



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**Crescimento e caracterização de filmes de
nanodiamante dopados com boro em fibras de carbono
com diferentes temperaturas de grafitação**

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

Viviane Catalano Domingues Pereira (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: vivianedomingues@msn.com

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: neidenei@las.inpe.br

COLABORADORES

Lilian Mieko da Silva (LAS/CTE/INPE)
E-mail: lilian_mieko@yahoo.com.br

Julho de 2014

1. PLANO DE TRABALHO

O Projeto busca a produção, caracterização e aplicação de um material compósito bifásico de eletrodos de nanodiamante dopados com boro sobre fibras de carbono. Inicialmente as fibras de carbono, obtidas a partir da poliacrilonitrila em temperaturas de 1000 e 1700°C serão caracterizadas do ponto de vista morfológico e estrutural utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e Difratomia de Raios-X. Assim, é possível calcular vários parâmetros estruturais desses materiais carbonosos que influenciam no crescimento de filmes de diamante.

As fibras serão submetidas a processos de tratamentos com pó diamante antes do crescimento dos filmes. Os filmes de nanodiamante dopados com boro serão crescidos pela técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) em um reator de filamento quente com adição de hidrogênio, metano e argônio na mistura gasosa para controle do tamanho dos cristalitos. Os filmes serão dopados in-situ, onde uma linha adicional de hidrogênio passa por um borbulhador contendo óxido de boro dissolvido em metanol com concentração controlada que também controla a inclusão de dopante nos filmes.

Os compósitos de nanodiamante/fibras de carbono serão também caracterizados morfológica e estruturalmente. Além disso, as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e Mott Shottky Plot também serão utilizadas para estudar a viabilidade desses compósitos para aplicações como eletrodos tanto em processo de limpeza de águas como em capacitores eletroquímicos.

2. CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES

O cronograma de atividades abaixo refere-se ao período de bolsa entre abril e julho de 2014.

- Pesquisa bibliográfica: 1 mês.
- Caracterização das fibras de carbono: 2 meses
- Conclusão do trabalho: 1 mês.

3. RESUMO DAS ETAPAS REALIZADAS

Este projeto de pesquisa tem como objetivo a caracterização morfológica e estrutural de fibras de carbono e sua utilização como substrato para o crescimento de filmes de nanodiamante dopados com boro, assim como, a caracterização morfológica e estrutural dos filmes. As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X. As fibras de carbono serão tratadas e submetidas a um pré-tratamento, e então, o crescimento será realizado em um reator de filamento quente. Por meio da caracterização deste material será possível analisar as características de sua estrutura e as mudanças que ocorrem em todos os processos de crescimento

dos filmes. Este trabalho consiste, portanto, na produção e caracterização destes eletrodos. No entanto, serão apresentados neste relatório somente os resultados referentes ao período de bolsa entre abril e julho de 2014, que consiste de uma revisão bibliográfica e da caracterização morfológica e estrutural das fibras de carbono.

4. INTRODUÇÃO

Na classe dos materiais carbonosos, existem as fibras de carbono (FCs), que possuem elevada resistência mecânica e baixíssimo peso e tiveram produção mais significativa a partir da década de 50. A carbonização controlada de precursores apropriados pode garantir 90 a 95% de carbono, o que é necessário para este material. Tal carbonização de precursores acontece numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000°C. A produção das FCs é realizada a partir de materiais orgânicos termofixos tais como celulose (ou Rayon®), resinas fenólicas, poliacrilonitrila (PAN) e materiais à base de piche. Sua obtenção consiste basicamente na preparação da solução precursora fundida, seguido de um processo de extrusão por meio de uma matriz ou fieira, e então, resulta na forma de uma fibra fina [1].

