

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

Nanotubos de Carbono como Adsorvente de  
Hidrogênio: Produção e Caracterização Comparativa  
com outros Materiais Carbonosos Adsorventes

Renato Bonadiman

Dissertação para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

# Nanotubos de Carbono como Adsorvente de Hidrogênio: Produção e Caracterização Comparativa com outros Materiais Carbonos Adsorventes

Renato Bonadiman

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Dra. Valeska da Rocha Caffarena

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

Aos meus pais que me deram todo suporte e apoio necessário principalmente nas horas difíceis.

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos colegas Márcio Dias Lima e Antônio S. Takimi pelas sugestões e observações valiosas. Ao colega Vicente da Rocha Carvalho que foi fundamental para a realização deste trabalho através do seu trabalho e dedicação.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS E LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Objetivos.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Limitações do Trabalho de Pesquisa .....</b>	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
<b>3.1 Nanotubos de carbono (NTC).....</b>	<b>6</b>
<b>3.2 Aplicações .....</b>	<b>7</b>
3.2.1 Dispositivos Eletrônicos .....	7
3.2.2 Sistema de Memória (KNONO <i>et. al.</i> , 1999) .....	9
3.2.3 Supercondutores Baseados em NTCPs.....	9
3.2.4 Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono .....	10
3.2.5 Sensores de Gases .....	11
3.2.6 Armazenagem de Hidrogênio .....	12
<b>3.3 Síntese .....</b>	<b>13</b>
3.3.1 Descarga por Arco Elétrico.....	13
3.3.2 Ablação por Laser .....	14
3.3.3 Deposição Química por Vapor (DPV).....	16
3.3.4 Deposição Química por Vapor Térmica Catalisada (DQVTC) .....	16
<b>3.4 Mecanismos de Crescimento.....</b>	<b>20</b>
<b>3.5 Caracterização de NTC.....</b>	<b>23</b>
3.5.1 Espectroscopia Raman.....	23
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	25
3.5.4 Análise Termogravimétrica (ATD/ATG).....	25
3.5.5 Difração de Raios-X (DRX) .....	25
<b>3.6 Adsorção de Hidrogênio.....</b>	<b>25</b>

3.6.1	Adsorção em Nanotubos de Parede Simples .....	27
3.6.2	Aumento da adsorção de NTCPS por moagem.....	31
3.6.3	Simulação de adsorção de hidrogênio em NTCPS.....	33
<b>3.7</b>	<b>Adsorção em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas .....</b>	<b>38</b>
3.7.1	Adsorção em NTCPM dopados com metais alcalinos .....	39
<b>3.8</b>	<b>Adsorção em nanofibras de carbono .....</b>	<b>40</b>
<b>3.9</b>	<b>Discussão dos Resultados da Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>43</b>
<b>3.10</b>	<b>Aparatos para testes de adsorção de hidrogênio.....</b>	<b>46</b>
3.10.1	Experimentos de adsorção a alta pressão.....	46
3.10.2	Aparatos Volumétricos para medidas de adsorção de hidrogênio .....	48
3.10.2.1	Aparato 1 .....	48
3.10.2.2	Aparato 2.....	49
3.10.2.3	Aparato 3.....	50
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais: Síntese e Caracterização .....</b>	<b>53</b>
4.1.1	Síntese dos Catalisadores.....	53
4.1.2	Nanotubos de carbono .....	53
4.1.3	Caracterização.....	55
4.1.3.1	Determinação das Fases por DRX.....	55
4.1.3.2	Morfologia por Microscopia Eletrônica.....	56
4.1.3.3	Área Superficial.....	56
4.1.3.4	Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais.....	56
4.1.4	Grafite, negro-de-fumo, carvão ativado e magnésio metálico .....	57
<b>4.2</b>	<b>Método: Determinação da Adsorção Gasosa .....</b>	<b>57</b>
4.2.1	Aparato de adsorção .....	57
4.2.2	Testes de Adsorção.....	61
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Obtenção e Caracterização de Nanotubos de Carbono .....</b>	<b>63</b>
5.1.1	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTCPS).....	63
5.1.2	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM) .....	69
<b>5.2</b>	<b>Esfoliação e Caracterização do Grafite.....</b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>Área Superficial.....</b>	<b>78</b>
<b>5.4</b>	<b>Adsorção de Hidrogênio.....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-1 - estrutura do (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono de parede simples (DAVID, 2005). ..... 2
- Figura 3-1 - Imagem obtida por MET de alta resolução de um *bundle* de NTCPSs mostrando um empacotamento triangular dos tubos (JOURNET *et al.*, 1998). ..... 14
- Figura 3-2 - Representação esquemática do equipamento de vaporização por laser utilizado na Rice University (Houston, Texas, USA). ..... 15
- Figura 3-3 - Dois principais modelos de crescimento de nanotubos de carbono: (a) Crescimento pela base e (b) crescimento pela ponta. .... 17
- Figura 3-4 - Nanotubo de carbono de parede múltipla sintetizado por DQVTC sobre um catalisador de Fe (Wal *et al.*, 2001). ..... 18
- Figura 3-5 - Imagem de MEV de NTCPSs obtidos mediante a técnica de DQVTC térmica sobre substratos de quartzo. a) Nanotubos alinhados com comprimentos uniformes e normais à superfície do substrato, b) Imagem MEV dos nanotubos após a remoção das partículas de Fe dos extremos dos tubos (LI *et al.*, 2000). ..... 19
- Figura 3-6 - Mecanismo de crescimento proposto para tubos com extremo aberto, pela adição de dímeros  $C_2$  e trímeros  $C_3$ . (a) absorção de um dímero e de um trímero nos sítios ativos da borda de um tubo *quiral*, resulta na adição de um hexágono, (b) absorção de dímeros no extremo aberto de um tubo *armchair*, (c) absorção de um trímero  $C_3$  e posteriormente de um dímero  $C_2$ , no extremo aberto de um nanotubo *zigzag* (DESSELHAUS *et al.*, 1996). ..... 22
- Figura 3-7 - Taxa de adsorção térmica de deutério em alto vácuo em função da temperatura para NTCPS moídos em moinho de bolas sob atmosfera de Ar durante 24h e exposto a atmosfera de  $D_2$  (0,08 MPa durante 15 min). A curva *a* representa a medida sem exposição da amostra a ar após inclusão de deutério e a curva *b* após exposição da amostra durante 1000h a ar (tava de aquecimento de  $4,9 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). (HIRSCHER *et al.*, 2002). ..... 32
- Figura 3-8 - Taxa de desorção térmica de deutério em alto vácuo, plotado contra temperatura para NTCPS moídos em atmosfera de Ar por 24h e exposto a atmosfera de  $D_2$  (0,08 MPa por 15 min). As diferentes curvas representam as diferentes taxas de aquecimento,  $0,8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (curva mais baixa),  $1,7$ ,  $4,9$ ,  $9,8$ ,  $14,7$  e  $19,6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (curva mais alta). (HIRSCHER *et al.*, 2002). ..... 33
- Figura 3-9 - Representação da configuração do  $H_2$  no interior de NTCPS. (a) adsorção exterior com cobertura 1.0 (b) adsorção no interior com cobertura 1.0 (c) adsorção no interior com cobertura 1.2 (d) adsorção no interior com cobertura 2.4. (DAVID, 2005) 35
- Figura 3-10 - Representação da simulação de adsorção de hidrogênio em nanotubos de parede simples a 300K. A deformação das paredes dos NTCPS e orientação do  $O_2$  são uma ilustração da dinâmica observada através da simulação (RINZLER *et al.*, 1998). ..... 36
- Figura 3-11 - Ilustração da adsorção de gases nas paredes de nanotubos de carbono dopados (RINZLER *et al.*, 1998). ..... 40
- Figura 3-12 - Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão de uma nanofibra de carbono do tipo *fishbone* com camadas de grafite formando ângulo de 30 graus com o eixo da fibra (RODRIGUEZ *et al.*, 1996). ..... 41



Figura 3-13 - Mecanismos de crescimento de NFC (RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 1996). .....	41
Figura 4-1 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização deste trabalho.....	52
Figura 4-2 - Esquema do aparato utilizado na síntese de NTC: a) bomba peristáltica para injeção de precursores líquidos; b) rotômetros; c) evaporador dos precursores líquidos; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento dos nanotubos; f) termopar; i) tubo de mulita; h) visor de borossilicato. ....	54
Figura 4-3 - Reator de DQVC utilizado neste trabalho para a síntese de NTC. ....	54
Figura 4-4 - Esquema do aparato montado neste trabalho para os testes de adsorção de H <sub>2</sub> ... ..	58
Figura 4-5 - Sistema para as medidas de adsorção: <i>case</i> de aço (contendo os cilindros de armazenamento de hidrogênio) e a caixa (superior) contendo as válvulas de controle. ..	59
Figura 4-6 - Sistema para as medidas de adsorção: válvulas de controle do sistema de adsorção. Válvula de entrada – onde se introduz H <sub>2</sub> . Válvula cilindro – controla a liberação de gás para o cilindro amostra. Válvula de escape – controle para a eliminação do gás após o ensaio. ....	60
Figura 4-7 - Sistema para as medidas de adsorção: célula padrão – contendo H <sub>2</sub> em alta pressão; célula amostra, contendo a amostra a ser ensaiada. Recipiente de água, acessória para controle de temperatura e detecção de vazamento, e termostato. ....	60
Figura 4-8 - Fluxograma do processo para teste de adsorção. ....	62
Figura 5-1 - Difratoograma de raios X do catalisador de Fe/Mo/MgO após calcinação.....	63
Figura 5-2 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura do catalisador de Fe/Mo/MgO após etapa de síntese de NTC, usando atmosfera de Ar/GN.....	64
Figura 5-3 - Análises térmicas das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas em atmosfera de Ar/GN. ....	66
Figura 5-4 - Espectro Raman de dos produtos da síntese de NTC, utilizando os catalisadores de Fe/Mo/MgO.....	67
Figura 5-5 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de nanotubo de carbono de parede simples ou dupla. ....	68
Figura 5-6 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de feixe de nanotubos de carbono de parede simples ou dupla. ....	69
Figura 5-7 - Espectro de difração de raios X. a) após síntese. B) após tratamento termico a 900°C por 2 horas. ....	70
Figura 5-8 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura do catalisador Fe/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado e submetido a uma atmosfera de 20% vol. H <sub>2</sub> /GN. ....	72
Figura 5-9 - Espectro de difração de raios X do catalisador Fe/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após a síntese de NTC em atmosfera de H <sub>2</sub> /GN. ....	73
Figura 5-10 - Espectro Raman de NTC sintetizados usando os catalisadores de Fe/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
Figura 5-11 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de parede múltipla.....	75
Figura 5-12 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de nanotubo de carbono de parede múltipla. Aparentemente este NTCPM apresenta 8 paredes concêntricas. No	

detalhe, é indicada a distância interplanar dos planos basais do nanotubo de carbono em uma suas extremidades. ....	76
Figura 5-13 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite convencional pela qual pode-se observar as lâminas de grafite. ....	77
Figura 5-14 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite após o processo de esfoliação pela qual pode-se observar as lâminas abertas e em maior número que no grafite convencional. ....	77
Figura 5-15 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite esfoliado, contendo detalhe das lâminas de grafite após o processo de esfoliação. ....	78
Figura 5-16 - Curva de adsorção das diferentes amostras carbonosas e amostra de magnésio. O eixo y apresenta a percentagem de hidrogênio adsorvida (massa de hidrogênio adsorvida sobre a massa de material utilizado). ....	80
Figura 5-17 - Curva de adsorção de hidrogênio a 12MPa em função da área superficial do material adsorvente investigado. ....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Resumo dos resultados citados. A primeira coluna indica as referências. A segunda coluna descreve o tipo do material adsorvente. A terceira coluna dá o valor da incorporação de hidrogênio expresso em peso %. As últimas duas colunas mostram as condições termodinâmicas: a temperatura é expressa em K e a pressão em MPa.....	43
Tabela 4-1 - Composição do Gás Natural Veicular empregado (GNV) em % Molar (www.cdtm.com.br/artigostecnicos, 2007) .....	55
Tabela 5.2 - Área superficial dos materiais submetidos a testes de adsorção.....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

ATD – Análise Termodiferencial.

ATG – Análise Termogravimétrica.

CA – Carvão Ativado.

DPT – Desorção Programada por temperatura.

DQVC - Deposição Química a Vapor Catalisada.

DQVTC – Deposição Química de Vapor Térmica Catalisada.

EDT - Espectroscopia de desorção térmica.

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

NFC – Nanofibras de Carbono.

NTC – Nanotubos de Carbono.

NTCPM – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

NTCPS – Nanotubos de Carbono de Paredes Simples.

## RESUMO

Neste trabalho, nanotubos de carbono (NTC) foram produzidos e analisados quanto à adsorção de hidrogênio, comparativamente a outros materiais de estrutura carbonosa, como carvão ativado, grafite e negro de fumo, também utilizados como adsorvente de gases. Os nanotubos de carbono, tanto os de parede simples (NTCPS) como os de parede múltipla (NTCPM), foram produzidos pelo processo de deposição química a vapor catalisada (DQVC). Como fonte de carbono, foi empregado o gás natural. A síntese dos nanotubos de carbono ocorreu à pressão atmosférica. Para a síntese dos nanotubos de paredes simples, foram utilizados catalisadores de Fe/Mo/MgO (preparados pelo método da impregnação) e para nanotubos de paredes múltiplas, Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (preparado pela técnica de síntese por combustão de solução).

O grafite convencional foi submetido a um tratamento químico com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> e tratamento térmico (a 1000°C) para desfoliamento. Os demais materiais carbonosos como o negro de fumo e o carvão ativado, não sofreram nenhuma espécie de pré-tratamento.

Os materiais carbonosos foram caracterizados quanto à densidade (picnometria), área superficial (BET), difração de raios X e microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os nanotubos de carbono também foram caracterizados através de Raman e microscopia eletrônica de transmissão. A adsorção de hidrogênio foi medida através de um aparato do tipo Sieverts'. Este aparato permite o cálculo da capacidade de adsorção dos materiais pela diminuição da pressão do sistema já que o volume utilizado é fixo. Em cada experimento, cerca de 20 ml de material eram utilizados. Cada ciclo de adsorção foi repetido, variando-se a pressão de hidrogênio de 4MPa até 12MPa, com incrementos de 2MPa por ciclo. Assim, pôde-se avaliar a capacidade de adsorção dos diferentes materiais pela criação de uma curva de adsorção.

A maior área superficial dentre os materiais testados foi a do carvão ativado (cerca de 710g/m<sup>2</sup>). A segunda maior área superficial foi a dos NTCPS (cerca de 687g/m<sup>2</sup>). A cinética do processo de adsorção, bem como o formato das isotermas, indicaram adsorção pelo processo de fisorção. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos com nanotubos de paredes múltiplas e nanotubos de paredes simples, sendo este último o de melhor desempenho, com uma adsorção de 2,3% em peso de hidrogênio a 12MPa. O carvão ativado e o grafite esfoliado também apresentaram expressivos valores de adsorção de H<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

In this work, adsorption test in carbon structures, as carbon black, activated carbon, graphite and carbon nanotubes were carried on. The tested carbon nanotubes, both single and multi walled carbon nanotubes, were synthesized by the catalytic chemical vapor deposition method (CCVD). As carbon source, natural gas was applied. The carbon nanotubes synthesis occurred in atmospheric pressure. For the single walled carbon nanotubes (SWCNT) synthesis, a Fe/Mo/MgO catalyst was applied (through the impregnation method) and for the multi walled carbon nanotubes (MWCNT) synthesis, a Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, obtained through the combustion synthesis method, was applied.

Graphite was submitted to a chemical (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>) and thermal treatment (1000°C) in order to promote exfoliation. The other carbon materials as the carbon black and the activated carbon weren't submitted to any previous modification.

The carbon materials were characterized through pycnometry (to determine the material density), superficial area (BET), X-ray diffraction and optical and electronic microscopy. The carbon nanotubes (CNT) were also characterized through Raman and transmission electron microscopy (TEM). The hydrogen adsorption was measured using a Sievert's apparatus. This system allows the measurement of the materials adsorption capacity through the measurement of the system pressure decrease since the volume was maintained constant. In each experiment, about 20ml of material was used. Each adsorption cycle was repeated, varying the hydrogen pressure from 4MPa to 12MPa, increasing 2MPa per cycle. Thus, was possible to evaluate the adsorption capacity of the different materials through the creation of an adsorption curve.

The activated carbon shown the greatest superficial area (about 710g/m<sup>2</sup>). The second greatest surface area was shown by the SWCNT (about 687g/m<sup>2</sup>). The adsorption kinetic process and the form of the adsorption curves indicated that the adsorption was a physisorption process (physisorption). The best adsorption results were obtained using the multi and single walled carbon nanotubes, the last one presented an adsorption of 2.3%wt when submitted to 12MPa of pressure. The activated carbon and the exfoliated graphite also presented expressive values of hydrogen adsorption.

# 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio possui um grande potencial como combustível limpo, produzido a partir de fontes renováveis. Como combustível para automóveis, o hidrogênio é capaz de diminuir drasticamente os problemas de poluição urbana como a criação de veículos com zero de emissão, movidos por motores elétricos alimentados por células combustíveis de hidrogênio.

Apesar das inúmeras vantagens da utilização do hidrogênio como fonte de energia, ainda permanecem problemas em sua armazenagem e transporte. Atualmente, o hidrogênio é armazenado em tanques especiais sob pressões elevadíssimas ou na forma líquida em temperaturas criogênicas e pressões elevadas, sendo estas duas alternativas inviáveis por questões econômicas e/ou de segurança. Uma possível solução para este problema é a armazenagem de hidrogênio adsorvido em estruturas carbonosas, como carvão ativado, negro de fumo e, mais recentemente, nanotubos de carbono.

O gás hidrogênio pressurizado ocupa um volume muito maior quando comparado, por exemplo, à gasolina com igual poder energético (volume cerca de 30 vezes maior, a uma pressão de 100 bar). Hidrogênio condensado é cerca de 10 vezes mais denso, mas é muito mais caro para produzir e mantê-lo nessas condições (JENSEN *et al.*, 1999).

Existem também preocupações quanto à segurança com o uso de hidrogênio liquefeito em veículos.

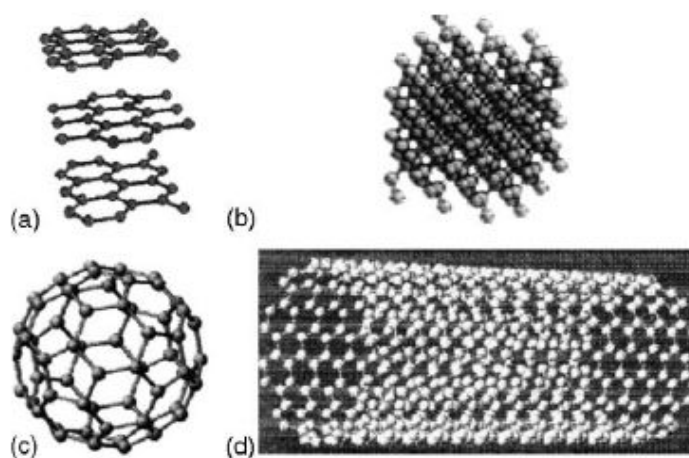
Os resultados obtidos por diferentes autores mostram que três tipos de materiais são competitivos para serem usados em processos de adsorção de hidrogênio. Estes são materiais baseados em estruturas de carbono, metais e ligas metálicas (DAVID, 2005).

As duas formas de carbono mais conhecidas são o diamante e o grafite. Contudo, existem outras formas estruturais de carbono como os fulerenos e os nanotubos de carbono. A Figura 1.1 apresenta estruturas como grafite, diamante, fulereno e nanotubos de paredes simples.

O carbono é conhecido como um dos melhores adsorventes para gases. Essa propriedade se deve à (i) capacidade desse material em permanecer na forma de um pó muito fino com estrutura altamente porosa e (ii) à existência de interações específicas entre os átomos de carbono e as moléculas gasosas. Durante as últimas décadas, muitas melhorias têm sido feitas a fim de obter material carbonoso com microporos e ultramicroporos, tendo propriedades adsorventes muito altas para a maioria dos gases. Os materiais carbonosos,

principais candidatos a materiais absorventes de hidrogênio, são carvão ativado (CA), nanofibras de carbono (NFC) e nanotubos de carbono (NTC). O último é de especial interesse e alvo de recentes e intensos estudos.

Na verdade, a adsorção de hidrogênio já tem sido testada com carvão ativado, por este possuir uma altíssima área específica, permitindo a adsorção de gás em microporos, visto que os mesoporos e macroporos não influenciam o montante de gás adsorvido (AMANKWAH *et al.*, 1996). Contudo, a adsorção de hidrogênio neste tipo de carbono ainda não é suficiente para viabilizar a sua aplicação prática.



