, 40, 80-84, 2009.
- [102] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, M.Hofmann, *Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes*, Phil. Trans. R. Soc. A., 366, 231-236, 2008.
- [103] J. S. Park et al., *G band Raman spectra of single, double and triple layer graphene*, Carbon 47, 1303-1310, 2009.

- [104] W. Liu et al., *Electric field induced reversible switch in hydrogen storage based on single-layer and bilayer graphenes*, Carbon, 47, 3452-3460, 2009.
- [105] M. V. Gradowsky et al., *Resonant Raman characterisation of ultra-thin nano-protective carbon layers for magnetic storage devices*, Surf. Coat. Technol. 174-175, 246-252, 2003.
- [106] Sh. Michelson and A. Hoffman, *Hydrogen bonding content and thermal stability in nano-diamond films*, Diam. Relat. Mat., 15, 486-497, 2006.
- [107] T. Nakasawa et al., *Structure and electrical resistivity of nano-carbon materials*, Thin Solid Films, 464-465, 360-363, 2004.
- [108] E. López-Honorato et al., *Characterization of the anisotropy of pyrolytic carbon by Raman spectroscopy*, Carbon, 48, 881-890, 2010.
- [109] A. E. L. Villanueva, *Produção de novos materiais carbonáceos por Altas Pressões*, Dissertação de mestrado, UFRGS/PPGF, 325, 2003.
- [110] J. Campos-Delgado, et al. *Bulk production of a new form of sp^2 carbon: crystalline graphene nanoribbons*. Nano Lett., 8(9); 2773-8. 2008.
- [111] N. Larouche and B. L. Stansfield, *Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra*, Carbon, 48, 620-629, 2010.
- [112] H. T. Pejman, G. P. Simon, *Preparation of graphene nanowalls by simple microwave-based method*, Carbon, 48, 3993-4000, 2010.
- [113] C. M. Lee, *Direct growth of nanographene on glass and postdeposition size control*, Appl. Phys. Lett., 98, 183106, 2011.
- [114] I. Kholmanov, et al., *Growth of curved graphene sheets on graphite by chemical vapor deposition*, Phys. Rev. B, 79, 233403, 2009.
- [115] M. L. Malard et al., *Raman spectroscopy in graphene*, Phys. Rep., 473, 51-87, 2009.
- [116] Y. Gogotsi, *CARBON NANOMATERIALS*, CRC PRESS, 2006.
< <http://books.google.com.br> >
- [117] Z. H. Ni, et al., *Raman spectroscopic investigation of carbon nanowalls*, J. Chem. Phys., 124, 304703, 2006.
- [118] DEGUSSA AG, *Aerosil - Fumed Silica*, Technical Bulletin, 09/2001.
- [119] M. Y. Gamarnick, *Energetical preference of Diamond nanoparticles*, Phys. Rev. B, 54, 2150 – 2156, 1996.

- [120] M. Y. Gamarnick, *Size-related stabilization of Diamond nanoparticles*, Nanostruct. Mater., 7, 651-658, 1996.
- [121] M. I. Eremets, *High Pressure experimental Methods*, New York, Oxford University Press, 1996.
- [122] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Park Ridge: Noyes Publications, 1993.
- [123] J. Quevedo, et al., *Evaluation of assisted fluidization of nanoagglomerates by monitoring moisture in the gas phase and the influence of gas viscosity*, ECI Conference on The 12th International Conference on Fluidization, 2007.
< http://services.bepress.com/eci/fluidization_xii/48/ >
- [124] G. Srinivas et al., *Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity*, Carbon (2009), doi:10.1016/j.carbon.2009.10.003
- [125] J. R. van Ommen, *Fluidization of nanopowders: Experiments, modeling, and applications*, ECI Conference on The 13th International Conference on Fluidization - New Paradigm in Fluidization Engineering, 2010.
< http://services.bepress.com/eci/fluidization_xiii/8/ >
- [126] T3Q, Catálogo **general** , *Química, Lista de productos*.
< http://www.t3quimica.com/userfiles/file/CATALOG/ESP/catalogo_general_2009_v2.pdf >
- [127] C. Casirghi et al., *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*, Nano Lett. Vol. 9, No. 4, 1433 – 1441, 2009.
- [128] Z. Luo et al., *Electronic Structures and structural Evolution of Hydrogenated Graphene Probed by Raman Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, 115, 1422-1427, 2011.