O precursor polimérico poliacrilonitrila (PAN) origina fibras de carbono com alto módulo. Há três estágios para a conversão do precursor PAN em fibra. Inicialmente ocorre a estabilização oxidativa do precursor PAN e, ao mesmo tempo, a oxidação a 180-300°C. Então, a fibra PAN termoplástica se converte em uma cadeia termorrígida cíclica. A partir daí, a fibra pode resistir a tratamentos térmicos entre 800-1700°C de temperatura, em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), cuja etapa é denominada de carbonização. Após o segundo estágio, outros elementos presentes são removidos como voláteis (metano, CO, cianeto de hidrogênio, etc.). O material resultante é de cerca de 50% da massa inicial do polímero PAN. Por fim, as fibras são submetidas ao tratamento térmico em atmosfera inerte, ou seja, a grafitização. A faixa de temperaturas desta etapa é o que define sua classificação. Essa classificação é observada na tabela 1 [1].

Tabela 1- Classificação quanto ao tipo das FCs.

| FCs | Temperatura do tratamento térmico | Classificação do material |
|------------|--|---|
| Tipo I | acima de 2000 °C | alto módulo |
| Tipo II | em torno de 1500°C | alta resistência à tração |
| Tipo III | menor e/ou igual a 1000°C | baixo módulo e baixa resistência à tração |

As FCs originadas da PAN são, geralmente, obtidas usando-se duas metodologias: o processo a seco, no qual a solução precursora fundida é pressionada através de uma fieira, e as fibras então se resfriam e se solidificam; e processo à umido, onde é feita a diluição da solução polimérica em um solvente, que depois é comprimida e imersa no banho de coagulação, e então, precipitada. Processos diferentes geram fibras com morfologias diferentes [1].

As FCs possuem diâmetros típicos de $\sim 10 \mu\text{m}$ e distribuição de tamanho de poros muito estreita, menor que 2 nm. Sua porosidade é em grande parte situada na superfície, o que fornece boa acessibilidade a sítios ativos. Nas FCs, o comprimento e o diâmetro dos poros podem ser facilmente controlados. As fibras possuem alta área de superfície, boa condutividade elétrica, e facilidade de formação de eletrodos [1].

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se nesta pesquisa fibras de carbono obtidas com precursor PAN sob temperatura de tratamento térmico de 1000 e 2000°C, aqui denominadas FC 1000 e FC 2000, respectivamente.

Para caracterização morfológica das FCs, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio eletrônico de varredura produz imagens tridimensionais de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra, e são úteis para avaliar tal estrutura superficial. Uma diferença de potencial entre 0,5 a 30 KV é aplicada em um filamento capilar de tungstênio, no qual feixes de elétrons são emitidos. Com a variação da voltagem, a aceleração dos elétrons também varia e o filamento é aquecido. Os elétrons gerados são atraídos pelo eletrodo positivo do filamento e os acelera nesta direção. As lentes condensadoras do microscópio alinham os feixes em direção à lente objetiva. E, antes que os elétrons atinjam a amostra, a objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons. Desta forma, as imagens são fornecidas pelo MEV [2]. O equipamento utilizado foi um microscópico da marca JEOL, modelo JSM-5310.

A caracterização estrutural foi realizada pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman, que consiste em um feixe de radiação laser, ou uma fonte monocromática de luz, que atinge e se espalha na amostra em uma pequena área determinada. Uma pequena parcela de radiação se espalha inelasticamente, ou seja, gerando luz diferente da incidente, enquanto que a maior parte é de espalhamento elástico. A diferença de energia entre essas radiações corresponde à energia com que átomos estão vibrando e essa frequência de vibração tem sua intensidade medida, permitindo descobrir como os átomos estão ligados e ter informação sobre sua geometria molecular, por exemplo. A intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamada de espectro Raman [3]. O equipamento utilizado foi um Micro-Raman System 2000 da marca Renishaw.

Além disso, para caracterização estrutural também foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Os raios-X podem ser espalhados elasticamente ao atingirem um material. O fóton de raios-X muda sua trajetória após colidir com o elétron, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Cada elétron atua como centro de emissão de raios-X, pois a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. O espectro de difração é obtido da relação entre intensidade e concentração dos raios difratados [4]. Para realização dessas medidas utilizou-se um difratômetro de raios-X convencional Philips PW1840.