**Figura 1-1 - Estrutura do (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono de parede simples (DAVID, 2005).**

Um exame mais atento do atual estado da arte da adsorção de hidrogênio mostra que os valores de adsorção obtidos por diferentes autores são relativamente esparsos, provavelmente devido à pequena quantidade de amostra com características reprodutíveis. No entanto, esses resultados de adsorção são bastante significantes. Um ponto favorável observado é a habilidade dos nanotubos em serem compactados num material sólido tendo uma densidade de volume na ordem do carvão ativado, tornando-os ainda mais atrativos para esta aplicação. Além disso, essa possibilidade torna-se ainda mais promissora se forem considerados os dados obtidos experimentalmente por uma série de autores (CHEN *et al.*, 1999; CHAMBERS *et al.*, 1998; GUPTA *et al.*, 2000; DARKRIM *et al.*, 2000) e pelas simulações Monte-Carlo, para as quais os valores de adsorção de hidrogênio em todos os casos eram maiores dos que os valores dos melhores adsorventes carbonáceos. Esta simulação coloca também em evidência que a adsorção de hidrogênio pode ser otimizada pela mudança



dos diâmetros dos nanotubos e do espaço entre os feixes. Esses resultados são importantes indicadores para futuros desenvolvimentos de processos de elaboração de nanotubos. Além disso, recentes simulações apresentaram nanotubos dopados com metais de transição como uma possibilidade muito promissora para o aumento da capacidade de armazenamento dos nanotubos (GÜLSEREN *et al.*, 2002).

O armazenamento de hidrogênio em outras nanoestruturas de carbono, como em nanofibras de carbono, também merece atenção já que, da mesma forma que para os nanotubos de carbono, os valores obtidos pelos diferentes autores são bastante esparsos necessitando averiguação e otimização de parâmetros. Além disso, estudos sobre a adsorção de gás natural, nestas nanoestruturas de carbono são necessários, visto que são poucos os estudos que abordam esse tema na literatura (INOMATA *et al.*, 2002).

Outra classe importante de materiais adsorventes é a dos hidretos metálicos. A vantagem do armazenamento utilizando hidretos metálicos reside no fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura química do metal e, assim, não precisa de altíssimas pressões ou estar no estado criogênico, além de ser mais seguro. Contudo, sistemas existentes que são baseados em hidretos metálicos não podem armazenar uma grande quantidade de hidrogênio e o desenvolvimento de novos hidretos com maior capacidade de armazenamento se faz necessário.

O Brasil possui grandes reservas de gás natural que além de ser um combustível pode ser usado para a produção de hidrogênio. Além disso, suas hidrelétricas em épocas de excesso também podem produzir hidrogênio. O estudo de células combustíveis é estratégico para qualquer país que queira assumir uma posição de destaque no cenário mundial. Entretanto, ainda não foram desenvolvidos meios eficazes para o armazenamento e transporte do hidrogênio. Portanto, um dos grandes problemas a serem resolvidos para utilizar o H<sub>2</sub> como fonte de energia, é desenhar um sistema de estocagem fácil, eficiente e de baixo custo. Este trabalho insere-se nessa problemática, na busca de alternativas para o armazenamento do gás hidrogênio via meios carbonosos de alta área superficial, enfatizando os trabalhos investigativos nos nanotubos de carbono, e comparando a outras estruturas, no tocante aos fenômenos de adsorção gasosa atuantes.

## **2 OBJETIVOS E LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

### ***2.1 Objetivos***

O objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono, comparando a outras estruturas carbonosas. Para tanto, fez-se necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- síntese de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas pelo método de Deposição Química de Vapor Térmica Catalisada (DQVTC), empregando como catalisadores sais de ferro e molibdênio suspensos em suportes cerâmicos, especialmente óxido de magnésio;

- esfoliação de grafite para obtenção de amostra com maior área superficial, tornando-a mais adequada para aplicação como adsorvedor gasoso;

- caracterização dos materiais, principalmente com relação à sua densidade, fundamental para os cálculos de adsorção, e área superficial;

- montagem de equipamento para realização de teste de adsorção (do tipo Sieverts) em temperatura ambiente, em altas pressões de gás e com possibilidade de aplicação de diferentes materiais adsorventes.

- determinação da adsorção de hidrogênio em diferentes materiais carbonosos.

### ***2.2 Limitações do Trabalho de Pesquisa***

Para a correta avaliação do alcance dos resultados obtidos, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental realizado:

- os parâmetros operacionais praticados estão diretamente associados ao aparato desenvolvido para a obtenção de nanotubos de carbono pela Deposição Química de Vapor Térmica Catalisada (DQVTC). Os nanotubos de carbono obtidos pela mesma técnica, porém com aparatos não similares, os nanotubos produzidos não são exatamente os mesmo. Desta forma pode haver uma variação nos resultados que não pode ser quantificada.

- os adsorbentes investigados poderão variar suas propriedades em função do estado de aglomeração das amostras;

- as medidas de densidade e área superficial do material, além das medidas de temperatura e pressão nas condições dos ensaios de adsorção podem ser fontes de incerteza na repetibilidade dos resultados de adsorção de hidrogênio obtidos.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 *Nanotubos de carbono (NTC)*

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 (Ijima, 1991) durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Inicialmente, foram denominados no jargão inglês como *buckytube*. Atualmente, a denominação mais utilizada é de nanotubos de carbono. A síntese de nanotubos de carbono em quantidades significativas tem propiciado informações e demandando novas pesquisas para um maior entendimento da relação entre parâmetros de síntese e características das estruturas resultantes (EBBSEN *et al.*, 1992). Portanto, os esforços sistemáticos para caracterizar e desenvolver novas técnicas de síntese tem aberto o caminho para medir e controlar as propriedades dos nanotubos de carbono individuais.

Nos últimos anos, a pesquisa sobre nanotubos se tornou extremamente ampla, grandes perspectivas de aplicação são deslumbradas. Diversas propriedades importantes têm sido constatadas para aplicações tecnológicas objetivas como, por exemplo, emissores de campo em painéis eletrônicos (RINZLER *et al.*, 1995), eletro catalisador na reação de redução do oxigênio, com aplicação em células combustíveis (CHE *et al.*, 1998), estocagem de hidrogênio (DILLON *et al.*, 1997) além de transistores e diodos para circuitos lógicos (BATCHTOLD *et al.*, 2001; COLLINS *et al.*, 2001).

Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPMs).

Uma maneira simples de representar os NTCPS é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre camadas são do tipo van der Waals, sendo a distância entre os entes envolvidos da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma camada simples são fechados nos seus extremos com hemisférios de fulerenos (IJIMA *et al.*, 1992).

Os NTCPSs apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais

indicam que os diâmetros dos NTCPSs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos podem atingir alguns micrômetros. A definição mais simples para os NTCPM é que seriam tubos concêntricos de NTCPS.

## **3.2 Aplicações**

Os NTCPSs e os NTCPMs, isolados ou em feixes (*bundles* - no jargão inglês – consiste de alguns e até dezenas de tubos simples ordenados numa rede triangular) apresentam propriedades físicas e químicas interessantes que estão sendo estudadas para uma grande variedade de aplicações. Algumas dessas aplicações são citadas na literatura como, por exemplo, nanobalança baseada num NTCPM (WANG *et al.*, 2000), limitadores ópticos de NTCPSs (VIVIEN *et al.*, 1998), dispositivos nanoeletrônicos (LEFEBVRE *et al.*, 2000), transistores (TANS *et al.*, 1998), comutadores, heterojunções a partir de NTCPSs e de NTCPMs (MENON *et al.*, 1998) e como pontas para a sonda em microscopia de força atômica (WANG *et al.*, 1998). Em seguida serão descritas brevemente algumas aplicações mais concretas, relatadas na literatura, dos nanotubos de carbono.

### **3.2.1 Dispositivos Eletrônicos**

Em geral existem dois tipos de estruturas básicas de dispositivos: os dispositivos de dois terminais e de três terminais. O transistor é um dispositivo de 3 terminais com uma variedade de estruturas, de materiais e mecanismos básicos de funcionamento. Um dispositivo típico de 2 terminais é o diodo, tendo uma variedade de estruturas e aplicações, tais como interruptores, retificadores e células solares. Collins e colaboradores (COLLINS *et al.*, 1997) utilizaram um microscópio de tunelamento de varredura como manipulador do nanotubo para construir um nanodiodo. A ponta do microscópio foi usada para levantar um nanotubo e simultaneamente com um deslizamento pela superfície do tubo conseguiram medir sua condutividade elétrica em função de seu comprimento. Em determinadas posições bem definidas encontraram que a corrente elétrica flui numa única direção, denominada corrente de retificação a qual é a função fundamental de um diodo de 2 terminais.

Em materiais semicondutores, uma pequena quantidade de impurezas adicionada como dopante pode resultar em semicondutores de tipo n com excesso de elétrons, ou de tipo p com deficiência de elétrons. Uma junção entre semicondutores de tipo n e de tipo p funciona como um diodo. Uma junção retificadora também pode ser formada entre um metal e um semiconductor. No caso dos NTCPSs, como já foi mencionado, podem ser metálicos ou semicondutores dependendo de sua topologia. Experimentalmente, o comportamento observado de diodo dos NTCPSs (COLLINS *et. al.*, 1997), pode ser explicado pela presença de uma junção entre dois nanotubos topologicamente ou eletronicamente diferentes. Tais junções podem ser desenhadas introduzindo defeitos na rede hexagonal dos nanotubos, constituídos por pares de pentágonos – heptágonos (CHICO *et. al.*, 1996). Também é conhecido que os fulerenos podem funcionar como junções entre dois nanotubos (HAMADA *et. al.*, 1993).

Um grande problema que os pesquisadores têm encarado para construir transistores a partir de nanotubos de carbono é que todos os métodos de síntese geram uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores, os quais podem apresentar-se em forma de feixes ou bundles. Isto compromete sua utilidade, pois para construir transistores são necessários apenas os nanotubos semicondutores. Entretanto, os nanotubos podem ser separados, mas mediante um processo bastante tedioso. Recentemente os pesquisadores da IBM têm contornado este problema mediante uma técnica denominada por eles: “destruição construtiva”, ela tem por objetivo destruir os nanotubos metálicos e ficar com os semicondutores. Para isto, os nanotubos metálicos e semicondutores, arranjados em forma de feixes, são depositados sobre um substrato de óxido de silício, e posteriormente com técnicas de litografia são depositados contatos metálicos sobre os extremos dos nanotubos. Considerando que os nanotubos semicondutores bloqueiam o passo da corrente numa determinada direção, os nanotubos metálicos podem ser destruídos por aquecimento quando por eles passa uma corrente adequada. Com ajuda de técnicas de manipulação de nanotubos, os pesquisadores da IBM têm construído transistores para blocos de sistemas eletrônicos para chips de computador, com características elétricas bem definidas (AVOURIS *et. al.*, 2001).

O grande desafio do presente século, na área de nanodispositivos eletrônicos é a construção de mecanismos que permitam a manipulação e desenho de materiais mecânico-quânticos baseados em carbono, elemento que provavelmente substituirá o silício.

### 3.2.2 Sistema de Memória (KNONO *et. al.*, 1999)

Se a indústria de dispositivos de memória DRAM continua melhorando com uma taxa exponencial a densidade de memória, então haverá necessidade de fazer mudanças radicais na construção de dispositivos de memória. Já os dispositivos baseados em quantum dots, apontam nesta direção. Uma possibilidade diferente é a construção de dispositivos de memória de tamanho nanométrico baseados em NTCPSs encapsulando fulerenos ( $C_{60}$ ). Este dispositivo seria não volátil e com frequência de transmissão de dados da ordem de terahertz, Cada bit deste dispositivo precisaria apenas de  $2\text{nm}^2$  de área. Segundo o modelo proposto o fulereno dentro do NTCPS por sua vez encapsularia um íon de  $K^+$ , carregando assim negativamente o fulereno. Cada estado do dispositivo estaria definido pela posição do fulereno dentro do nanotubo. Por exemplo, se ele se encontra num extremo do nanotubo podemos considerar um estado “1” e se ele se encontra no outro extremo, um estado “0”, permanecendo nestas posições pela ação das forças do tipo van der Waals. Os cálculos de energia potencial quando é aplicada uma diferença de potenciais de 2 volts entre os extremos dos nanotubo, indicam apenas um mínimo, ou seja, o fulereno permaneceria em repouso num dos extremos do nanotubo. Esta seria a maneira de armazenar dados no dispositivo. O valor da voltagem aplicada depende em geral, do comprimento do nanotubo. Estes dispositivos de memória seriam posteriormente integrados em células de memória RAM. Um tipo de célula consistiria em aplicar contatos metálicos de tamanho nanométrico, aos extremos de um feixe de nanotubos encapsulando fulerenos (*bits* “0” ou “1”), ou alternativamente, como contatos elétricos podem ser utilizados outros nanotubos. Assim, aplicando uma diferença de potenciais de 2 volts entre os contatos, por exemplo de +1V num contato e -1V em outro, o armazenamento de dados pode ser realizado. Considerando que atualmente podem ser construídos transistores de nanotubos, esta tecnologia pode ser assimilada provavelmente dentro de 15 a 20 anos.

### 3.2.3 Supercondutores Baseados em NTCPSs

Foi relatada (KASUMOV *et. al.*, 1999) a supercondutividade induzida em temperaturas menores que 1K, em NTCPSs com diâmetros de 1nm e em bundles contendo 100 NTCPSs. Foi mostrado que é possível construir junções supercondutoras de nanotubos de

carbono entre dois contatos supercondutores. Quando a resistência do estado normal dos nanotubos resulta suficientemente baixa, a amostra apresenta um estado de baixa temperatura com resistência zero e elevadas supercorrentes críticas. O fenômeno poderia ser explicado pela existência de flutuações intrínsecas nos NTCPSs. Num nanotubo infinito (considerando seu caráter unidimensional), não seria esperado o estado supercondutor a temperatura finita. Entretanto, o estado supercondutor poderia ser estabilizado pela supercondutividade macroscópica dos contatos. Em tal situação, resulta razoável esperar uma corrente crítica comparável a seu valor numa junção convencional semiconductor-metal-semiconductor. Os nanotubos suspensos entre dois contatos supercondutores constituem um novo tipo de junções Josephson com grandes possibilidades de aplicação. Por exemplo, devido a sua baixa densidade eletrônica, seria possível sintonizar suas propriedades supercondutoras com um gate metálico próximo ao tubo. Seu caráter de suspenso oferece a possibilidade de ser aplicado em medições bolométricas.

### **3.2.4 Emissão de Campo a Partir de Nanotubos de Carbono**

Quando um campo elétrico de alta intensidade, da ordem de  $10^7$  V/cm é aplicado sobre uma superfície sólida com potencial elétrico negativo, os elétrons dentro do sólido são emitidos no vácuo pelo efeito de tunelamento mecânico-quântico. Este fenômeno é denominado “emissão de elétrons de campo”. Campos elétricos de elevada intensidade podem ser obtidos nas pontas de agulhas finas já que o campo se concentra nelas. No caso de nanotubos de carbono, o campo elétrico próximo das pontas, necessário para emitir elétrons é da ordem de 2-3 V/nm para emissores metálicos. Os nanotubos de carbono apresentam as seguintes propriedades que favorecem a emissão de elétrons de campo: (1) a relação comprimento/diâmetro é alta; (2) elevada estabilidade química; e (3) elevada resistência à tração mecânica. Em 1995 foi relatado pela primeira vez o efeito de emissão de campo a partir de um único NTCPM por Rinzler e colaboradores (RINZLER *et. al.*, 1998), e por De Heer e colaboradores a partir de um filme de NTCPMs (DEHHER *et. al.*, 1995). Posteriormente, muitos estudos experimentais sobre emissão de campo foram relatados na literatura, a partir de NTCPMs (COLLINS *et. al.*, 1997) e a partir de NTCPSs (BOMMARTD *et. al.*, 1998). Foram utilizados diversos tipos de nanotubos, por exemplo: NTCPMs sem purificar obtidos pelos métodos do arco elétrico, por vaporização laser e por deposição química por vapor, NTCPMs purificados com extremos abertos, e bundles de NTCPSs (SAITO *et. al.*, 2000).



Alguns pesquisadores têm mostrado que as curvas características corrente-voltagem os nanotubos seguem a lei de Fowler-Nordheim (pelo menos numa certa faixa) e partir delas concluem que os nanotubos de carbono se comportam como emissores metálicos (WANG *et. al.*, 1997). Seguidamente os pesquisadores estimaram a função de trabalho dos nanotubos a partir dos declives das curvas, resultando para o caso dos NTCPMs com extremos abertos da ordem de 5 eV (DEAN *et. al.*, 2000). Foi demonstrado que apenas um NTCPM emite elétrons monocromáticos durante períodos de tempo prolongados em campos elétricos aplicados de baixa intensidade. Fink e colaboradores desenvolveram um microscópio de projeção de elétrons de baixa energia onde os elétrons são extraídos aplicando uma voltagem entre a amostra e o emissor de NTCPMs (SCHIMID *et. al.*, 1997). Não foi mostrado ainda que os nanotubos simples possam ser utilizados em microscópios eletrônicos de transmissão ou de varredura.

Arranjos de nanotubos também têm aplicações diversas. Em apenas três anos, Wang e colaboradores construíram o primeiro painel com uma matriz de 32x32 pixels numa configuração de diodo (WANG *et. al.*, 1998). Choi e colaboradores mostraram um display de emissão de campo de 4,5 polegadas com 3 cores, totalmente vedado, numa configuração de diodo (CHOI *et. al.*, 1999). Os pesquisadores da Samsung apresentaram um painel de 9 polegadas completamente colorido com 576x242 pixels (KIM *et. al.*, 1999).

Dispositivos mais simples do que os painéis planos tem sido mostrados. Uma possibilidade é utilizar nanotubos de carbono para produzir luz bombardeando com elétrons uma superfície revestida com fósforo. Este dispositivo denominado lâmpada jumbotron, foi desenvolvido por Saito e colaboradores e atualmente está disponível comercialmente (SAITO *et. al.*, 1998). O brilho é tipicamente duas vezes maior que nos dispositivos termoiônicos convencionais de luz podendo ser utilizados para painéis gigantes de publicidade com tempos de vida de 8000 horas (MURAKAMI *et. al.*, 2000).

### **3.2.5 Sensores de Gases**

No desenvolvimento de sensores de gases, algumas propriedades incomuns dos NTCs são utilizadas. Os sensores desenvolvidos utilizam diferentes mecanismos de análise da interação entre o analito e os NTCs, bem como diferentes métodos de obtenção.

Durante a construção de um sensor de gases, mudanças nas propriedades dos nanotubos, sendo um resultado da sua interação com o analito, são comumente induzidas. Mudanças na resistência da lâmina de nanotubos foram utilizadas para a detecção de dióxido de nitrogênio, amônia, hidrogênio e vapores inorgânicos em geral.

### 3.2.6 Armazenagem de Hidrogênio

Recentemente, foi relatada a utilização de nanotubos de carbono como meios de armazenagem do gás hidrogênio. Dillon *et al.* (1997) mediram pela primeira vez a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> na fuligem, contendo de 0,1 a 0,2 % em massa de NTCPs na temperatura de 133K e, por extrapolação, calcularam que os NTCPs purificados podem adsorver de 5 a 10% em massa de H<sub>2</sub>. Esses pesquisadores predisseram que os NTCPs com diâmetros entre 1,63 nm e 2 nm podem apresentar uma capacidade de adsorção de aproximadamente 6,5% em massa. Ye *et al.* (1999) mostraram que feixes cristalinos de NTCPs apresentam uma relação atômica H/C de 1 a temperatura de 80 K e a pressões maiores que 12MPa.

Mais recentemente, Chen *et al.* (1999) relataram uma capacidade de adsorção elevada de 20% e 14%, à pressão ambiente, em quantidades de miligramas de NTCPs dopados com Li e K, respectivamente. Os NTCPs dopados com K podem adsorver H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, mas resultam quimicamente instáveis, enquanto que os NTCPs dopados com Li são quimicamente estáveis em temperaturas elevadas (473-673K) para atingir uma adsorção e desorção máximas.

Lee *et al.* (2000) realizaram estudos experimentais de adsorção e armazenamento de H<sub>2</sub> em *bundles* de NTCPs e NTCPs mediante ciclos eletroquímicos de carga e descarga numa solução de KOH, e teoricamente mediante cálculos de simulação. Foram identificadas como sítios de adsorção dentro e fora das paredes dos nanotubos onde o hidrogênio é absorvido em forma de átomo H. A partir de espectroscopia Raman observaram que no espaço vazio dos nanotubos o hidrogênio existe na forma de moléculas H<sub>2</sub>, fato confirmado pelas simulações de dinâmica molecular. Nos NTCPs, a adsorção dos átomos de H é favorecida nas paredes externas dos tubos concêntricos, onde a capacidade de estocagem é independente do diâmetro. Os autores concluíram que os NTCPs são melhores meios de estocagem que os NTCPs.