6. RESULTADOS

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A primeira imagem das figuras apresenta aumento de 100 vezes, a segunda de 1.000 vezes, a terceira de 5.000 vezes, a quarta, de 10.000 vezes.

A Figura 1 apresenta imagens de MEV da FC 1000. Essas fibras de carbono apresentaram formato cilíndrico, com diâmetro entre 10 a 12 μm , e certa rugosidade, e se encontram distribuídas aleatoriamente pela amostra.

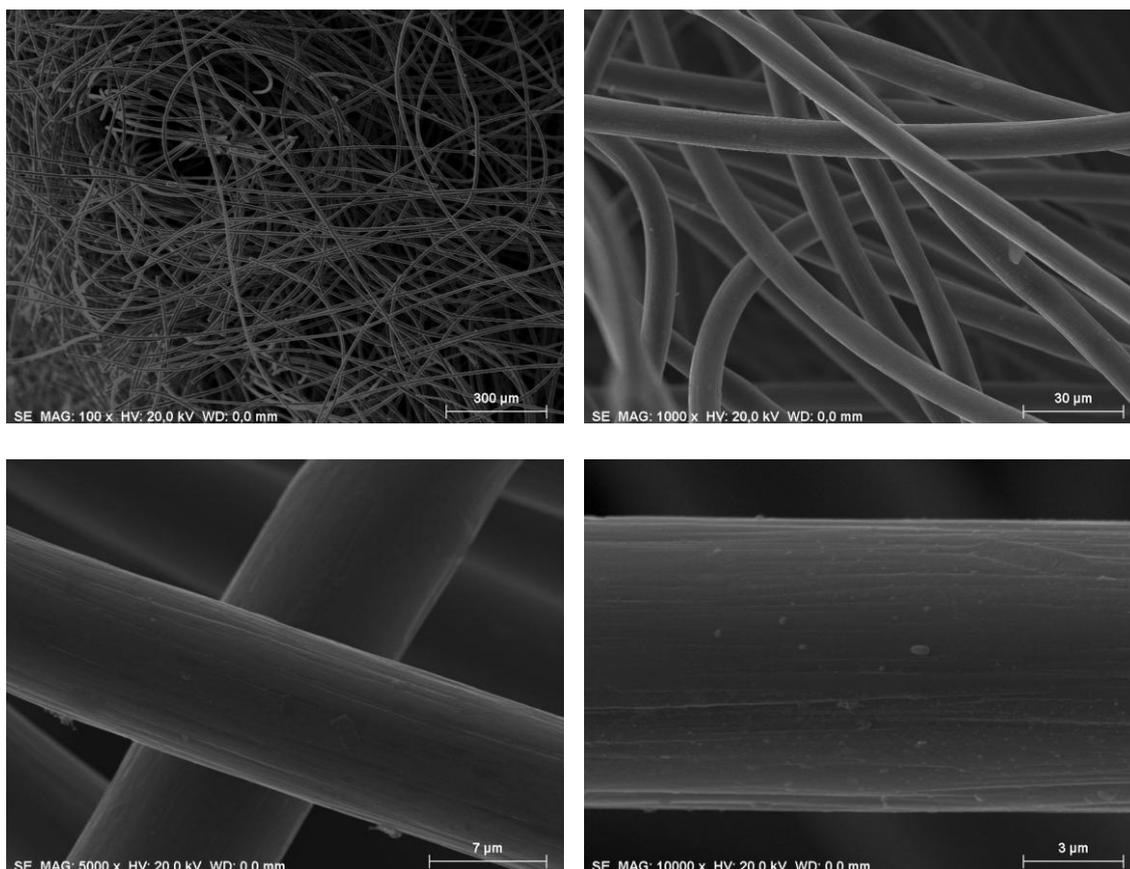


Figura 1 – Imagens de MEV da amostra FC 1000.

As imagens de MEV da FC 2000 são apresentadas na Figura 2. O formato dessas fibras também é cilíndrico, assim como nas FC 1000, porém, apresentaram diâmetro um pouco menor, de 9 a 10,5 μm , e menor rugosidade. As fibras também estão distribuídas de forma aleatória.

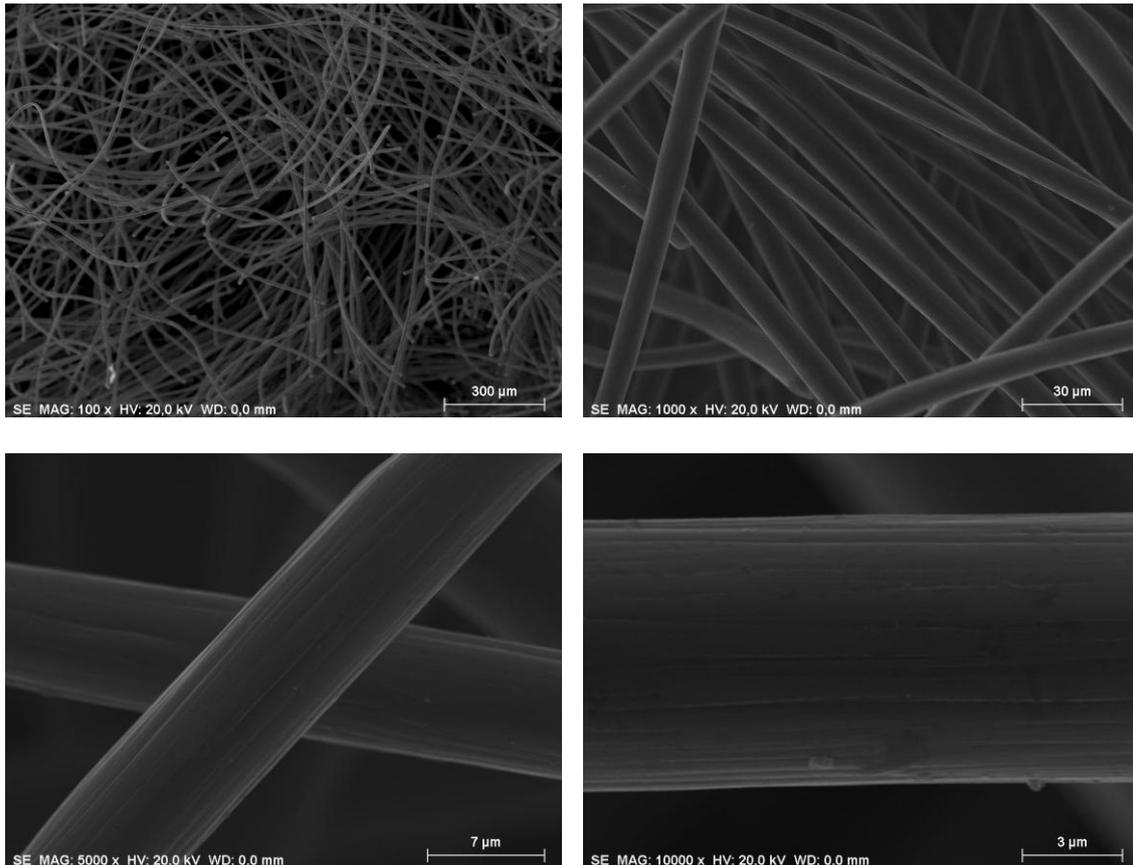


Figura 2 – Imagens de MEV da amostra FC 2000.

Pode-se observar que a morfologia das fibras de carbono analisadas é adequada para crescimento de filmes de diamante nanocristalino, pois proporciona grande área superficial.