### 3.3 Síntese

Como visto, os nanotubos de carbono são de grande potencial para aplicações tecnológicas, o que requeriria sua produção em grandes quantidades. Diferente dos fulerenos,  $C_{60}$ , que podem ser achados na poeira interestelar, os nanotubos de carbono não têm ocorrência natural, nem no espaço e nem na Terra. Entretanto, podem ser produzidos por vários métodos. A seguir, serão descritas brevemente as principais técnicas de síntese relatadas na literatura comparando seus resultados.

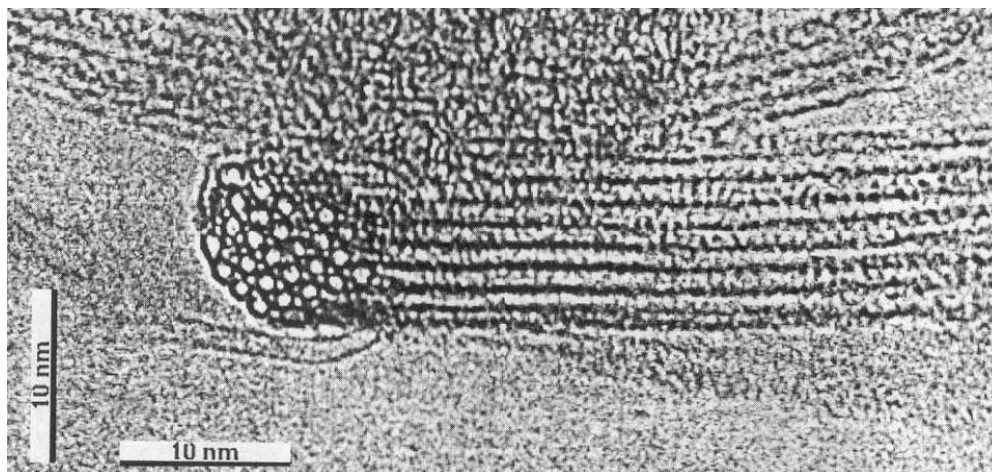
#### 3.3.1 Descarga por Arco Elétrico

É a técnica mais utilizada para produzir nanotubos, assim como fulerenos. O método baseia-se numa descarga de arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de hélio ou argônio (KRÄTSCHMER *et al.*, 1990), tal como acontece para produzir fulerenos. Em geral, a síntese pode ser realizada de duas formas:

i) por vaporização do grafite puro: neste caso podem ser formados dois tipos de produtos no reator: um depósito que cresce no extremo do cátodo e a fuligem que se condensa sobre as paredes do coletor. O depósito consiste de um núcleo duro de cor cinza e um caroço fibroso preto. Várias observações microscópicas têm mostrado que o caroço é composto por nanopartículas fundidas com NTCPMs, enquanto que o núcleo contém aproximadamente 1/3 de nanopartículas grafiticas poliédricas e 2/3 de NTCPMs (EBBSEN *et al.*, 1994). Os NTCPMs consistem de poucas dezenas de folhas grafiticas coaxialmente enroladas, separadas igualmente entre as camadas, com uma distância igual à aquela entre as camadas do grafite (aproximadamente 0.34 nm). O diâmetro mais interno varia entre 1 nm e 3 nm e o diâmetro externo entre 2 nm e 25 nm dependendo do número de camadas. Geralmente, o comprimento é da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Em sua grande maioria, os NTCPMs têm seus extremos fechados pela presença de pentágonos na rede hexagonal.

ii) vaporização simultânea de grafite com metais: fazendo um furo no centro do ânodo e preenchendo-o com uma mistura de um metal catalisador e pó de grafite, a estrutura microscópica e macroscópica dos produtos muda (EBBSEN *et al.*, 1994).

Em condições típicas de síntese, é formado um colar macio em volta do núcleo do depósito. Neste colar, encontram-se o carbono amorfo, nanopartículas metálicas esféricas, algumas folhas gráficas, e uma elevada densidade de NTCPSs. Os NTCPSs são compostos de uma única folha gráfica podendo estar isolados ou organizados em feixes de NTCPSs denominados *bundles* (Figura 3.1).



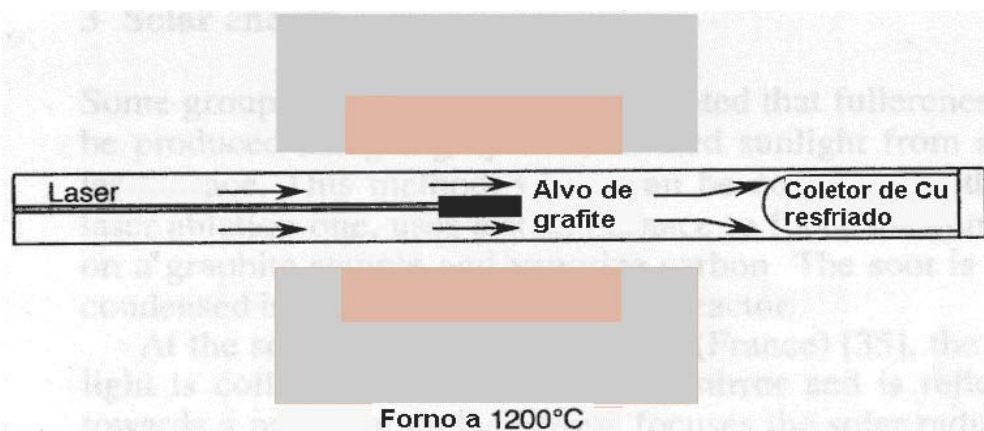
**Figura 3-1 - Imagem obtida por MET de alta resolução de um *bundle* de NTCPSs mostrando um empacotamento triangular dos tubos (JOURNET *et al.*, 1998).**

A quantidade e qualidade dos nanotubos dependem principalmente da mistura metal catalisador/carbono. Os resultados variam de um autor para outro já que as condições experimentais dependem de vários parâmetros como: concentração do metal (MASER *et al.*, 1996; KIANG *et al.*, 1995; AJAYAN *et al.*, 1993; LAMBERT *et al.*, 1995; KIANG *et al.*, 1994; BETHUNE *et al.*, 1993; SERAPHIN *et al.*, 1994; LAMBERT *et al.*, 1994; JOURNET *et al.*, 1997; LIN *et al.*, 1994; AJAYAN *et al.*, 1994; SAITO *et al.*, 1995; Loiseau *et al.*, 1996; KIANG *et al.*, 1996; SUBRAMONEY *et al.*, 1993), pressão do gás inerte, natureza do gás (ZHAO *et al.*, 1997), corrente, e geometria do sistema utilizado para a síntese.

### **3.3.2 Ablação por Laser**

Este método consiste em vaporizar grafite mediante radiação laser numa atmosfera de gás inerte. Historicamente, a ablação laser foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos em fase gasosa (KROTO *et al.*, 1985).

O carbono é vaporizado por um feixe laser focalizado e pulsado, sobre a superfície de um disco de grafite, num fluxo de hélio (ou argônio) de alta densidade (GUO *et al.*, 1995). O alvo de grafite é situado na região central de um tubo de quartzo, montado num forno com temperatura controlada (ver Figura 3.2).



**Figura 3-2 - Representação esquemática do equipamento de vaporização por laser utilizado na Rice University (Houston, Texas, USA).**

Quando o forno atinge 1200 °C, o laser faz uma varredura pela superfície do alvo para manter uma vaporização suave e uniforme, produzindo espécies carbonosas que são carregadas pelo fluxo do gás e depositadas sobre um coletor de cobre cônico e resfriado. Com fins de aprimorar o método, Thess *et al.* (1996) propuseram aplicar um segundo laser para uniformizar mais a vaporização do alvo. Como no caso do arco, podem ser obtidos dois tipos de produtos:

i) quando é utilizado somente grafite como alvo se obtém unicamente NTCPMs (GUO *et al.*, 1995). Estes nanotubos são formados de 4 a 24 camadas gráficas e com comprimentos até de 300nm. O rendimento e qualidade dependem da temperatura do forno. A 1200°C, os nanotubos estão livres de defeitos e fechados nos seus extremos. Se a temperatura é diminuída para 900°C, o número de defeitos aumenta, e quando a temperatura é menor que 200°C, não são produzidos nanotubos.

ii) quando é adicionada uma pequena quantidade de metais de transição, são produzidos os NTCPSs. Entretanto, a superfície do alvo fica enriquecida com metal, diminuindo o rendimento de NTCPSs. Para resolver este problema, Yudasaka *et al.* (1997) utilizaram dois alvos: um deles feito de pó de grafite e o outro, uma liga de metais de

transição. Estes alvos estão situados frente a frente e são irradiados simultaneamente como foi descrito acima. Os rendimentos de NTCPSs sempre aumentam com a temperatura, tendo diâmetros uniformes e organizando-se em feixes cristalinos com diâmetro de 5-20 *nm* e algumas centenas de  $\mu m$  de comprimento. Em geral, os feixes são constituídos de 100-500 NTCPSs.

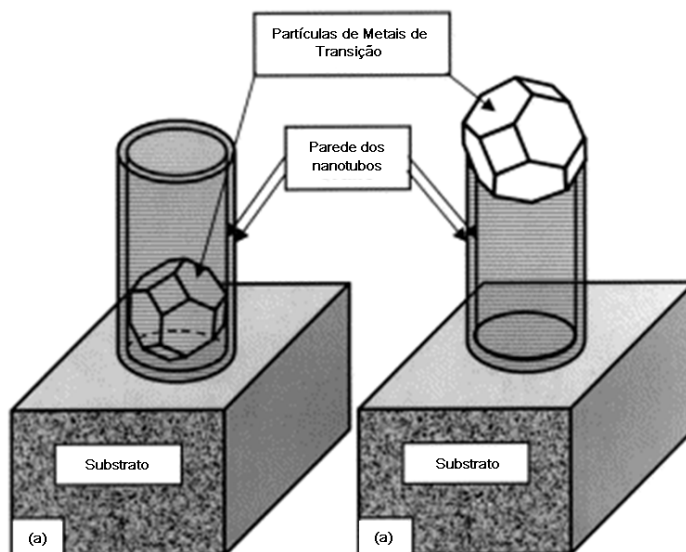
Um elevado rendimento de NTCPSs é obtido com Ni, Co e misturas de Ni ou Co (Co/Pt, Ni/Pt). Uma mistura de Co/Cu gera uma pequena quantidade de NTCPSs (GUO *et al.*, 1995). Os catalisadores com baixos rendimentos favorecem mais a formação de tubos individuais do que *bundles*. Os extremos de todos os NTCPSs aparecem fechados com hemisférios, livres de partículas catalisadoras e de camadas de carbono amorfo.

### **3.3.3 Deposição Química por Vapor (DPV)**

Desde a formação em quantidades macroscópicas de nanotubos de carbono no cátodo durante a vaporização do grafite como ânodo no arco elétrico, um dos desafios tem sido a síntese de nanotubos de carbono em grande escala. Além do refinamento da técnica de descarga elétrica, desenvolvimentos posteriores têm gerado diversas técnicas alternativas como a vaporização por laser, pirólise de gases hidrocarbonosos utilizando benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (ENDO *et al.*, 1995), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (IVANOV *et al.*, 1994), metano (CH<sub>4</sub>) (QIN *et al.*, 1997a; QIN *et al.*, 1997b), e outros (TERRONES *et al.*, 1997; LI *et al.*, 1997).

### **3.3.4 Deposição Química por Vapor Térmica Catalisada (DQVTC)**

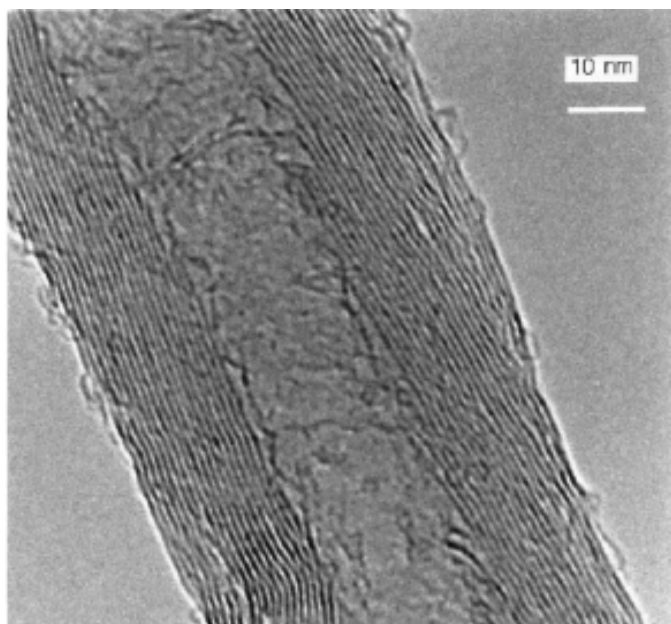
No crescimento DQVTC utilizando a pirólise de hidrocarbonetos é necessário um catalisador metálico de tamanho nanométrico, para a decomposição dos hidrocarbonetos gasosos e como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos (Figura 3.3). É de grande relevância o processo de formação do catalisador em tamanho nanométrico antes da pirólise do hidrocarboneto e o fenômeno de deformação do catalisador durante a reação. Entretanto, o mecanismo de crescimento dos nanotubos ainda não é claro. Atualmente existem diversas variantes do método de DQVTC. Pode-se mencionar as seguintes:



**Figura 3-3 - Dois principais modelos de crescimento de nanotubos de carbono: (a) Crescimento pela base e (b) crescimento pela ponta.**

A deposição química por vapor térmica catalisada (DQVTC) para obter nanotubos de carbono é o método mais barato, comparado com o método do arco e vaporização laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas (aproximadamente 1000°C), menor que na técnica de descarga elétrica (entre 3000°C e 20000°C, dependendo das condições de operação) e que na técnica de vaporização a laser (4000°C-5000°C). O método DQVTC permite obter nanotubos de carbono (NTCPSS e NTCPMs) verticalmente alinhados com diferentes diâmetros e comprimentos aproximadamente iguais, crescidos sobre um substrato em presença de um fluxo de gás hidrocarbonoso. Os nanotubos de carbono alinhados teriam diversas aplicações potenciais, por exemplo, como emissores de campo em painéis eletrônicos.

Os nanotubos de carbono de parede múltipla são sintetizados sobre substratos de silício, revestidos com ligas de metais de transição (Co, Ni) ou apenas com um filme de Co, agindo como catalisadores, com espessuras de 2-100nm, em presença de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (ou da mistura de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>) com um fluxo de 15-40 Ncm<sup>3</sup>/min durante 10-20 minutos (até 1 hora) na temperatura de 800-900°C, com ajuda de um forno comum (Figura 3.4) (LEE *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2000; YOON *et al.*, 2001).

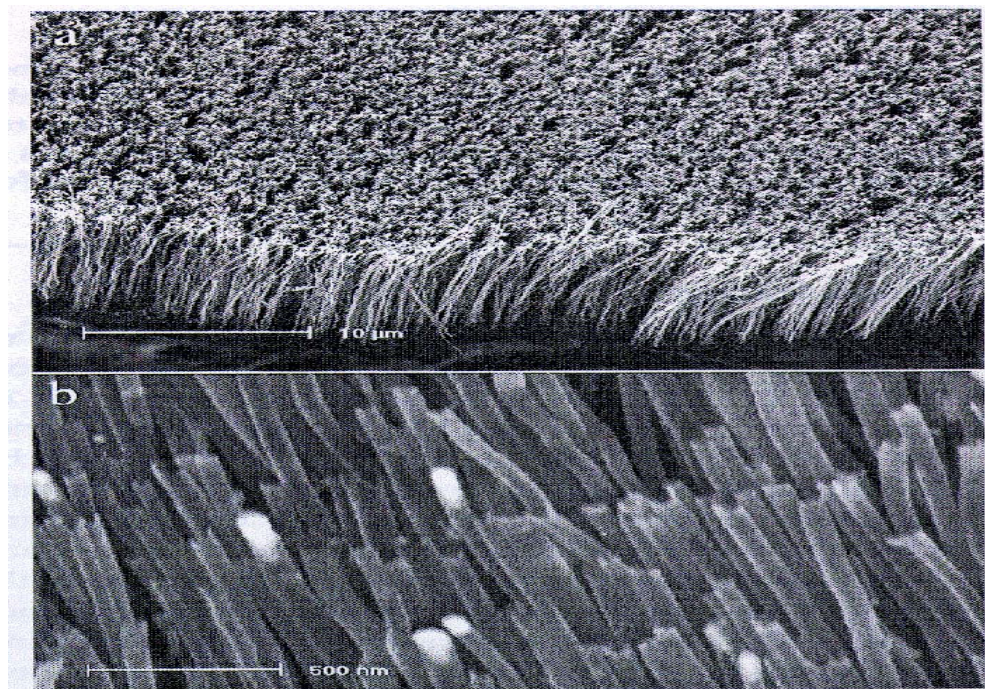


**Figura 3-4 - Nanotubo de carbono de parede múltipla sintetizado por DQVTC sobre um catalisador de Fe (Wal *et al.*, 2001).**

Os nanotubos resultam verticalmente alinhados sobre uma área grande do substrato (20x30mm) quando a densidade de domínios do metal atinge determinados valores. Para obter um alinhamento vertical dos nanotubos, é fundamental fazer um pré-tratamento da liga Co-Ni (na relação atômica 1:1,5) por imersão numa solução de HF durante 100-200 segundos e tratamento com o gás  $\text{NH}_3$  com uma taxa de fluxo de  $80 \text{ cm}^3/\text{min}$  durante 5-20 minutos em  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , produzindo assim domínios de nanopartículas sobre o substrato, antes da deposição dos nanotubos. A taxa de crescimento resultante é da ordem de  $30 \text{ }\mu\text{m/h}$  com diâmetros dos tubos da ordem de 200nm.

Em outros casos (CHENG *et al.*, 1998) são utilizadas placas de quartzo como substratos e como catalisador FePc (Pc: ftalocianina, composto orgânico) separados por uma distância de 10-20cm, em presença da mistura de Ar/ $\text{H}_2$  (na relação volumétrica v/v de 1/1, e uma vazão de  $60\text{-}70 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) na temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. Os nanotubos obtidos são constituídos por 2-3 camadas, com comprimentos aproximadamente iguais da ordem de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  e diâmetros da ordem de 20 nm (Figura 3.5). Uma variante neste caso consiste em revestir a placa de quartzo com um filme fino obtido a partir da imersão da placa em  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{SH}$  durante 30 minutos e secado num fluxo de nitrogênio. Os nanotubos são obtidos à temperatura de  $900^\circ\text{C}$  seguindo o procedimento mencionado anteriormente.





**Figura 3-5 - Imagem de MEV de NTCPMs obtidos mediante a técnica de DQVTC térmica sobre substratos de quartzo. a) Nanotubos alinhados com comprimentos uniformes e normais à superfície do substrato, b) Imagem MEV dos nanotubos após a remoção das partículas de Fe dos extremos dos tubos (Li *et al.*, 2000).**

Outra variante do método DQVTC utiliza catalisadores metálicos em forma de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ , ou a mistura de  $\text{NiO}/\text{CoO}$ ) e substratos de alumina, sílica ou magnésia de grande área superficial na forma de pó (CHENG *et al.*, 1998; BENITO *et al.*, 1998; LI *et al.*, 2004; TANG *et al.*, 2001; MAURON *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2003; AGO *et al.*, 2004; YAN *et al.*, 2002; HORNYAK *et al.*, 2002; CHOY *et al.*, 2003; AREPALLI *et al.*, *in press*; LIU *et al.*, 2004; LYU *et al.*, 2004; XU *et al.*, 2004), chamados óxidos suportes. Os óxidos dos catalisadores metálicos são dispersos na superfície dos óxidos suportes através de técnicas de impregnação (LYU *et al.*, 2004) ou através de formação de soluções sólidas entre os óxidos catalisadores e suportes (CHEN *et al.*, 1997), o que pode ser realizado, empregando-se técnicas sol-gel, de síntese por combustão ou co-precipitação. Durante as condições de síntese dos nanotubos ocorre a redução dos óxidos catalisadores formando partículas metálicas ou carbetos. Em alguns casos, emprega-se um tratamento de pré-redução em hidrogênio.