A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de espalhamento Raman. A Figura 3 mostra o espectro Raman da amostra FC 1000 e a Figura 4, da amostra FC 2000, ambas com espectro medido de 300 a 3250 cm^{-1} .

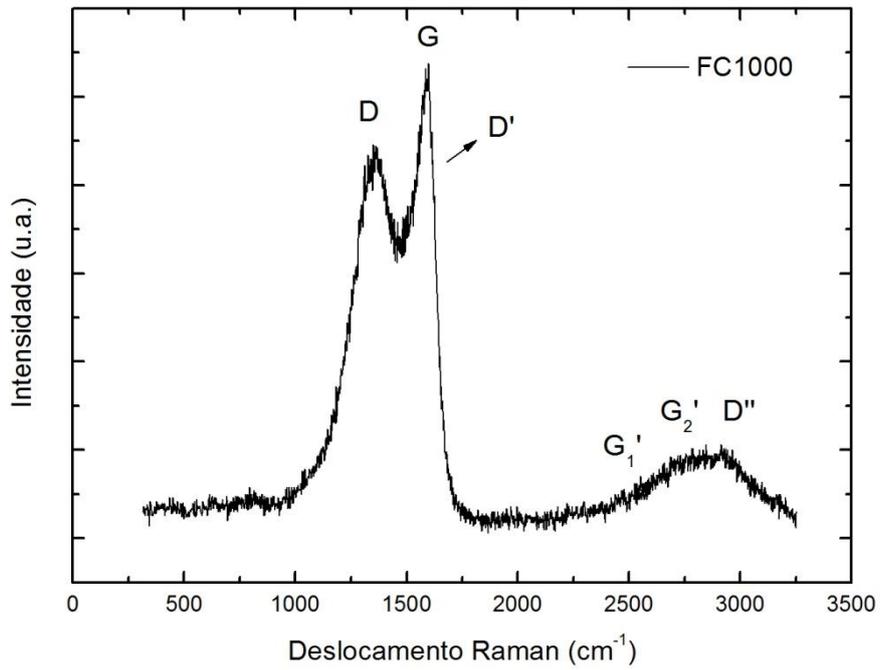


Figura 3 – Espectro Raman da amostra FC 1000.

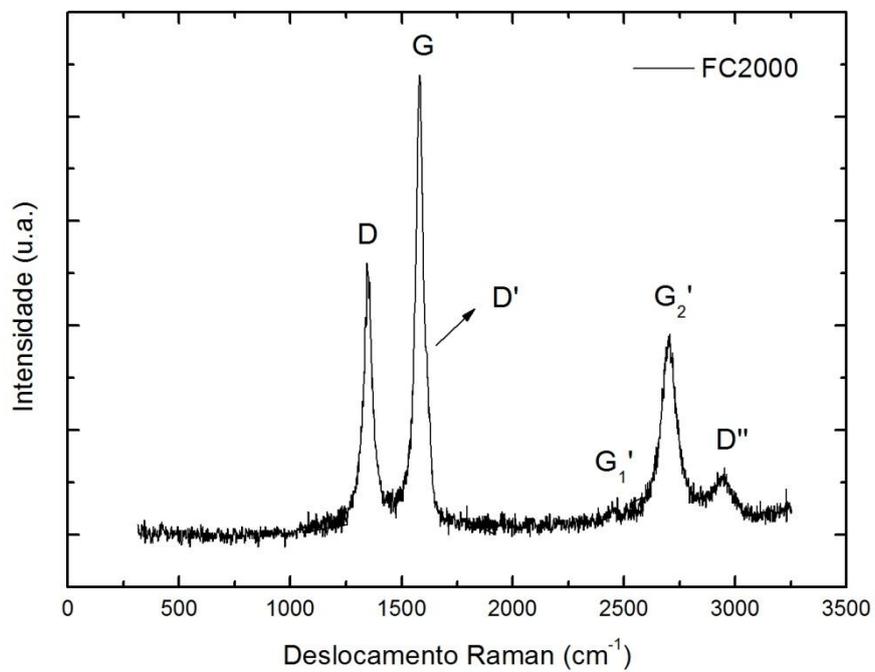


Figura 4 – Espectro Raman da amostra FC 2000.

Como pode ser observado nos espectros, a primeira ordem, denominada de banda D e G, mostra duas bandas dominantes e um pequeno ombro em aproximadamente 1610 cm^{-1} referente à banda D'. A banda D indica a desordem na estrutura cristalina e é encontrada com um máximo entre $1355\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$. Enquanto que a máxima intensidade da banda G ocorre entre $1575\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$ e é uma característica da estrutura gráfitica ordenada [5]. Há 4 bandas principais centradas em aproximadamente $2450, 2700, 2950\text{ e }3250\text{ cm}^{-1}$ na segunda ordem da espectroscopia Raman. A banda centrada em 2450 cm^{-1} é um par da banda centrada em 2720 cm^{-1} . Uma combinação das bandas D e G está centrada em 2950 cm^{-1} e é denominada de banda D'' [6].

O espectro referente à fibra de carbono FC 1000 (Figura 5) apresenta uma banda D muito larga e não apresenta uma evolução da região de segunda ordem, indicando que a temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para realizar a grafitação da fibra. Já, no espectro que se refere à fibra de carbono FC 2000 (Figura 6), a banda D apresenta uma redução significativa em sua largura e, na região de segunda ordem do espectro, ocorre o surgimento de todas as quatro bandas, o que indica uma tendência de reorganização estrutural, onde defeitos começam a ser eliminados.

Quanto à caracterização das fibras de carbono por difração de raios-X, obtiveram-se as figuras 5 e 6 correspondentes a FC 1000 e FC 2000, respectivamente.

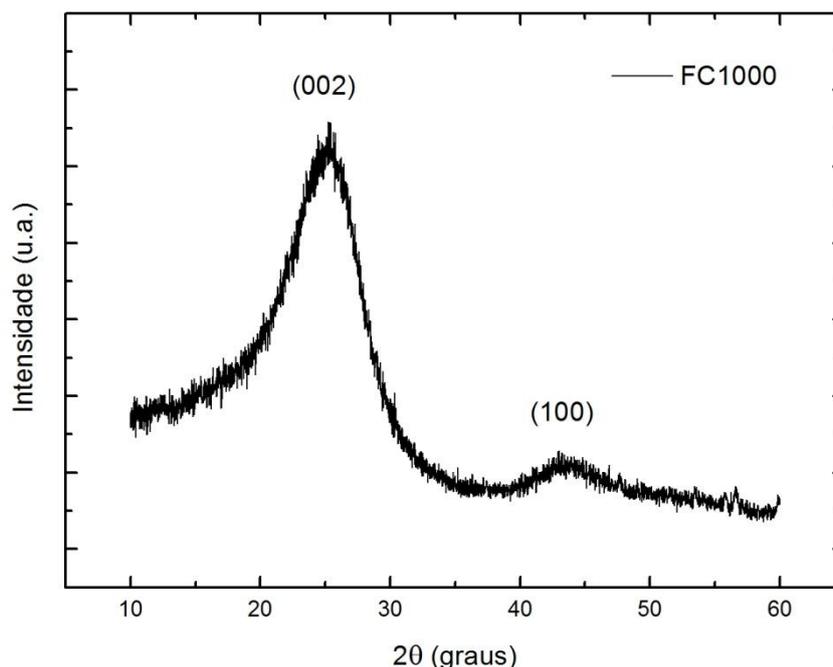


Figura 5 –Difratogramade raios-X para FC 1000.