Na técnica de DQVTC por plasma de microonda (QIN *et al.*, 1998), são utilizados substratos de alumina revestidos com uma camada de partículas de Fe obtida a partir de uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As partículas de Fe são necessárias para a nucleação e posterior crescimento dos nanotubos, em temperaturas entre 850 e 900°C em presença de fluxos de 15 e

10 cm<sup>3</sup>/min de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> respectivamente, numa pressão total constante de 15 Torr. A potência do plasma de microonda é da ordem de 600W. Nestas condições são crescidos *bundles* de NTCPSs com diâmetros de 10-50nm e comprimentos típicos de 20µm distribuídos numa área de 25x50mm. Em outros casos (Tsai *et al.*, 1999) são utilizados substratos de silício poroso. Como catalisador é utilizado Pd nanocristalino obtido a partir da imersão do substrato numa solução aquosa de PdCl<sub>2</sub> durante 40 min. É aplicado um plasma de microonda de 1100W de potência em presença de fluxos de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> com taxas de 0,4 e 80 cm<sup>3</sup>/min respectivamente, numa pressão total constante de 30 Torr. Os nanotubos resultantes são alinhados com paredes múltiplas com diâmetros de 40-90nm e comprimentos 75-340nm, com nanopartículas de Pd nos seus extremos e cristais de Pd preenchendo os nanotubos. Em outras experiências (Zhang *et al.*, 2000) são utilizadas de óxido de ferro (de 1 µm de diâmetro médio) revestidas sobre o substrato de silício.

A técnica de DQVTC por filamento quente (GAN *et al.*, 2000) permite produzir NTCPMs em forma de Y, nos extremos dos bicos de molibdênio (Mo), utilizados para fornecer H<sub>2</sub>, durante a deposição de filmes de diamante. Esse gás é utilizado para formar bolhas de acetona necessária para manter uma relação atômica de 6-15% de carbono e 2-5% de oxigênio. A pressão total é mantida em 30-100 Torr e um fluxo de 250sccm. A temperatura do filamento quente é mantida em 2200-2400°C durante 100h. As observações de MET indicam a presença de NTCPMs com diâmetros internos de 4 a 10nm e diâmetros externos de 30 a 60nm, apresentando um formato de Y em sua grande maioria.

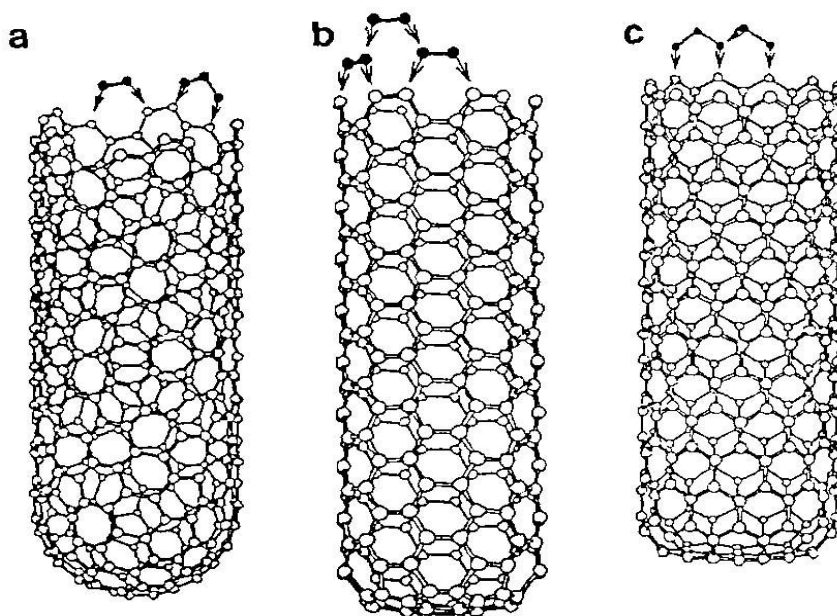
### ***3.4 Mecanismos de Crescimento***

O mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono é atualmente motivo de amplo debate. Já que as condições experimentais variam significativamente de um método para outro, vários mecanismos de crescimento têm sido relatados na literatura. No entanto, podem ser mencionadas duas linhas de pensamento. Uma supõe que o mecanismo de crescimento envolve um processo de absorção de dímeros de carbono, C<sub>2</sub>, através dos pentágonos presentes nos extremos dos tubos (GE *et al.*, 1994; ENDO *et al.*, 1992), sendo aplicado a processos de síntese de relativamente baixa temperatura (aproximadamente 1100°C). Outra linha assume que os tubos estão abertos durante o processo de crescimento e que nesse estado, os átomos são adicionados aos extremos (IIJIMA *et al.*, 1993; IIJIMA *et al.*, 1992;

SMALLEY *et al.*, 1992), sendo aplicada a processos de alta temperatura como no caso do arco elétrico.

No caso do método do arco elétrico, o crescimento dos nanotubos supostamente ocorreria pelos extremos abertos (IJIMA *et al.*, 1992; SMALLEY *et al.*, 1993), por exemplo, se um tubo tem quiralidade (Figura 3.6), é fácil observar que a absorção de um dímero  $C_2$  num sítio *dangling bond* da borda ativa resultará na formação de um hexágono adicional no extremo do tubo. Assim, a adição contínua de dímeros implicará no crescimento contínuo do tubo quiral. Se os átomos de carbono forem adicionados numa seqüência não apropriada, então a adição do dímero resultará na formação de um pentágono, e já que os pentágonos geram curvatura positiva, o extremo do tubo será curvado e finalmente fechado. O fechamento não acontece se é adicionado um trímero  $C_3$  na seqüência apropriada (Figura 3.6a).

No caso de uma borda *armchair*, a adição de um dímero  $C_2$  resulta na adição de um hexágono (Figura 3.6b). Adições múltiplas de  $C_2$  resultarão na adição contínua de hexágonos. Finalmente, para o caso da borda *zigzag*, o início do crescimento requer a adição de um trímero  $C_3$  (Figura 3.6c) o qual gera um sítio para o crescimento de um anel de hexágonos mediante a adição posterior de dímeros, exceto para o último hexágono que requer a adição de apenas um átomo de carbono para fechar o anel de hexágonos. Se, pelo contrário, é adicionado inicialmente um dímero na borda *zigzag*, então será formado um pentágono com o conseqüente fechamento do extremo do tubo por causa da curvatura produzida pelos pentágonos.



**Figura 3-6 - Mecanismo de crescimento proposto para tubos com extremo aberto, pela adição de dímeros  $C_2$  e trímeros  $C_3$ . (a) absorção de um dímero e de um trímero nos sítios ativos da borda de um tubo quiral, resulta na adição de um hexágono, (b) absorção de dímeros no extremo aberto de um tubo *armchair*, (c) absorção de um trímero  $C_3$  e posteriormente de um dímero  $C_2$ , no extremo aberto de um nanotubo *zigzag* (DRESSELHAUS *et al.*, 1996)**

No processo de síntese por arco, a temperatura de crescimento é da ordem de  $3400^{\circ}\text{C}$ , próxima do ponto de fusão do carbono. Nestas altas temperaturas, pode acontecer simultaneamente o crescimento do tubo e a grafitização dos depósitos, portanto, favorecendo o crescimento de tubos coaxiais.

Um fator inexplicável ainda no mecanismo de crescimento é a função do gás hélio. Faz-se necessária ainda uma explicação mais detalhada do mecanismo de crescimento especialmente considerando a função da temperatura, do gás utilizado, e dos campos elétricos aplicados. Entretanto, foi sugerido (SMALLEY *et al.*, 1993) que os extremos abertos dos nanotubos são estabilizados pelos campos elétricos que podem ser gerados próximos à superfície da vareta de grafite durante o arco. Devido à alta temperatura das partículas no arco ( $\sim 3400^{\circ}\text{C}$ ) muitas das espécies na fase gasosa podem estar carregadas eletricamente, produzindo uma blindagem de voltagem aos eletrodos. Assim, os eletrodos experimentam uma queda de energia potencial numa distância de  $\sim 1\mu\text{m}$  ou menos, causando campos elétricos fortes.

### 3.5 Caracterização de NTC

#### 3.5.1 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman ressonante é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar os nanotubos de carbono, em particular dos NTCPSs, pois pode revelar tanto sua estrutura vibracional quanto sua estrutura eletrônica via o efeito Raman ressonante (SAITO *et al.*, 1998). Esta técnica tem sido usada para estudar a distribuição dos diâmetros mostrando que as propriedades das amostras dependem da estrutura eletrônica dos NTCPSs (SUGANO *et al.*, 1998). Nesse sentido, o espalhamento Raman pode fornecer informação complementar às medições diretas dos diâmetros via MET e outras técnicas.

A maioria dos estudos Raman, sobre a distribuição dos diâmetros dos NTCPSs, estão baseados no comportamento do modo radial de respiro (MRR) (ALVAREZ *et al.*, 2000; TAKIZAWA *et al.*, 2000; KÜRTI *et al.*, 1999), já que sua frequência para um dado tubo é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Portanto, a distribuição dos diâmetros tem sido aproximadamente estimada a partir do perfil e posição da banda Raman do MRR.

Por outro lado, é bem conhecido que o efeito Raman ressonante é muito forte em NTCPSs devido às singularidades van Hove na densidade unidimensional de estados dos elétrons (DOS- *Electronic density of states*) (RAO *et al.*, 1997) e, portanto, os NTCPSs que manifestam o espalhamento Raman para um dado comprimento de onda, são aqueles que estão em ressonância com a luz incidente ou espalhada. Assim, a intensidade dos picos individuais que compõem a banda do MRR reflete as propriedades eletrônicas dos tubos da amostra. Entretanto, a distribuição dos diâmetros a partir da banda do MRR pode ser útil em alguns casos, mas não é conclusiva, requerendo, portanto, uma verificação por outros métodos, por exemplo o microscópio eletrônico de transmissão MET.

Existe outro procedimento para determinar a distribuição dos diâmetros a partir dos espectros Raman de NTCPSs que está associado ao comportamento ressonante dos modos tangenciais dos nanotubos metálicos. Foi mostrado (DILLON *et al.*, 1997; YE *et al.*, 1999) que os modos fônons especiais aparecem no espectro Raman quando o fóton incidente ou espalhado está em ressonância com a transição óptica mais baixa ( $E_{11}$ ) dos nanotubos metálicos, ou seja, com a transição entre as singularidades mais próximas nas bandas de valência e condução. Numa amostra de nanotubos, a distribuição gaussiana dos diâmetros

pode ser obtida a partir da região de energia do laser onde os modos metálicos são revelados no espectro Raman, já que  $E_{11}$  é inversamente proporcional ao diâmetro dos NTCPSs.

Considerando que a frequência dos MRRs ( $\omega_r$ ) é inversamente proporcional ao diâmetro ( $d$ ) de todos os NTCPSs com diferente simetria: *zigzag* ( $n,0$ ), *armchair* ( $n,n$ ), e quiral ( $n,m$ ) e que a seguinte relação é válida (BANDOW *et al.*, 1998):

$$\omega_r(\text{cm}^{-1}) = 223,75/d \text{ (nm)} \quad (3.1)$$

o perfil e a posição das bandas Raman associadas com os MRRs dos NTCPSs presentes nas amostras permitirão estimar a distribuição dos diâmetros. A relação (3.1) indica que os NTCPSs com diâmetros menores apresentarão MRRs com frequências maiores e inversamente, os NTCPSs com diâmetros maiores apresentarão MRRs com frequências menores.

Neste trabalho a análise por espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Altas Pressões, Instituto de Física, UFRGS, empregando um laser de He-Ne e uma radiação de excitação de 632,8 nm. Através desta técnica, espera-se obter informações sobre o tipo de nanotubo sintetizado, isto é, se foram obtidos nanotubos de paredes simples ou paredes múltiplas. Este não fornecerá informações sobre os demais materiais testados neste trabalho.

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nanotubos de carbono de parede múltipla são facilmente visualizáveis por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e é possível obter informações qualitativas quanto ao comprimento dos nanotubos, seu alinhamento e morfologia. Entretanto, para visualização de nanotubos de parede simples, a técnica de MEV é mais limitada, e é possível apenas observar os chamados *bundles*, mesmo com micrososcópios de alta resolução. A análise por microsonda EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) das amostras permite obter informações semi-quantitativas sobre os elementos contaminantes, como resíduos de catalisadores e dos óxidos suportes.

### **3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Esta técnica de microscopia permite a medição detalhada do diâmetro e número de paredes de amostras de nanotubos de carbono. É possível inclusive mensurar a distância interplanar nos NTCPMs, na ordem de 0,39 nm. A preparação das amostras de NTC é relativamente simples e rápida, sendo realizada colocando algumas gotas de uma dispersão do material sobre uma tela de cobre revestida com filmes de carbono (AREPALLI *et al.*).

Entretanto, a técnica de MET apresenta problemas relativos à amostragem, pois o volume da amostra observado é extremamente pequeno. Os dados relativos a diâmetros de nanotubos de carbono precisam ser obtidos a partir da média de dezenas ou centenas de nanotubos observados em diversos pontos da amostra.

### **3.5.4 Análise Termogravimétrica (ATD/ATG)**

A análise termogravimétrica permite obter informações qualitativas em relação a quantidade de carbono pirolítico e nanotubos de carbono presentes na amostra e informações quantitativas em relação ao quantidade de carbono total e óxidos metálicos presentes na amostra. Carbono pirolítico, NTCPM e NTCPS apresentam temperaturas de oxidação distintas e, utilizando-se uma taxa de aquecimento controlada, é possível detectar a presença destas formas de carbono na amostra.

### **3.5.5 Difração de Raios-X (DRX)**

A análise por difração de raios-x permite a análise dos catalisadores sintetizados. Através dela, podemos determinar as fases presentes e então verificar se o catalizador utilizado é adequado para a aplicação na síntese de nanotubos de carbono.

## ***3.6 Adsorção de Hidrogênio***

A adsorção de hidrogênio em materiais carbonáceos corresponde à quantidade de hidrogênio que permanece próxima à superfície do carbono sólido devido somente a forças

físicas – interações de van der Waals – que os átomos de carbono exercem sobre as moléculas de hidrogênio. Por esse motivo, o fenômeno é denominado fisorção. A quantidade de gás adsorvido é um excesso correspondente ao montante de gás que pode ser introduzido num determinado volume com relação à quantidade de gás que ocupa um volume equivalente na ausência de adsorventes na mesma temperatura e pressão. Em uma determinada temperatura, a quantidade de gás adsorvido é só uma função da pressão e é liberado (dessorvido) quando a pressão diminui: o fenômeno é reversível com a pressão. Assim, a adsorção mede a capacidade de armazenamento adicional de gás, comparado a um gás comprimido no mesmo volume e sob condições idênticas de temperatura e pressão. A adsorção é raramente expressa em átomo por átomo (átomo de hidrogênio por átomo de carbono), mas sim como a razão entre massas envolvidas (uma quantidade unitária de gás e uma quantidade unitária de adsorvente). As unidades correspondentes são: mol por grama ( $\text{mol.g}^{-1}$ ), grama por grama ( $\text{g.g}^{-1}$ ) ou, a mais utilizada, %peso (wt%).

Muitas publicações são voltadas para estudos teóricos e práticos de adsorção de gás em diferentes estruturas adsorventes. Dillon *et al.* (1997) mediram a adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono através do método de Desorção Programada por Temperatura (DPT) a fim de aumentar a quantidade de hidrogênio adsorvido neste material. Os resultados obtidos induziram desenvolvimentos promissores para armazenagem de hidrogênio.

Maddox *et al.* (1995) e Maddox *et al.* (1996) avaliaram a adsorção de gases em materiais com poros cilíndricos através da simulação Monte-Carlo. Deve ser reconhecido que as aproximações teóricas têm dado resultados mais coerentes que os resultados experimentais, cujos dados são relativamente esparsos e algumas vezes, contraditórios (DRESSELHAUS *et al.*, 1999; TIBBETTS *et al.*, 2000). Uma das principais explicações é a diferença nas características dos materiais como concebidos. Os nanotubos de carbono considerados na simulação molecular são tubos abertos, bem estruturados, sem carbono amorfo e impurezas, tendo diâmetros e geometrias nos feixes bem definidas. Nas investigações experimentais, ao contrário, devido a dificuldades de purificação, os nanotubos de carbono apresentam carbono amorfo e uma série de impurezas (normalmente resíduos catalíticos resultantes do processo de síntese). Além disso, os nanotubos em si não são abertos, ou são parcialmente abertos, e só estão disponíveis em pequenas quantidades, fazendo com que sejam utilizados aparelhos menos sensíveis e inevitavelmente menos precisos que os aparelhos convencionais.

Quanto à determinação experimental da adsorção, basicamente, três técnicas diferentes são aplicadas. O método volumétrico mede a queda de pressão devido à adsorção de



hidrogênio após aplicação de pressão de hidrogênio em uma amostra contida em um volume constante (FAN *et al.*, 1999; FRIEDLMEIER *et al.*, 1994). De forma similar, o aumento de pressão proveniente da desorção pode ser medida. Para uma boa precisão e para resultados confiáveis, esse método exige tipicamente amostras com massas de 500 mg ou mais. Além disso, vazamento ou instabilidade no aparato na temperatura de teste pode criar grandes erros experimentais. A vantagem dessa técnica é que ambas, adsorção e desorção, podem ser medidas e as condições usadas são similares às usadas em tanques de armazenamento.

O método gravimétrico mede a mudança de massa das espécies devido à adsorção ou desorção de hidrogênio. Em dispositivos especialmente desenvolvidos, pode-se obter uma grande precisão mesmo para massas de 10 mg (Strobel *et al.*, 1999; Benham *et al.*, 1989). Contudo, essa técnica é sensível a todos gases adsorvidos ou desorvidos, já que apenas se baseia em medidas de massa.

Espectroscopia de desorção térmica (EDT) mede apenas a desorção de hidrogênio em alto vácuo utilizando espectroscopia de massa. O método é seletivo e muito sensível permitindo o estudo de amostras com massas abaixo de 1 mg (DILLON *et al.*, 1997; Mommer *et al.*, 1998). A sensibilidade e sensibilidade podem ser melhoradas utilizando espécies dopadas com deutério (MOMMER *et al.*, 1998). Nesse caso não surge ruído de fundo causado pela presença de água ou outro adsorvente presente.

### **3.6.1 Adsorção em Nanotubos de Parede Simples**

Dillon *et al.* (1997) foram os primeiros a publicar dados experimentais sobre a adsorção de hidrogênio em nanotubos, medindo de forma precisa a desorção de hidrogênio em amostras de NCTPS não purificados, contendo adições de catalisador (cobalto) e carbono amorfo. O procedimento experimental, denominado de Desorção Programada por Temperatura (DPT), consiste em medir com um espectrômetro de massa o hidrogênio desorvido pela amostra de carbono durante o aquecimento. A amostra previamente aquecida sob vácuo é submetida a uma atmosfera de hidrogênio a temperatura ambiente com pressão de 300 Torr e após, é resfriada até 133K.

A câmara é evacuada ao mesmo tempo em que a amostra é resfriada até 90K previamente a DPT que, na verdade, consiste em plotar o sinal de massa de hidrogênio do espectrômetro em quanto a amostra é continuamente aquecida até temperaturas de 540K. Os

autores revelaram um pico de desorção próximo a 150K e um segundo pico de menor importância a 300K, quando as amostras foram aquecidas até 970K antes da exposição ao hidrogênio. A partir da quantidade de hidrogênio adsorvida nesse segundo pico e de um método de integração gráfica aplicada à micrografia de transmissão TEM da amostra, os autores obtiveram, a temperatura ambiente, uma densidade gravimétrica de armazenamento para NTCPS de 5% a 10% (sendo 2,5-5 vezes o empilhamento máximo de moléculas de hidrogênio nos nanotubos). Foi também otimizado o diâmetro dos nanotubos para uma adsorção máxima em 2 nm. Os pesquisadores concluíram que, para mesmos valores de massa e de volume, a capacidade de armazenamento de energia dos nanotubos de carbono poderia ser equivalente a um reservatório padrão de automóvel de gasolina.

Além disso, Lamari *et al.* (2000) estudaram a quantidade de hidrogênio armazenada em um tanque cheio de carvão ativado para diferentes condições termodinâmicas. A análise da dinâmica de troca térmica durante a operação de carga foi investigada pelo modelamento do transporte de massa e energia que acontecem no reservatório. Obtiveram uma elevação na temperatura máxima de cerca de 30K dentro do tanque quando a carga do gás sob pressão de 15 MPa é rápida. A eficiência, neste caso, era de aproximadamente 85% durante o procedimento de carga no reservatório. O modelo usado foi validado por medidas experimentais realizadas com diferentes adsorventes como carvão ativado.

Dillon *et al.* (1993) apresentaram uma técnica de oxidação para abrir nanotubos: aquecimento das amostras em vácuo até 970K e oxidação em água em uma faixa de temperaturas de 325-975K. Foi então medida a adsorção de hidrogênio nessas amostras tratadas pelo método DPT e constataram uma melhoria notável (até um fator de três no caso mais favorável) do pico habitual de desorção entre 250 e 300K. Esses autores atribuíram a melhoria da capacidade de armazenar hidrogênio à abertura do nanotubo de carbono. Levando em consideração que a fuligem de carbono utilizada, contendo apenas 0,05% de nanotubos de carbono, pode adsorver cerca de 0,005% em peso de nanotubos, os mesmos pesquisadores concluíram que o hidrogênio puro adsorvido é aproximadamente 10% em peso.