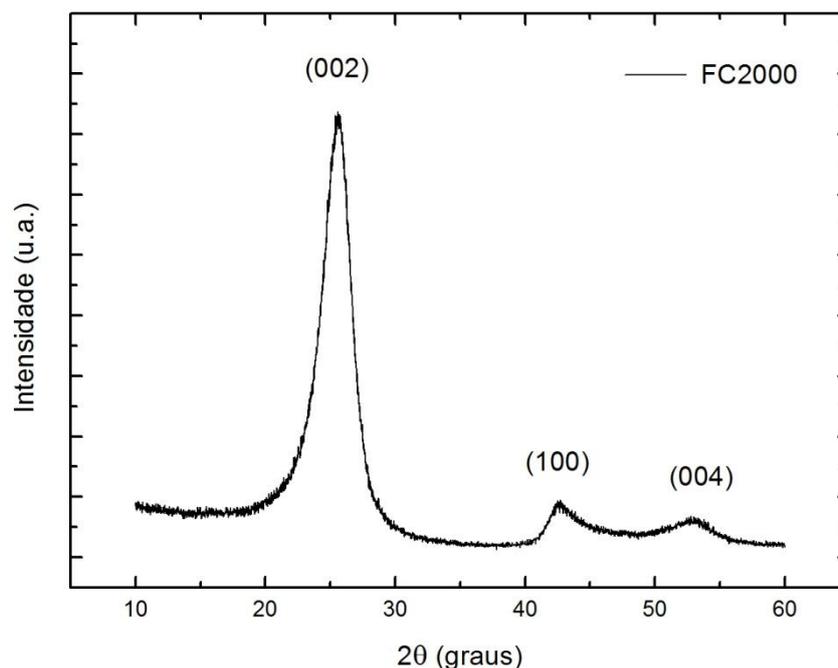


Figura 6 –Difratogramade raios-X para FC 2000.

O padrão de difração de carbonos poliméricos não apresenta picos, mas bandas. Isso ocorre porque o espaçamento entre a rede cristalina não é bem definido. Como pode ser observado na figura 5, para FC 1000, o difratograma de raios-X apresenta as bandas referentes aos planos (002) e (100). Para FC 2000, cujo difratograma é apresentado na figura 6, além destas, pode ser observada a banda referente ao plano (004). Informações sobre o espaçamento entre as camadas gráficas são oferecidas nas reflexões (002) e (004). E o espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica está relacionado à reflexão (100) [7].

O pico (002) se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura de tratamento térmico e desloca-se para ângulos de difração maiores. Esse comportamento ocorre devido à transformação das fibras para uma estrutura mais organizada, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que também foi observado nos espectros Raman.

7. ETAPAS SEGUINTE

Para continuidade deste projeto, sugere-se realizar a caracterização da fibra de carbono tratadas em 1700°C, além do crescimento dos filmes em fibras de carbono tratadas em 1000, 1700 e 2000°C para verificar a influência da temperatura de tratamento térmico das fibras no crescimento dos filmes, com a finalidade de utilizá-lo em aplicações eletroquímicas, como por exemplo, capacitores ou sensores eletroquímicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALMEIDA, D. A. L. **Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia**. 2013. 215 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.29.08.09-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.
- [2] KESTENBACH, H-J. et al. Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura. **Polímeros**, v. 7, n. 1, Mar. 1997.
- [3] FARIA, D. L. A Entenda o que é espectroscopia Raman. **Química Viva – CRQ-IV**, Jul. 2011.
- [4] SPOMBERG, S. **Uso de difratometria de raios-x na quantificação de ferrita e austenita em aços inoxidáveis dúplex**. Centro Universitário da FEI: São Bernardo do Campo, 2010.
- [5] THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant Raman scattering in graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 5214-5217, 2000.
- [6] LEE, Y-J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. **Journal of Nuclear Materials**, v.25, p. 174-179, 2004.
- [7] MEDEIROS, L. I. **Obtenção de nanocompósitos, nanodiamante sobre fibra de carbono e nanotubo de carbono sobre fibra de carbono**. 2009. 109 p. (INPE-16596-TDI/1582). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009.
- [8] SILVA, L. M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso**. 2014. 100 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014.