Ye *et al.* (1999) mediram a adsorção de hidrogênio em amostras de NTCPS purificadas. Com o objetivo de abrir a estrutura dos tubos, as amostras foram centrifugadas em uma solução de dimetil formaldeído até que o carbono permanecesse completamente suspenso no líquido. Os nanotubos foram retirados através de filtração a vácuo utilizando um filtro cerâmico. Micrografias de transmissão de elétrons de alta resolução desse material centrifugado mostraram a existência de feixes de diâmetros de 6 a 12nm, comparáveis ao

tamanho dos feixes de materiais não tratados mas com uma distribuição de tamanhos maiores.

Após 10 horas de desaeração a 220°C, a adsorção de hidrogênio foi medida por um método volumétrico utilizando um equipamento Sieverts' que mede variações na pressão devido à adsorção ou desorção. Lamentavelmente, as correções devido a efeitos térmicos resultantes da compressão/descompressão do gás e da adsorção/desorção não foram consideradas. Medidas foram realizadas à temperatura ambiente, a uma pressão de 160 bar e também a baixas temperaturas (80K), e pressões de 130; 70; 4,5 e 0,5 bar.

Os autores não apresentaram os seus resultados de adsorção explicitamente à temperatura ambiente, mas apenas se notou que esta temperatura de adsorção é proporcional à área superficial de 285 m<sup>2</sup> (determinada por BET). De um modo indireto, é informado que, em condições ambientes, a adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono é cerca de 18% superior à adsorção em carvão ativado. Ye *et. al.* apresentaram resultados de vários testes de adsorção a 80 K: o primeiro em uma amostra que apresentava um alto valor de adsorção, até 1 átomo/átomo a 60 bar; no segundo e nos testes subseqüentes, foram utilizadas altas pressões que eram reduzidas pela metade a cada análise. A explicação proposta é que o primeiro ciclo de adsorção/desorção reorganiza a estrutura tubular em uma rede triangular mais perfeita, que causa baixa adsorção, subseqüente a altas pressões. Observou-se que fazendo um pré-tratamento com ultra-som, ocorre a redução na energia coesiva dos feixes, levando ao aumento por um fator de dois da adsorção sob pressão de 60 bar. Resumidamente, os valores de adsorção de hidrogênio medido por Ye *et al.* (1999) a 80K são da ordem de 0,5 átomo/átomo em uma faixa de 40-80 bar. Comparando como a adsorção de carbono Saran (estrutura de carbono obtida a partir de pirólise controlada de cloreto de polivinilideno - PVDC), a adsorção a baixa temperatura no carbono é mais alta que nos nanotubos de carbono até 30 bar.

A pressões mais altas, a isoterma de adsorção dos nanotubos aumenta quase linearmente enquanto a isoterma do carbono Saran leva a saturação em pressões de aproximadamente 100 bar. Esse comportamento específico se deve provavelmente ao fato que, devido a sua diferença de estrutura, o acesso aos *sites* de adsorção é mais fácil para o carbono Saran do que para os nanotubos, como pode ser visto pela rápida saturação de carbono. Na temperatura ambiente, pode se supor que a situação é a mesma, mas a intersecção e saturação das isotermas se dão a pressões mais altas, porém numa faixa ainda não investigada até hoje. Na conclusão, os autores observaram que a habilidade dos NTCPS para adsorver e desorver hidrogênio sob uma faixa estreita de pressão pode ser usada nos sistemas

de armazenamento sem variações muito grandes na pressão.

Liu *et al.* (1999) determinaram a adsorção de hidrogênio em NTCPS tendo pureza de 50-60%, sintetizados através da técnica de descarga por arco de hidrogênio semicontínuo. As amostras foram tratadas com ácido clorídrico e aquecidas a vácuo a altas temperaturas, comparando a influência desses tratamentos de purificação. A técnica de medida de adsorção utilizada consiste em monitorar a mudança de pressão do hidrogênio em função do tempo em uma célula de volume constante, contendo nanotubos. Quando o equilíbrio é alcançado, o decréscimo total de pressão corresponde à quantidade de hidrogênio adsorvido. Os resultados foram, respectivamente, 2%; 2,5% e 4% em peso para amostra não tratada, parcialmente tratada e amostra completamente tratada. Os efeitos térmicos resultantes do preenchimento com hidrogênio do compartimento da amostra não foram levados em consideração. Um desses efeitos se deve à compressão do gás até a pressão de preenchimento do recipiente, entre 10-12 MPa. Um segundo se deve à adsorção do gás durante o preenchimento do compartimento. As duas contribuições, sendo exotérmicas, agem aumentando a temperatura do gás e, conseqüentemente, a pressão inicial, causando uma estimativa da quantidade de hidrogênio adsorvida errônea.

Como no caso do trabalho de Ye *et al.* (1999), citado anteriormente, na ausência de uma avaliação desse efeito e sobre a sua influência no valor da medida de adsorção, a capacidade de adsorção apresentada é parcialmente confiável.

Dillon *et al.* (1997) investigaram por espectroscopia de desorção térmica a capacidade de armazenamento de hidrogênio de feixes de NTCPS não purificados. A quantidade total de hidrogênio desorvido da amostra foi de 0,001% peso. Foi estimado que para NTCPS puros, poder-se-ia armazenar de 5-10% em peso a pressões menores do que 0,1 MPa próximo à temperatura ambiente, considerando que a quantidade de hidrogênio é devida a pequena fração de NTCPS presente na amostra.

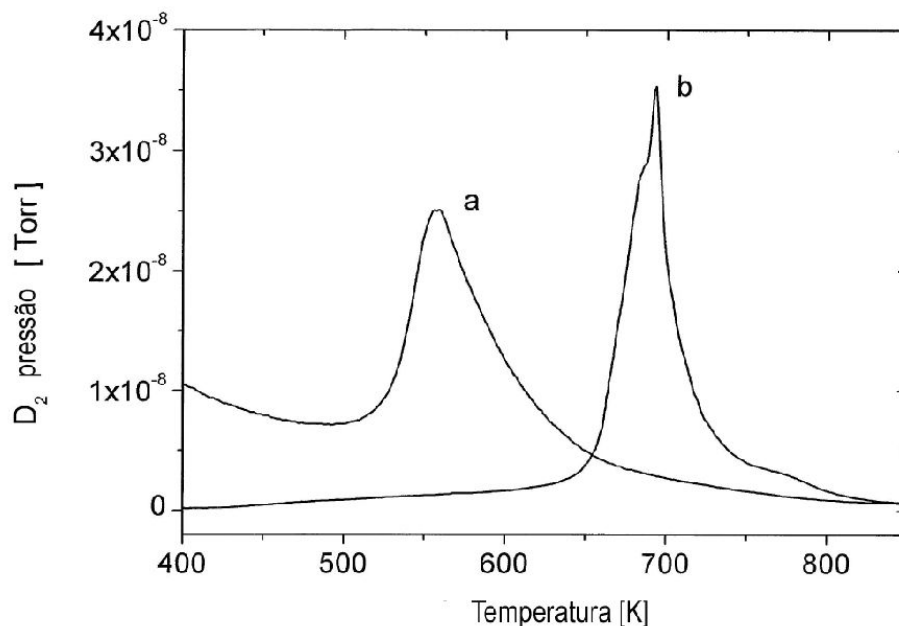
Resultados recentes mostraram rendimentos de cerca de 7% em peso para NTCPS purificados e tratados por um método especial de abertura de tubos (HEBEN *et al.*, 2000). Ye *et al.* (1999) reportaram uma capacidade de armazenamento de 8% em peso para nanotubos de parede simples purificados. Esse alto valor foi obtido a 80 K e para uma pressão de hidrogênio de 12 MPa. Antes da medida, uma parte do material foi submetida a ultra-som durante 10 h em dimetil formaldeído após uma desgaseificação a vácuo durante 10 h e a cerca de 500 K.

Liu *et al.* (1999) mostraram medidas volumétricas em NTCPS com diâmetros de cerca de 1,85 nm, uma capacidade de armazenamento reprodutível de 4,2% em peso a temperatura ambiente e 10 MPa de pressão de hidrogênio. Os NTCPS foram embebidos em ácido hidrocloreídrico e, depois, tratados termicamente em vácuo, tendo constatado que quase todo hidrogênio armazenado pode ser liberado sob pressão, a temperatura ambiente.

### 3.6.2 Aumento da adsorção de NTCPS por moagem

A moagem dos materiais carbonosos promove a ruptura mecânica dos corpos carbonosos. NTCPS foram moídos em atmosfera de Ar, rapidamente expostos ao ar para transferência do material para o equipamento de desorção com temperatura controlada e após evacuação foi exposto a 15 minutos em 0,08 MPa de atmosfera de  $D_2$ . As medidas seguintes até 1000 K não mostraram desorção de deutério dentro dos limites de erros experimentais. Contudo, após aquecimento em alto vácuo ( $10^{-4}$  Pa) e exposição à atmosfera de  $D_2$  de 0,08 MPa, a temperatura ambiente, a análise EDT subsequente mostrou desorção máxima a 558 K. Por microscopia eletrônica de transmissão, pode-se observar danos nos feixes ou mesmo feixes muito dobrados e curvados.

A quantidade de deutério desorvido corresponde à capacidade de armazenamento gravimétrico para hidrogênio abaixo de 0,1% em peso. A desorção máxima é reversível, isto é, após aquecimento e exposição a uma atmosfera de  $D_2$ , volta o sistema à temperatura ambiente. Para os primeiros ciclos, a temperatura máxima se deslocou para temperaturas mais baixas e após mais de cinco ciclos, a temperatura praticamente se estabilizou. A exposição da amostra de deutério ao ar resulta em uma adsorção máxima a temperaturas mais altas (Figura 3.7), contudo, a quantidade de deutério permanece praticamente a mesma. Esta estabilidade em ar a temperatura ambiente foi testada por 48 e 1000h sem apresentar nenhuma mudança significativa na quantidade de deutério máxima.



**Figura 3-7 - Taxa de desorção térmica de deutério em alto vácuo em função da temperatura para NTCPS moídos em moinho de bolas sob atmosfera de Ar durante 24h e exposto a atmosfera de  $D_2$  (0,08 MPa durante 15 min). A curva *a* representa a medida sem exposição da amostra a ar após inclusão de deutério e a curva *b* após exposição da amostra durante 1000h a ar (taxa de aquecimento de  $4,9 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). (HIRSCHER *et al.*, 2002)**

A reversibilidade dos ciclos de adsorção e desorção permitem o estudo da cinética da adsorção máxima aplicando diferentes taxas de aquecimento desde  $0,8$  até  $19,6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . A posição dos picos de adsorção muda para mais altas temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento (Figura 3.8). Esse deslocamento da temperatura máxima pode ser analisado considerando uma reação de desorção de primeira ordem. Essa reação é descrita por  $\ln(T_m^2/\beta) = E_D/RT_m$ , onde  $T$  representa a temperatura máxima,  $E_D$  a entalpia de ativação da desorção,  $\beta$  a taxa de aquecimento e  $R$  a constante universal dos gases (Vermesse *et al.*, 1992). A representação de Arrhenius fornece uma entalpia de  $E_D = (145 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$  (Figura 3.8).

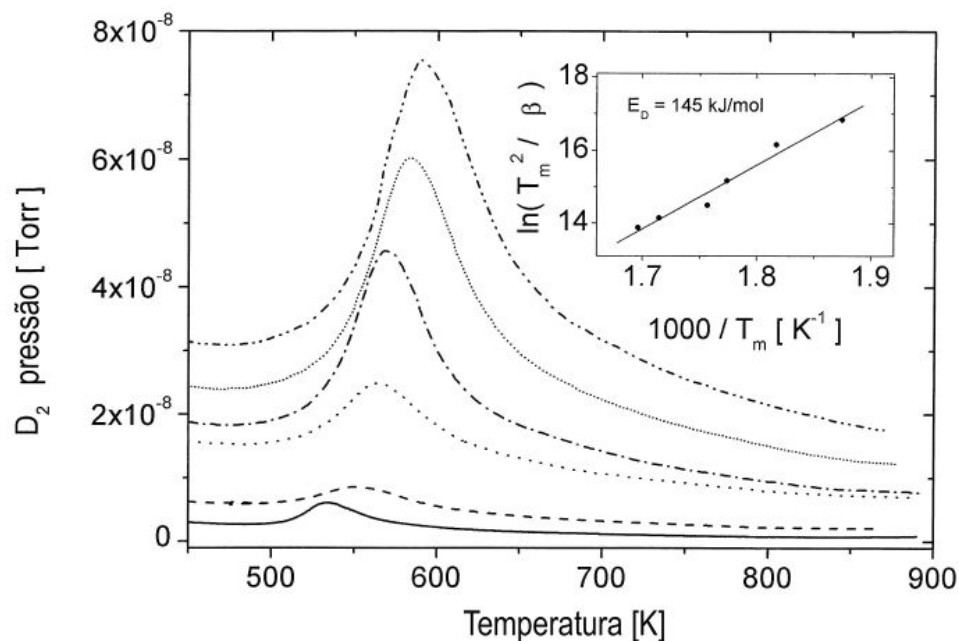


Figura 3-8 - Taxa de desorção térmica de deutério em alto vácuo, plotado contra temperatura para NTCPS moídos em atmosfera de Ar por 24h e exposto a atmosfera de  $D_2$  (0,08 MPa por 15 min). As diferentes curvas representam as diferentes taxas de aquecimento, 0,8 K min<sup>-1</sup> (curva mais baixa), 1,7, 4,9, 9,8, 14,7 e 19.6 K min<sup>-1</sup> (curva mais alta). (HIRSCHER *et al.*, 2002).

A fim de comparar os resultados, aplica-se o mesmo processo de carregamento ( $D_2$  0,08 MPa e aquecimento até 1000 K em alto vácuo com exposição sucessiva a  $D_2$ ) para NTCPS antes da moagem com bolas e NFC antes e depois da moagem. Contudo, dentro do erro experimental não foi observado um máximo e a quantidade total de deutério liberado foi cerca de 20 vezes menor.

### 3.6.3 Simulação de adsorção de hidrogênio em NTCPS

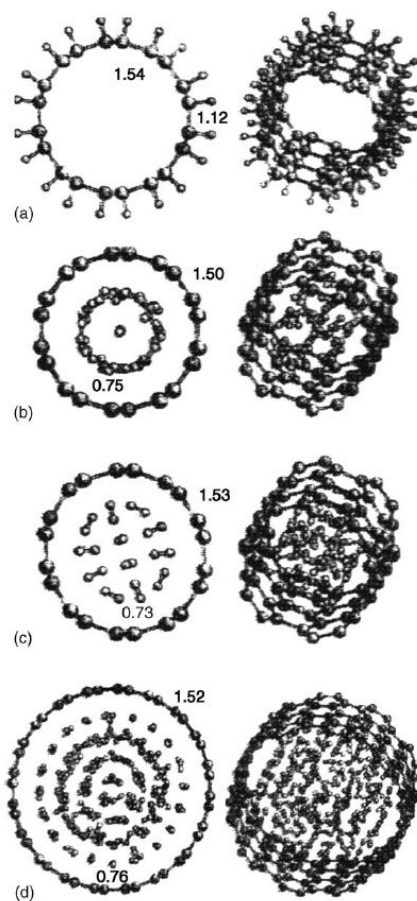
Muitas publicações são dedicadas a estudos teóricos da física da adsorção de gases em diferentes estruturas adsorventes. Gases nobres são largamente estudados principalmente devido à sua inércia, próximos a superfícies reativas, como planos grafíticos e paredes de nanotubos de carbono. Alguns desses trabalhos envolvem também modelos reais do comportamento dos gases em poros, descritos como *paredes duras* ou *interfaces atrativas*, comparando a adsorção física de gases em sólidos adsorventes com os obtidos por simulação numérica (VERMESSE *et al.*, 1992; KANEKO *et al.*, 1994; KANEKO *et al.*, 1997; GADD *et al.*, 1997).

A adsorção de gases diatômicos como hidrogênio e nitrogênio tem sido estudada em diferentes pressões e temperaturas com o objetivo de investigar os mecanismos físicos de adsorção em nanotubos de carbono (GADD *et al.*, 1997; TEIZER *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 1997). A concordância entre as simulações e os resultados experimentais indica que o potencial de interação dos nanotubos de carbono é descrito de forma adequada pelo potencial de superfícies planares de grafite (SIMONYAN *et al.*, 2001). Além disso, é provável que o domínio sobre parâmetros microscópicos, como o diâmetro dos nanotubos e seu comprimento vão permitir o controle de propriedades macroscópicas como a adsorção de gás. No caso da adsorção de hidrogênio, o armazenamento do gás em materiais de dimensões nanométricas parece ser uma opção viável.

Darkrim *et al.* (2000) mostraram em recentes simulações numéricas que os nanotubos de carbono, constituídos de poros nanométricos, são materiais apropriados para armazenamento do hidrogênio. As simulações numéricas *Monte-Carlo* são baseadas nos mecanismos de equilíbrio estatístico, correspondentes a avaliação termodinâmica da quantidade de gás adsorvido próximo à superfície do adsorvente. Para computar estes cálculos, foram necessários dados sobre as interações gás-adsorvente e gás-gás. As simulações numéricas de *Monte-Carlo* foram computadas no *Grand Canonical Ensemble* (RINZLER *et al.*, 1998; VACCARINI *et al.*, 1992; COLBERT *et al.*, 1994; LAUERHAAS *et al.*, 1997; CHEN *et al.*, 1997). As interações intermoleculares utilizadas na simulação são resultado do potencial de Lennard-Jones, como é descrito por Marx *et al.* (WESTLAKE *et al.*, 1983; RITTMAYER *et al.*, 1996).

Rinzler *et al.* (1998), Maddox *et al.* (1995) e Maddox *et al.* (1996) simularam a adsorção de moléculas gasosas em poros correspondentes a nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) (Figura 3.9). Vaccarini *et al.* (1999) apresentaram diferentes trabalhos de adsorção de hidrogênio e xenônio em nanotubos, ambos a temperatura ambiente e na temperatura de nitrogênio líquido.

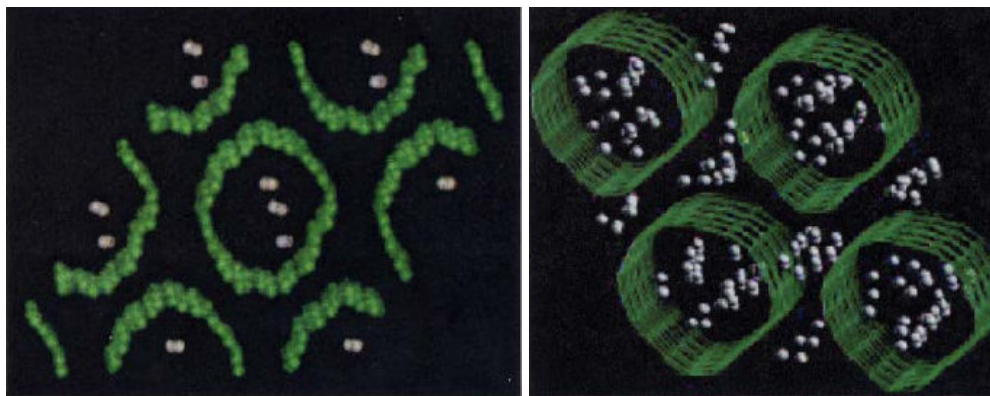




**Figura 3-9 - Representação da configuração do  $H_2$  no interior de NTCPS. (a) adsorção exterior com cobertura 1.0 (b) adsorção no interior com cobertura 1.0 (c) adsorção no interior com cobertura 1.2 (d) adsorção no interior com cobertura 2.4. (DAVID, 2005).**

Os exemplos que envolvem a adsorção de gases em escala nanométrica parecem convergir em um ponto: NTCPS apresentam uma pequena distribuição de tamanhos de poros e essa característica deve ser favorável a altos índices de adsorção de material.

Na temperatura ambiente, foi encontrado que o gás hidrogênio é adsorvido de forma eficiente em nanotubos de carbono. Utilizando a simulação de Monte-Carlo, a adsorção de hidrogênio foi computada a pressões moderadas e foi demonstrado que a quantidade de gás adsorvido nos nanotubos de carbono foi maior do que para gases armazenados sob compressão (Figura 3.10) (DARKRIM *et al.*, 2000a; DARKRIM *et al.*, 2000b; WANG *et al.*, 1999; CAILLOL *et al.*, 1987; REPZKA *et al.*, 1998). A adsorção máxima foi obtida para temperatura de 293 K com nanotubos de configuração hexagonal, distantes 0,7 nm entre si e com diâmetros de 1,2 nm.



**Figura 3-10 - Representação da simulação de adsorção de hidrogênio em nanotubos de parede simples a 300K. A deformação das paredes dos NTCPS e orientação do  $O_2$  são uma ilustração da dinâmica observada através da simulação (RINZLER *et al.*, 1998).**

As diferenças de valores de adsorção gasosa nas publicações podem ser atribuídas principalmente:

- Ao modelo de interação potencial usado para descrever a interação gás-sólido como nos trabalhos de Repzka *et al.* (1998) e Wang *et al.* (2000).
- Ao método de amostragem usado em simulações como as descritas por Lee *et al.* (2000);
- Às condições termodinâmicas dos gases (DARKRIM *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2000) (em particular, a adsorção é dependente da temperatura por causa das altas forças atrativas a 80K e aos grandes efeitos térmicos que surgem a temperatura ambiente devido à energia cinética que as moléculas de hidrogênio possuem a essa temperatura);
- Às configurações dos adsorventes (incluindo os valores de diâmetro do tubo, comprimento do tubo e inter-espacamento entre estes) que permitem ao hidrogênio gasoso movimentos em um grande volume de adsorção ou simplesmente que se conecte em um poro intersticial. Além disso, devido aos efeitos estéricos que podem ocorrer no interior dos poros, como nos nanomateriais, atribuídos ao arranjo de tubos no interior de um feixe de nanotubos, a adsorção do gás pode ser influenciada como descrito por Williams *et al.* (2000) e Gordon *et al.* (1999);
- Ao tipo de nanotubos de carbono, se parede simples ou múltipla, ou se abertos ou fechados (YIN *et al.*, 2000). Por exemplo, tubos abertos permitem a adsorção do gás tanto internamente como externamente ao tubo enquanto que tubos fechados não;

- À superfície reativa do material adsorvente, que depende da distância considerada entre tubos consecutivos, conhecida como distância inter-tubular (DILLON *et al.*, 2000) e (BANDOW *et al.*, 1998).

Então, considerando a simulação molecular, é visível que o controle microscópico dos parâmetros durante a síntese de nanotubos (diâmetro e comprimento do tubo) permitiria a ativação e otimização da estrutura do material, o que governaria o processo de adsorção do gás. Além disso, simulações de Monte-Carlo estimaram propriedades adsorventes de nanotubos de carbono a 77K, para dois arranjos de nanotubos de carbono (rede quadrada e hexagonal), constituídos por 16 tubos paralelos. Foi utilizado o potencial Lennard-Jones para descrever a interação gás-gás e gás-adsorvente. A simulação previu uma máxima adsorção de hidrogênio a 10 MPa, em nanotubos de carbono distantes 1,1 nm e de diâmetro de 2,2 nm (MANZI *et al.*, 1997).

Nessas condições termodinâmicas e geométricas do adsorvente, a densidade volumétrica atingida foi de  $60 \text{ kg.m}^{-3}$ . Esses valores de densidade volumétrica e gravimétrica são necessários para aplicações práticas e são maiores do que os similares exigidos por departamentos de energia internacionais, ficando em torno de 6,25% em peso e  $62 \text{ Kg.m}^{-3}$ , respectivamente. Além disso, Ye *et al.* (1999) obtiveram experimentalmente uma adsorção igual a 8,25 % em peso com nanotubos de carbono purificados e parcialmente abertos a 77 K até 10 MPa.

Para os diferentes arranjos dos adsorventes, a adsorção de gás obtida a 77 K é maior que aquela obtida em 293 K. Provavelmente, a baixa temperatura reforça o efeito das interações atrativas entre o gás-adsorvente.

Pode-se concluir que:

i) na temperatura ambiente, carbono nanométrico de estrutura aberta, colocado em posição hexagonal, apresenta taxas de adsorção de hidrogênio mais altas que outros materiais carbonáceos como carvão ativado;

ii) a eficiência de adsorção gasosa em NTCPS abertos depende do diâmetro do nanotubo e da distância entre os tubos e,

iii) a baixas temperaturas, altas taxas de adsorção são necessárias para que processos práticos se tornem viáveis.

### 3.7 *Adsorção em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas*

As propriedades de adsorção desse tipo de nanotubos têm sido recentemente estudadas. Zhu *et al.* (2000) obtiveram as suas amostras através de decomposição catalítica a 900°C de uma mistura de acetileno e hidrogênio, submetida a sucessivos tratamentos (após serem moídos com esferas a fim de romper os tubos maiores): i) ataque por ácido nítrico; ii) imersão em solução básica (NaOH) seguido de secagem, submetido a calcinação a 823 K; iii) aquecido por 2h em atmosfera de argônio a altas temperaturas, 800°C, e temperaturas muito altas, 1700°C.

O tratamento com ácido nítrico elimina as impurezas e contribui para a abertura de alguns tubos, mas aumenta consideravelmente o número de funcionalizações com oxigênio (descoberto por espectro de XPS) que torna menor o poder de adsorção dos nanotubos. NaOH é um excelente agente dispersante, evitando a aglomeração dos nanotubos e também aumentando a área superficial.

Considerando o tratamento a altas temperaturas, especialmente a 1700°C, a maioria dos grupos funcionais é removida (observado em espectroscopia infravermelho). A respectiva incidência desses tratamentos na capacidade de adsorção de hidrogênio a temperatura ambiente e a 100 atm é: 2,67% por amostra (tratamento i); 4,12% por amostra (tratamento ii); 2,5% e 5,08% para amostras aquecidas (tratamento iii). Deve ser observado que o autor não deu detalhes explícitos sobre o método de medida ou referências dando a descrição do processo, sendo difícil supor que tenham empregado um método baseado na medida de pressão em volume-constante. Tal técnica é comparável àquelas citadas acima. Uma consideração sobre a confiabilidade desses resultados deve ser feita mesmo se os efeitos térmicos forem pequenos.

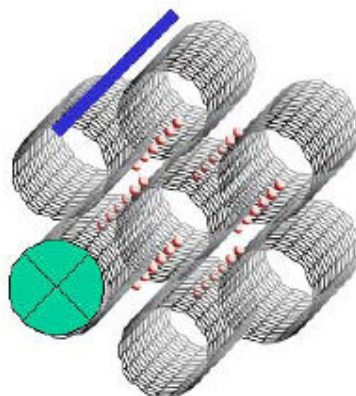
Zhu *et al.* (2000) explicam a adsorção de hidrogênio nas amostras de nanotubos de carbono como um processo concomitante de adsorção tanto por processos químicos como físicos, mas não mencionam qual é a exata proporção dos dois fenômenos, nem na descrição do mecanismo de adsorção nem nas quantidades medidas. Apenas explicam que o objetivo do tratamento de superfície é remover os contaminantes e também, formar microporos ou criar sulcos nos nanotubos investigados. Através dessas irregularidades de superfície e enquanto o hidrogênio adsorvido permanecer acima de uma determinada concentração, as moléculas de hidrogênio se difundem no interior das paredes dos nanotubos, tendo com conseqüência uma forte interação com elétrons deslocados no plano basal grafitico.

Wu *et al.* (2000) obtiveram nanotubos de carbono de paredes múltiplas a partir da decomposição catalítica do CO e CH<sub>4</sub> no catalisador Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observaram que ajustando a composição do catalisador, o tamanho dos nanotubos era controlável. Pelo processo de recozimento, a cristalinidade poderia ser aumentada. Concluíram que estes nanotubos eram capazes de incorporar certa quantidade de H<sub>2</sub> sob condições ambientes.

### 3.7.1 Adsorção em NTCPM dopados com metais alcalinos

Em 1999, Chen *et al.* (1999) publicaram dados sobre a capacidade de armazenamento de hidrogênio de nanotubos dopados com Li e K (Figura 3.11). Prepararam as amostras por decomposição catalítica de CH<sub>4</sub>. Após purificação, quase todas as partículas catalíticas foram removidas e o produto era NTCPM com uma faixa de diâmetros de 25-35nm. A dopagem com Li e K foi conduzida por reações de estado sólido entre os NTC e compostos, contendo Li ou K, como carbonatos ou nitratos. As razões Li/C e K/C foram de cerca de 1:15, medidos por espectroscopia fotoelétrica de raios-X.

A incorporação de hidrogênio foi medida através de análises termogravimétricas. As amostras eram inicialmente aquecidas *in situ* a 873 K em um fluxo de hidrogênio puro para remover água e impurezas adsorvidas. As amostras dopadas com Li foram resfriadas até 300K e aquecidas novamente até 873K. Os nanotubos dopados adsorveram respectivamente 20% em peso e 14% em peso de hidrogênio a 1 atm, nas temperaturas de 200 e 400°C para nanotubos dopados com lítio e a temperatura ambiente para nanotubos dopados com potássio. Alguns meses depois, Yang *et al.* (2000) reviram estes dados. Para tanto, prepararam os nanotubos dopados seguindo os mesmos procedimentos e também mediram a adsorção e desorção usando um analisador termogravimétrico. Concluíram que é necessária uma atenção especial à remoção de qualquer umidade condensada na medida da adsorção de hidrogênio. Umidade condensada aumenta drasticamente o ganho de peso nas medidas, provocando erros nos resultados. Então, no hidrogênio seco a adsorção é de 2,5% em peso para nanotubos dopados com lítio e 1,8% em peso, para nanotubos dopados com potássio, resultados confirmados por Pinkerton *et al.* (2000).



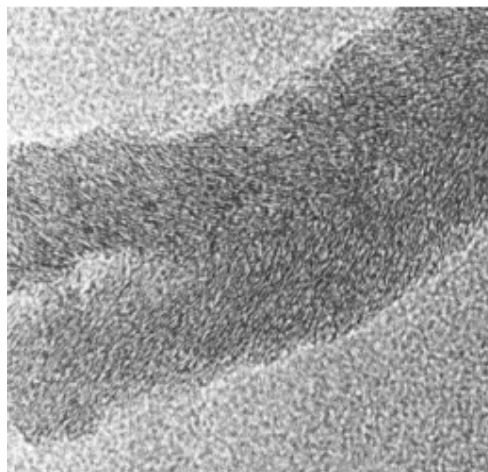
**Figura 3-11 - Ilustração da adsorção de gases nas paredes de nanotubos de carbono dopados (RINZLER *et al.*, 1998).**

### **3.8 Adsorção em nanofibras de carbono**

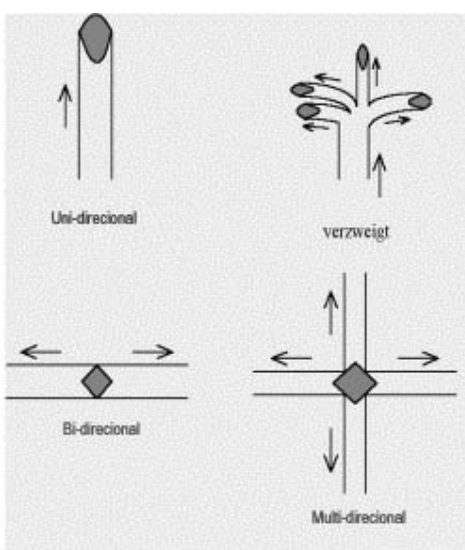
Nanotubos de parede simples e múltiplas não são as únicas estruturas que podem reter hidrogênio. Nanofibras de carbono (NFC) estudadas por Rodriguez *et al.* (1996) e Chambers *et al.* (1998) também exibem propriedades de adsorção de hidrogênio.

O termo nanofibra de carbono resume uma grande família de nanofilamentos de carbono. Estes podem ser diferenciados segundo o arranjo das lâminas de grafite ou pelas morfologias e modos de crescimento. A imagem de MET (Figura 3.12) mostra uma nanofibra de carbono do tipo *fishbone* com as camadas de grafite alinhadas em cerca de 30 graus com relação ao eixo da fibra. É difícil observar a orientação devido à baixa cristalinidade da nanofibra.

As nanofibras de carbono podem ser sintetizadas por: i) descarga a arco; ii) ablação a laser e iii) deposição química de vapor catalisada (DQVC). As nanofibras de carbono crescem, normalmente, pela deposição de carbono através de um gás rico neste elemento sobre uma partícula de catalisador. Dependendo do catalisador metálico, pode-se obter diferentes formas de crescimento (Figura 3.13) (RODRIGUEZ *et al.*, 1996). São encontrados crescimentos unidirecionais (crescimento de NFC com catalisador na ponta da fibra ou na base da fibra), crescimento multi-direcional (mais que duas NFC crescendo a partir de uma mesma partícula catalisadora) bem como crescimento ramificado (uma partícula grande de catalisador explode durante o crescimento da NFC, resultando no crescimento de um grande número de pequenas NFC).



**Figura 3-12 - Micrografia por microscopia eletrônica de transmissão de uma nanofibra de carbono do tipo *fishbone* com camadas de grafite formando ângulo de 30 graus com o eixo da fibra (RODRIGUEZ *et al.*, 1996).**



**Figura 3-13 - Mecanismos de crescimento de NFC (RODRIGUEZ *et al.*, 1996).**

As nanofibras de carbono são produzidas pela dissociação, sobre superfícies de certos metais, de gases contendo carbono. As NFC consistem em plaquetas muito pequenas de grafite com 3-50 nm de largura que são empilhadas em um arranjo perfeito. Os autores afirmam que esse material, exposto a 120 atm de hidrogênio a temperatura ambiente, pode adsorver e reter até 23 l (STP) de gás por grama de carbono – 65,55% em peso – um valor que está uma ordem de grandeza acima dos sistemas convencionais de armazenamento de hidrogênio. Mais tarde, o mesmo grupo confirmou o seu resultado explicando de forma mais

detalhada a intercalação de moléculas de hidrogênio entre as lâminas de grafite e as nanofibras (Rodriguez *et al.*, 1999). Infelizmente, até hoje, essa quantidade de hidrogênio adsorvida – capaz de resolver os problemas de armazenagem de hidrogênio – não foi confirmada, nem por testes experimentais nem por teóricos.

Browning *et al.* (2000) sintetizaram nanofibras de carbono a 600°C passando etileno através de uma série de catalisadores de Fe/Ni/Cu. Obtiveram um armazenamento de hidrogênio a temperatura ambiente, a pressão de 120 atm, de 4,18% em peso e 6,54% em peso com um pós-tratamento do material produzido.

Gupta *et al.* (2000) também mediram a capacidade de adsorção de hidrogênio de várias estruturas nanométricas de carbono: nanotubos, nanotubos dopados com Li e K e nanofibras de grafite. Concluíram que os melhores resultados foram obtidos para nanofibras de grafite: 10% peso a 120 atm e 27°C.

Com relação à possibilidade da adsorção de hidrogênio, a estrutura espacial das NFC possui vantagens devido à acessibilidade de todas as lâminas exteriores e difusão em trajetos curtos para o interior da nanoestrutura. Em 1998, Baker *et al.* (1998) reportaram adsorções de hidrogênio extremamente altas em NFC, ao aplicar uma pressão de 12 MPa a 300 K e monitoraram a diminuição da pressão utilizando métodos volumétricos. Contudo, esses autores não verificaram uma alta capacidade de armazenagem de hidrogênio.

Ahn *et al.* (1998) constataram em NFC, a pressão de 8 MPa a 77K e 18 MPa a 300 K, uma adsorção menor do que 0,01% em peso.

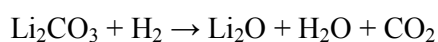
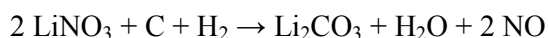
Strobel *et al.* (1999) mediram a adsorção de hidrogênio em diferentes materiais carbonáceos usando uma microbalança a 12,5 MPa e 296K e observaram um aumento no peso correspondente a uma adsorção de hidrogênio de 1,6% em peso. Fan *et al.* (1999) reportaram uma adsorção de hidrogênio de 10-13% em peso a 11 MPa e a temperatura ambiente após tratar as NFC com HCl fervente. Em uma publicação posterior (Cheng *al.*, 2000), o mesmo grupo reduziu o valor de capacidade de armazenagem de hidrogênio das NFC por um fator de dois (menor que 0,05 % em peso). Levando as NFC à pressão ambiente, utilizando deutério e fazendo medidas de desorção, foram obtidos valores de armazenagem menores que 0,02% em peso.

Em 1999, Chen *et al.* (1999) reportaram um armazenamento de hidrogênio bastante alto em NFC mesmo em grafite dopado por metais alcalinos. A medida utilizou uma técnica termogravimétrica que mediu a variação de peso nas amostras de carbono quando aquecidas



em um fluxo contínuo de hidrogênio. Contudo, os resultados obtidos foram contestados por Yang *et al.* (2000), que atribuiu a maior parte do aumento de peso à umidade, repetindo o experimento sob condições úmidas e secas de fluxo de hidrogênio.

No mesmo trabalho, Chen *et al.* (1999) realizaram uma dopagem com metais alcalinos, usando sais de nitratos e carbonatos de metais alcalinos. Foi mostrado que aquecendo a mistura de carbono nas NFC com LiNO e LiCO sob fluxo de hidrogênio resultava em formação de LiO<sub>2</sub> (FORCRAND *et al.*, 1908; HANDBUCH *et al.*, 1927), segundo as reações químicas:



### 3.9 Discussão dos Resultados da Revisão Bibliográfica

A Tabela 3.1 resume os resultados citados anteriormente. Através da análise dos dados vê-se que existe uma dispersão muito grande dos resultados de adsorção tanto para nanotubos de paredes simples, como em nanotubos de paredes múltiplas. Chen *et al.* (1999), por exemplo, obteve um resultado bastante alto (20% de adsorção de hidrogênio em peso) enquanto os demais autores atingiram no máximo 11% de adsorção.

**Tabela 3-1 - Resumo dos resultados citados. A primeira coluna indica as referências. A segunda coluna descreve o tipo do material adsorvente. A terceira coluna dá o valor da incorporação de hidrogênio expresso em peso %. As últimas duas colunas mostram as condições termodinâmicas: a temperatura é expressa em K e a pressão em MPa.**

Referências	Tipo de Adsorvente	Armazenamento de H <sub>2</sub> (peso %)	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
Darkrim <i>et al.</i> (2000)	NTCPS	11	80	10
Wang <i>et al.</i> (1999)	NTCPS	2	80	10
Yin <i>et al.</i> (2000)	NTCPS	6,5	300	16
Dillon <i>et al.</i> (1997)	NTCPS	5 –10	300	0,04
Ye <i>et al.</i> (1999)	NTCPS	8	80	8
Dillon <i>et al.</i> (1999)	NTCPS	10	300	0,04
Liu <i>et al.</i> (1999)	NTCPS	4	300	12
Zhu <i>et al.</i> (2000)	NTCPM	5	300	10

Wu <i>et al.</i> (2000)	NTCPM	0,25	300	0,1
Chen <i>et al.</i> (1999)	NTCPM dopado com Li	20	200 – 400	0,1
Yang <i>et al.</i> (2000)	NTCPM dopado com Li	2,5	200 – 400	0,1
Pinkerton <i>et al.</i> (2000)	NTCPM dopado com K	1.8	300	0,1
Chambers <i>et al.</i> (1998)	NFC	6,5	300	12
Browning <i>et al.</i> (2000)	NFC	6,5	300	12
Gupta <i>et al.</i> (2000)	NFC	10	300	12

Os resultados dados na Tabela 3.1 correspondem a uma faixa de pressões entre 0,04 e 12 MPa, uma prova de sua dispersão já que a pressão é um dos principais parâmetros de variação de uma isoterma de adsorção. Isso se deve, provavelmente, a relativa diferença na natureza e composições das amostras utilizadas, mas também, ao fato das medidas serem realizadas com uma pequena quantidade de material em aparatos muito sensíveis durante horas. Durante esse longo tempo de medição, as condições físicas e estabilidade devem ser mantidas para evitar desvios no dispositivo.

Finalmente, por causa de algumas seqüências de experimentos a altas temperaturas, em particular desorção de hidrogênio, as proporções exatas de fisorção e quimisorção devem ser bem separadas. Uma razão para o fato de os autores usarem a palavra incorporação. Então, a questão é: podem essas incorporações de hidrogênio serem aplicadas para o armazenamento dentro de um veículo? Especialmente, se for considerado o curto tempo necessário para adsorção e desorção de hidrogênio, como sugerido em Dillon *et al.* (1999). Além disso, é sabido que existe uma interrogação sobre a acessibilidade de nanotubos à moléculas de hidrogênio por dois principais motivos: (i) quando eles estão abertos, os seus diâmetros são da ordem do tamanho de moléculas e os seus comprimentos são três vezes maiores; (ii) o espaçamento entre os tubos em feixes tem a mesma alta razão comprimento/diâmetro.

É importante observar que diferentes fatores podem influenciar a adsorção de gás. Entre esses fatores, pode-se citar a área específica dos materiais, o método usado para abrir os tubos, a intercalação de heteroátomos a fim de aumentar a incorporação de gás e a purificação do adsorvente (BANDOW *et al.*, 1999; EKLUND *et al.*, 1998; LAGRANGE *et al.*, 1987) antes das medidas de adsorção. A adsorção de gás é dependente da área específica do material. No caso de nanotubos, alguns valores foram publicados: eles variam entre 200 até

800 m<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup>. Essa propriedade do material é mais ou menos importante dependendo do método de síntese do adsorvente aplicado. Normalmente, o método de arco elétrico, como o usado por Stepanek *et al.* (1998) e Darkrim *et al.* (1999) e ablação a laser (usado pela Universidade de Rice) pode levar a baixas áreas superficiais enquanto a técnica de CVD fornece maiores valores como descrito por Basca *et al.* (2000).

Além disso, existem diferentes métodos para abrir os tubos incluindo os mecânicos e químicos. Hiura *et al.* (1995) e Ajayan *et al.* (1993) usaram técnicas oxidativas para abrir as extremidades dos seus nanotubos enquanto Stepanek *et al.* (1998) usaram o método de corte por abrasão com disco de diamante. Finalmente, deve-se recordar que os métodos de intercalação são desenvolvidos com o objetivo de induzir a adsorção química do gás com o novo átomo como descrito por Orimo *et al.* (1998) e Lagrange *et al.* (1987).

É também importante lembrar que não parece existir diferença entre o fenômeno de adsorção de hidrogênio a temperatura ambiente ou a baixas temperaturas em NTCPs, NTCPM ou NFC. Contudo, o gás hidrogênio interage da mesma forma por forças de Van der Waals com os átomos de carbono que constituem o nanomaterial adsorvente. Claro que se deve levar em consideração que em altas temperaturas ou na presença de heteroátomos no adsorvente (devido a tratamentos químicos que ocorrem durante a síntese do material) a interação gás-adsorvente vai ser diferente das descritas acima.

Primeiramente, o tratamento da superfície do adsorvente (tratamentos a alta temperatura e vácuo) antes de qualquer investigação de adsorção são importantes para permitir a medição de altas adsorções gasosas. Além disso, esse trabalho bibliográfico nos permite concluir que as propriedades adsorventes dos gases são dependentes da temperatura e da pressão no caso de qualquer material adsorvente.

Com respeito à importância da capacidade de adsorção dos nanotubos para um armazenamento confiável, a densidade de volume dos nanotubos deve ser levada em consideração. A quantidade de hidrogênio armazenada é diretamente proporcional à adsorção expressa em peso % e conseqüentemente, à densidade de volume do adsorvente. Para nanotubos de carbono essa densidade de volume é de cerca de 20 Kg m<sup>-3</sup> enquanto que para os adsorventes carbonáceos convencionais é da ordem de 500-1000 Kg m<sup>-3</sup>. Nanotubos de carbono podem ser compactados em prensas uniaxiais sem a necessidade de ligantes. Devido à característica fibrosa dos nanotubos de carbono, nota-se que pode ser facilmente compactada. O material sólido obtido é mecanicamente estável, tem uma densidade de aproximadamente 800 Kg m<sup>-3</sup> e as suas propriedades de adsorção não são alteradas de forma

significativa. Este estudo mecânico pode ser realizado em nanotubos de carbono purificados. O próximo passo pode ser a medida de adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono purificados e abertos a fim de permitir a adsorção de gás tanto no interior como na parte externa do tubo.

Com relação ao armazenamento de hidrogênio a estrutura tem dois *sites* possíveis: (i) dentro do tubo e (ii) em posições intersticiais entre os tubos. No caso de longos NTCPS fechados com fulerenos na extremidade, o hidrogênio pode apenas acessar o interior do tubo através da formação hexagonal dos átomos de carbono na parede do tubo. Um tubo aberto sem a presença de fulereno na ponta permite um acesso mais fácil da molécula de hidrogênio ao interior do tubo.

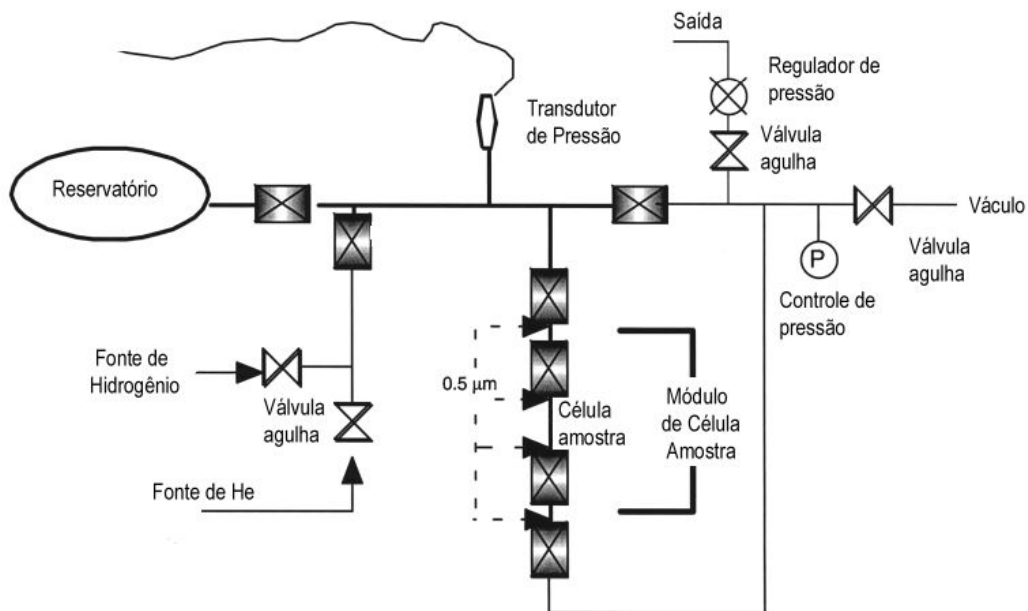
Tipicamente, os tubos são bastante longos e, além disso, uma boa difusividade do hidrogênio no interior do tubo pode ser necessária para fazer com que todo o tubo seja preenchido. Além disso, pode-se imaginar que defeitos estruturais no tubo ou uma curvatura afinada do tubo podem bloquear a difusão do hidrogênio. Conseqüentemente, cortar os tubos em partes pequenas pode ajudar a solucionar esses problemas. É necessária a difusão entre os tubos mais próximos para haver o acesso aos *sites* visto que os *sites* intersticiais são diretamente acessíveis pela extremidade do feixe. Para preencher todo o volume desses *sites* intersticiais, devido a sua grande extensão ao longo de todo feixe, é necessário uma boa difusividade de hidrogênio no interior do cilindro. Novamente, cortar o feixe em pequenas partes pode ajudar a melhorar o armazenamento e sua cinética. Isto pode ser explicado pela maior área disponível para acesso do gás. Como visto anteriormente, nanotubos de comprimentos menores permitem a adsorção de gás no seu interior.

### ***3.10 Aparatos para testes de adsorção de hidrogênio***

#### **3.10.1 Experimentos de adsorção a alta pressão**

A adsorção/desorção de hidrogênio pode ser determinada em altas pressões por um sistema de medidas como o apresentado na Figura 3.14. Esta unidade pode manter condições de alta pressão (acima de 69 bar) e consiste basicamente de um módulo com célula da amostra conectada a um reservatório de sorção com volume variável. Válvulas são usadas para selar a porção de alta pressão do aparato. A saída da célula da amostra é direcionada tanto para o

vácuo, para um pré-tratamento, como para um regulador de gases, para permitir o controle do fluxo através do sistema. A pressão é medida com um transdutor de pressão, conectado a um painel de controle. A precisão das medidas de pressão é 0,1% da escala cheia, ou seja, 1 psi.



**Figura 3-14 - Aparato de adsorção/desorção em altas pressões.**

A célula da amostra consiste de um tubo de aço inox selado de ~ 5 mL com gaxeta de 5 μm. Válvulas secundárias externas à célula da amostra são usadas para manter a pressão de trabalho, a fim de minimizar o vazamento através do centro da válvula antes dos experimentos de desorção. Os materiais para a célula da amostra, incluindo as válvulas e acessórios, foram escolhidos de tal forma que o espaço da amostra pudesse ser aquecido até 500°C usando um aquecedor externo para remoção dos gases ou ativação das amostras.

As massas das amostras iniciais, utilizadas nos experimentos de alta pressão, variam de 100-400 mg. Tipicamente, a mesma amostra é usada para uma série de experimentos a fim de elucidar os efeitos do pré-tratamento sem adicionar complicadores devido às inconsistências do material. Todos os gases utilizados são passados através de uma coluna de zeolita para remover a umidade. Os volumes do sistema são calibrados pela introdução de um volume conhecido no reservatório de adsorção. O fator de compressibilidade do hidrogênio pode ser confirmado através de experimentos de desorção para corrigir as pressões acima de

69 bar (Darkrim *et al.*, 1999).

### 3.10.2 Aparatos Volumétricos para medidas de adsorção de hidrogênio

O princípio do método de medida volumétrica é descrito em detalhes em Keller *et al.* (1999); Li *et al.* (1998); Yang *et al.* (2001) e Zheng *et al.* (2002). A Equação 3.3 é utilizada para quantificação dos valores de adsorção.

$$n.(P, T) = n(P_0, T) + n.(P_1, T, V_{rc}) + n.(P_2, T, V_{sc}) - n.(P, T, V_{rc}) - n.(P, T, V_{sc}) \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde  $P$  é a pressão quando a adsorção atinge o equilíbrio,  $P_1$  e  $P_2$  são, respectivamente, as pressões iniciais na célula de referência e na célula da amostra quando a válvula está aberta.  $V_{cr}$  e  $V_{sc}$  são, respectivamente, o volume da célula de referência e o volume residual da célula amostra. Pode ser aplicado o método passo a passo para medir a isoterma de adsorção.

A quantidade de gás adsorvido é somada após cada passo. Ainda,  $P_0$  é a pressão correspondente ao último equilíbrio de adsorção e  $T$  é a temperatura de adsorção. Também,  $n.(P, T)$  é a adsorção cumulativa na pressão  $P$ ,  $n(P_0, T)$  é a adsorção cumulativa na pressão de equilíbrio  $P_0$ .  $n.(P_1, T, V_{rc})$  e  $n.(P_2, T, V_{sc})$  são, respectivamente, a quantidade inicial de gás na célula de referência na pressão  $P_1$  e na célula da amostra à pressão  $P_2$ ,  $n.(P, T, V_{rc})$  e  $n.(P, T, V_{sc})$  são, respectivamente, a quantidade de gás na célula de referência e na célula da amostra na pressão de equilíbrio  $P$ .

Foram selecionados da literatura para descrição 3 aparatos volumétricos utilizados na determinação da adsorção de hidrogênio.

#### 3.10.2.1 Aparato 1

Um diagrama esquemático do aparato é mostrado na Figura 3.15. Um tubo para passagem de gás do aparato é feito de aço inox com diâmetro interno de 1,5 mm e diâmetro externo de 3,0 mm, podendo suportar até 30 MPa. Os volumes das células de referência e padrão são 50 e 25 ml, respectivamente. A célula da amostra e de referência são colocadas no interior de um termostato (precisão de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ). A pressão é medida automaticamente e os

dados adquiridos por um microcomputador. O transdutor tem precisão de 0,03% em uma faixa de pressões de 0-18 MPa. Um compartimento contendo carvão ativado é colocado na saída da fonte de gás para eliminar uma possível presença de água.

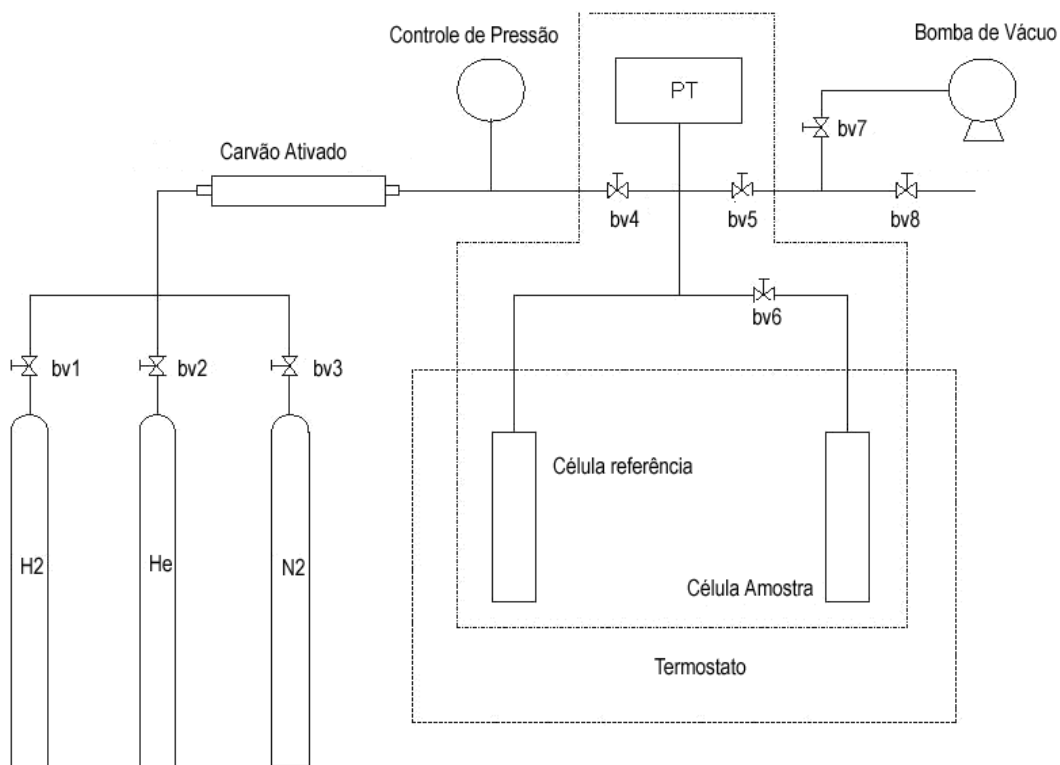


Figura 3-15 - Diagrama esquemático do aparato volumétrico.

### 3.10.2.2 Aparato 2

Os principais componentes do aparato utilizado são mostrados na Figura 3.16. A célula de referência funciona como um medidor da quantidade de gás. Os moles de gás contidos nesse reservatório podem ser determinados a partir do seu volume ( $V_r$ ), temperatura ( $T_r$ ), pressão ( $P_r$ ) e pelo fator de compressibilidade  $Z_r$ .

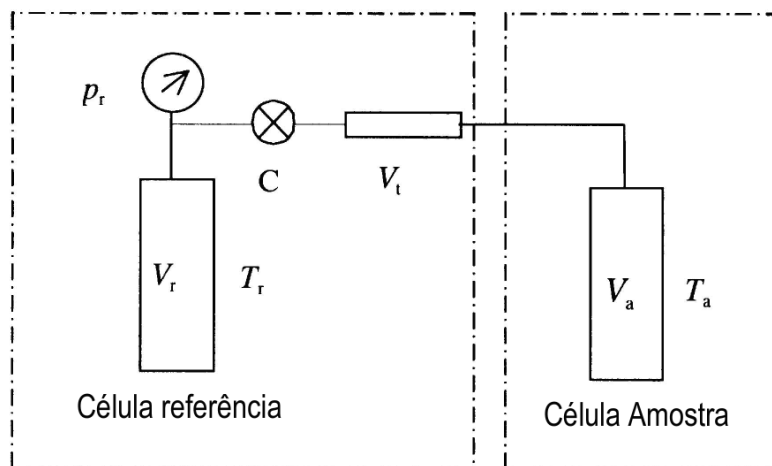


Figura 3-16 - Princípio de medida de adsorvente (ZHOU L., *et al.*, 2004).

A amostra do adsorvente é colocada na célula da amostra, que possui um termostato a fim de manter o material a uma temperatura específica. O valor  $V_r$  é determinado previamente e o volume do espaço interno da célula de adsorção é obtido por expansão de hélio, visto que a adsorção de hélio pode ser desconsiderada à temperatura ambiente e baixas pressões. Baseado nos valores de  $P_R$  antes e depois da abertura da válvula,  $C$ , a quantidade de gás adsorvida pode ser calculada. A precisão de  $T_r$ ,  $P_R$  e  $Z_r$  é de grande importância para a confiabilidade das medidas de adsorção já que os seus efeitos influenciam diretamente a quantidade de gás adsorvido.

A célula de referência é mantida em um termostato duplo a uma temperatura  $T_r$ , podendo variar  $\pm 0,05$  K. A pressão na célula de referência,  $P_R$ , é detectada por um transdutor de pressão. O desvio da linearidade para a saída do transdutor é menor que 0,05% para toda a faixa de 20 MPa. A célula de adsorção é mantida em um criostato a temperatura constante podendo variar  $\pm 0,1$  K. O fator de compressibilidade do hidrogênio é calculado pelo dado de volume molar (VAGAFTIK *et al.*, 1975).

### 3.10.2.3 Aparato 3

Um diagrama esquemático do aparato volumétrico é mostrado na Figura 3.17. O princípio de medida segue o método de Sieverts (Oguro *et al.*, 1987) bem como outros trabalhos (OGURO *et al.*, 1987; NOMURA *et al.*, 1990).



O volume do reservatório de pressão  $V_{res}$  e da célula amostra  $V_{cell}$  são 7,98 e 2-5 cm<sup>3</sup> respectivamente. As medidas de pressão e temperatura são obtidas em tempo real pelo uso de um computador, e uma placa de relé para operações de válvula pneumática. Vários dispositivos são usados no aparato para aumentar a precisão: i) transdutor de pressão (PT na Figura 4.19), calibrado com uma precisão de 0,015 % na leitura da faixa de pressão de  $0,1 < p(\text{MPa}) < 10$ ; ii) cerne do aparato (transdutor de pressão, reservatório de pressão e célula de amostra) contido em um termostato (TS) e mantida em  $35 \pm 0,2^\circ\text{C}$  (leitura instantânea da temperatura para eventual correção da pressão); iii) uso de válvulas de diafragma pneumático no lugar das válvulas solenóides (o traço de água contido no cilindro de hidrogênio afeta de forma significativa a medida de adsorção para carbono dopado com metais alcalinos (Yang *et al.*, 2000); iv) para minimizar vazamentos, o reservatório de pressão e a célula da amostra são conectados usando uma gaxeta metálica para selar a face. Filtros de gaxeta com 0,5 mm são usados na célula amostra e no transdutor de pressão para evitar a incorporação de partículas de carbono.

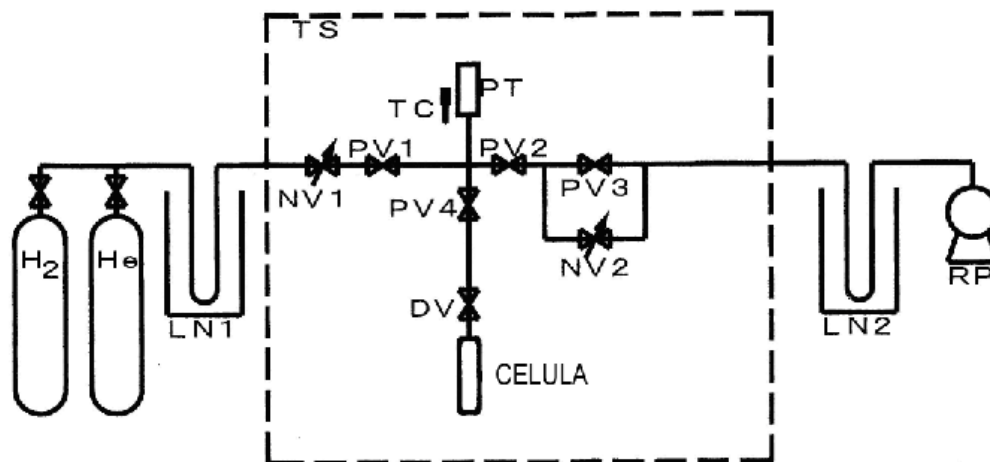


Figura 3-17 - Diagrama esquemático do aparato volumétrico. TS, termostato de ar; PT, transdutor de pressão; TC, termopar; PV1-4, válvulas pneumáticas; NV1-2, válvulas joelho; DV, válvula diafragma; CELL, célula amostra; LN1-2, armadilhas de nitrogênio; RP, bomba rotatória.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para realização desse trabalho seguiu o fluxograma da Figura 4.1.

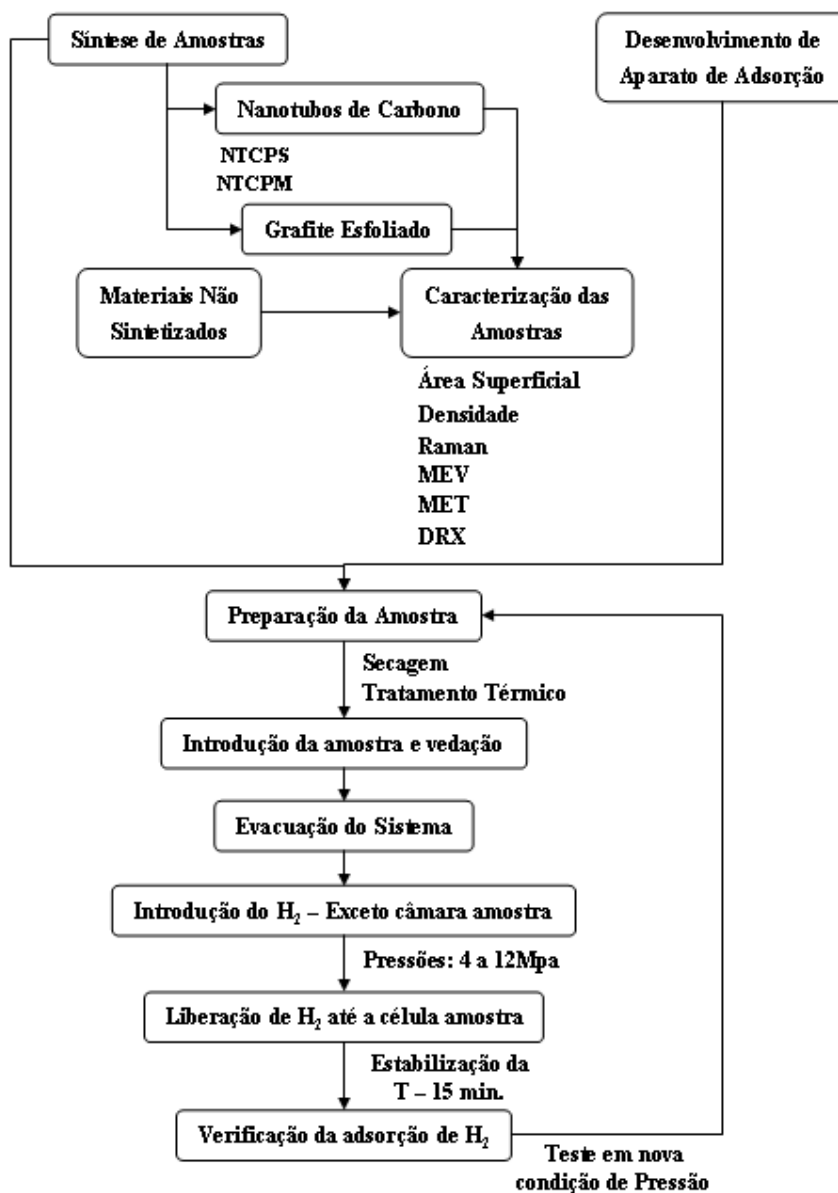


Figura 4-1 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização deste trabalho.

## 4.1 *Materiais: Síntese e Caracterização*

### 4.1.1 Síntese dos Catalisadores

Para a síntese dos nanotubos de paredes simples, foram utilizados catalisadores de Fe/Mo/MgO. Preparados pelo método da impregnação de acordo com Li (Li *et al.*, 2004). Foram usados 12,36g de magnésia comercial (Delaware) com área superficial de 106m<sup>2</sup>/g e tamanho médio de poros de 31 nm foi misturada com uma solução aquosa de 8,08g Fe(NO<sub>3</sub>).9H<sub>2</sub>O e 0,205g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O dissolvidos em 200ml de água. A mistura foi submetida a ultra-som durante 40 min e então a água foi evaporada a 110°C durante 24 horas. O pó resultante foi calcinado a 300°C durante 12 horas.

Para síntese de nanotubos de paredes múltiplas, foi utilizado como catalisador Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado pela técnica de síntese por combustão de solução (Patil *et al.*, 2002; Chick *et al.* 1990) empregando a glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) como agente complexante, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como precursor do óxido de cromo e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O como precursor do óxido de ferro. Nitrato de amônio foi empregado como extra-oxidante a fim de aumentar o volume de gases gerados na reação e por consequência promover o aumento na área superficial e uma redução no tamanho de cristalitos (LIMA *et al.*, 2004). A solução foi colocada em um vasilhame de inox e levada ao um forno pré-aquecido a 400°C onde ocorria a evaporação do solvente e a ignição da mistura. O pó produzido foi então submetido a um tratamento térmico a 900°C por duas horas com o objetivo de aumentar o grau de cristalização.

### 4.1.2 Nanotubos de carbono

A síntese dos nanotubos de carbono foi realizada em um reator tubular de mulita com 50 mm de diâmetro interno e 500 mm de comprimento. O forno é aquecido externamente por resistências elétricas. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam, respectivamente, um esquema ilustrativo e uma fotografia do aparato utilizado para a síntese de nanotubos empregado neste trabalho.

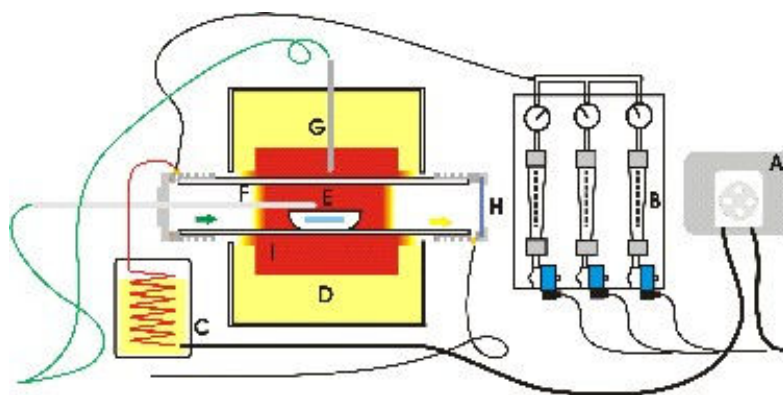


Figura 4-2 - Esquema do aparato utilizado na síntese de NTC: a) bomba peristáltica para injeção de precursores líquidos; b) rotômetros; c) evaporador dos precursores líquidos; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento dos nanotubos; f) termopar; g) tubo de mulita; h) visor de borosilicato.



Figura 4-3 - Reator de DQVC utilizado neste trabalho para a síntese de NTC.

Como fonte de carbono, foi empregado o gás natural veicular (GNV) cuja composição química típica é apresentada na Tabela 4.1. A síntese dos nanotubos ocorreu à pressão atmosférica. O catalisador foi colocado sobre um substrato de alumina e posicionado abaixo do termopar interno do forno (E, Figura 4.2).

**Tabela 4-1 - Composição do Gás Natural Veicular empregado (GNV) em % Molar (www.cdtm.com.br/artigostecnicos, 2007)**

Metano	CH <sub>4</sub>	87,59
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,13
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,36
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	1,18
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1,74

O aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até a temperatura de síntese em 30 min. Atingindo a temperatura de síntese, o gás natural era liberado. Encerrado o tempo de síntese, o gás natural era desligado e o fluxo do gás carregador (argônio) era elevado para 400L/h durante 2 minutos a fim de eliminar o gás natural rapidamente do forno. O resfriamento foi realizado sob o fluxo do gás carregador.

Após a etapa de síntese, parte da amostra de Fe/Mo/MgO foi submetida a análise por MEV e ATD/ATG. Outra porção da amostra sofreu um processo simples de purificação para remoção do suporte (MgO) e parte do catalisador metálico. Esta amostra purificada foi empregada nas análises de MET e espectroscopia Raman.

Após a síntese, o catalisador e a matéria carbonosa foram colocados em 30ml ácido clorídrico 36%, a temperatura ambiente durante 30 minutos sob agitação. Feito isso, o ácido foi neutralizado com uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e os nanotubos de carbono foram separados da solução aquosa por meio de filtração.

### 4.1.3 Caracterização

#### 4.1.3.1 Determinação das Fases por DRX

A determinação das fases cristalográficas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX) empregou um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K $\alpha$  a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 segundo, a fim de determinar as fases presentes nas amostras.

#### 4.1.3.2 Morfologia por Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (sputtering). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM – 5800).

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia e análise do tipo de nanotubo observado. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositados em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi o Jeol (modelo JEM – 2010).

#### 4.1.3.3 Área Superficial

A área superficial diferentes materiais foi determinada a partir de isotermas de adsorção (BRANAUER, EMMETT e TELLER, 1938). O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido ( $m^2$ ), a partir do volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada ( $g$ ), a fim de se obter a área superficial específica ( $m^2/g$ ) (WEBB e ORR, 1997).

#### 4.1.3.4 Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (após combustão) e dos pós sintetizados finais (após calcinação) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ao ar a uma vazão de  $10\text{ L}/\text{min}$ , usando alumina- $\alpha$  de alta pureza como material de referência.

#### 4.1.4 Grafite, negro-de-fumo, carvão ativado e magnésio metálico

Grafite convencional proveniente da empresa GRAFINE (Brasil) foi submetido a um tratamento químico com refluxo em uma mistura de 4:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  durante 16 horas. Esta etapa teve o objetivo de introduzir moléculas entre as lâminas de grafite. Após refluxo, o material foi lavado com água deionizada e seco em estufa e, então, colocado no interior de um forno do tipo mufla a  $1000^\circ\text{C}$  durante 10 segundos. Este processo tem como objetivo a evaporação dos grupos funcionais intruduzidos entre as lâminas de carbono, durante o processo de refluxo. Quando estes grupos funcionais são rapidamente aquecidos acima da sua temperatura de dissociação ( $1000^\circ\text{C}$ ), as lâminas de grafite rapidamente se expandem ao longo da direção normal. Este fenômeno é conhecido como esfoliação e o composto formado é conhecido como grafite esfoliado. Os demais materiais carbonosos como o negro de fumo fornecido pela empresa CABOT (Vulcan XC) e o carvão ativado (código 118-90), proveniente da empresa INDÚSTRIAS QUÍMICAS CARBOMAFRA S.A. (Brasil) não sofreram nenhuma espécie de pré-tratamento sendo aplicados diretamente no equipamento de adsorção de hidrogênio. O magnésio metálico também foi aplicado diretamente no equipamento de adsorção sem processo de preparação prévio.

Os materiais carbonosos grafite, negro de fumo, nanotubos de paredes simples e carvão ativado foram caracterizados quanto à densidade e área superficial. Os demais materiais foram caracterizados quanto à sua densidade. A determinação da densidade se deu pela técnica de picnometria, utilizando gás hélio em um picnômetro Nova 1000, marca Quantacrome. A área específica dos materiais utilizados foi medida através da técnica Brunquer-Emmett-Teller (BET), utilizando  $\text{N}_2$  como gás adsorvente em um equipamento AUTOSORB QUANTACHROME (modelo Nova 1200).

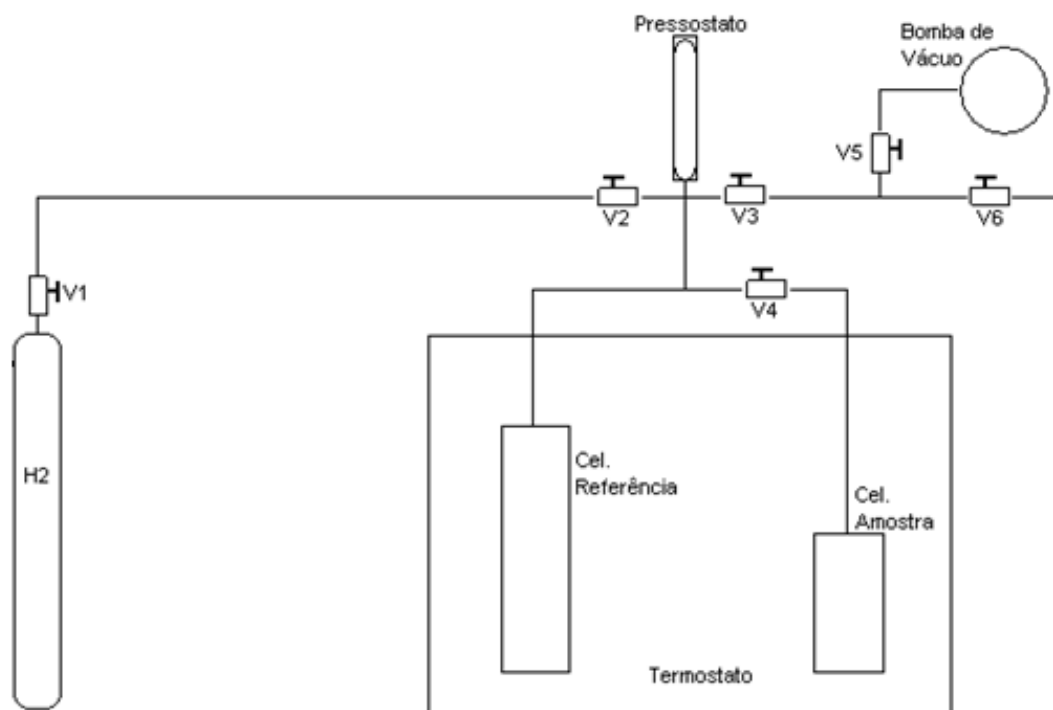
## 4.2 Método: Determinação da Adsorção Gasosa

### 4.2.1 Aparato de adsorção

Para a determinação das medidas de adsorção de hidrogênio, construiu-se um aparato tipo Sieverts' (Huang *et al.*, 2002), operado manualmente, apresentado esquematicamente na Figura 4.4. Este método mede a queda de pressão devido à adsorção de hidrogênio após

aplicação de pressão de hidrogênio em uma amostra contida em um volume constante, sendo descrito pela Equação 3.3 (ver item 3.9.2).

Este aparato permite testes em altas pressões. A vantagem dessa técnica é a medida da adsorção em condições similares às usadas em tanques de armazenamento. Devido ao seu “desenho”, o aparato pode testar apenas pequenas quantidades de material (cerca de 20 ml de capacidade máxima na câmara amostra).



**Figura 4-4 - Esquema do aparato montado neste trabalho para os testes de adsorção de H<sub>2</sub>.**

As válvulas utilizadas foram do tipo esfera, os cilindros de aço inox e conexões de latão a fim de facilitar a vedação das conexões (o latão permite uma deformação maior que a da conexão, sendo assim mais eficiente na vedação). A bomba de vácuo utilizada foi da marca Edwards, modelo E2M2. As medidas de pressão foram realizadas por um transdutor de pressão da marca ZÜRICH (modelo PSI-420) conectado ao sistema. A faixa de pressão entre de atuação do transdutor era entre 0 e 150 bar tendo uma precisão de sinal de 0,1%. Os dados foram armazenados via placa de aquisição de dados conectada a um microcomputador.

Todo o sistema para a medida de adsorção ficou protegido por uma caixa de aço (Figura 4.5) para maior segurança do operador durante os testes. As válvulas ficaram



protegidas por uma caixa montada sobre o *case* de aço (Figura 4.6) para proteção do operador e para diminuir a variação térmica do gás contido no sistema.

Para manutenção de uma temperatura constante durante os testes, os cilindros foram imersos em um recipiente contendo água e um termostato RESUM, modelo Therm 25/300-RH 9000 (Figura 4.7). Durante os ensaios, a temperatura foi mantida próxima a 30°C (pela utilização de termostato), sendo eventuais variações consideradas nos cálculos de adsorção, detectadas e armazenadas pelo sistema de controle e aquisição de dados através de medidas de temperatura realizadas por termopar MINIPA, modelo ET2082B com precisão de 0,8%.



**Figura 4-5 - Sistema para as medidas de adsorção: *case* de aço (contendo os cilindros de armazenamento de hidrogênio) e a caixa (superior) contendo as válvulas de controle.**

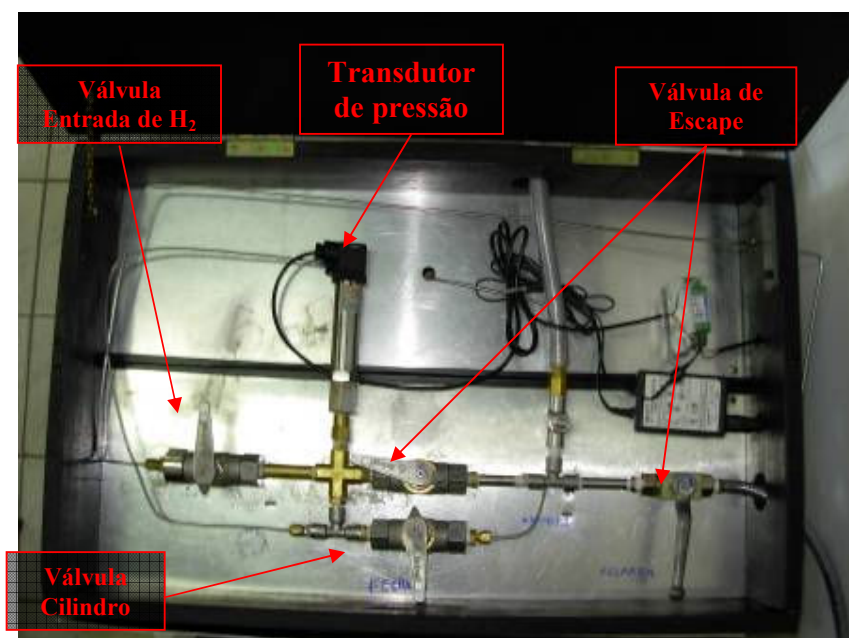


Figura 4-6 - Sistema para as medidas de adsorção: válvulas de controle do sistema de adsorção. Válvula de entrada – onde se introduz H<sub>2</sub>. Válvula cilindro – controla a liberação de gás para o cilindro amostra. Válvula de escape – controle para a eliminação do gás após o ensaio.

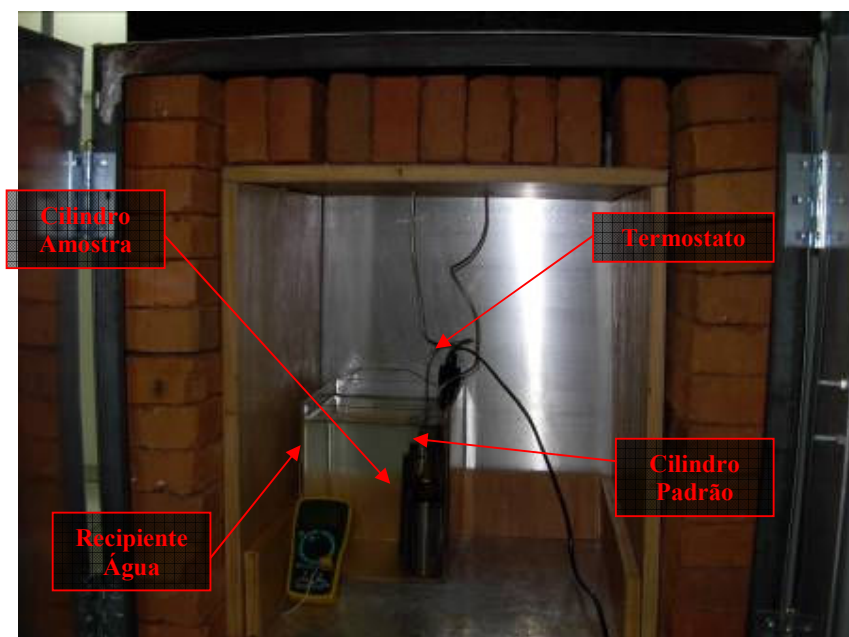


Figura 4-7 - Sistema para as medidas de adsorção: célula padrão – contendo H<sub>2</sub> em alta pressão; célula amostra, contendo a amostra a ser ensaiada. Recipiente de água, acessória para controle de temperatura e detecção de vazamento, e termostato.

#### 4.2.2 Testes de Adsorção

A Figura 4.8 apresenta o fluxograma seguido na realização dos testes de adsorção. O volume calculado do aparato (célula amostra, célula referência e também do circuito) foi de 61,3577 ml. O volume máximo suportado pelo cilindro foi de 20 ml. A massa típica utilizada em cada ensaio foi de aproximadamente 100-300 mg. Essa quantidade de material foi limitada pelo volume ocupado pela amostra no interior do cilindro-amostra.

Antes dos testes, as amostras eram secas em estufa (100°C) por 4 horas e introduzidas na célula-amostra que, então, era vedada. O ar contido dentro do sistema foi evacuado utilizando uma bomba de vácuo durante um período de 10 minutos. Após, o sistema foi vedado novamente e acionou-se o H<sub>2</sub> (o gás preenchia todo o sistema exceto a célula contendo a amostra). Após, a pressão de H<sub>2</sub> desejada foi introduzida no cilindro padrão e aguardou-se a estabilização da temperatura (devido à expansão do gás, ocorria uma pequena variação da temperatura do sistema). Em seguida, permitiu-se que o gás se expandisse até a célula amostra.

A queda de pressão observada se deve à expansão do gás em um volume maior e também pela adsorção de gás pela amostra. Após a estabilização da pressão, aguardavam-se em torno de 15 minutos para garantir que o equilíbrio térmico havia sido atingido. Sendo o volume do cilindro-amostra e o volume ocupado pela amostra conhecidos (volume do cilindro foi determinado pela medição direta de seu volume e o volume ocupado pela amostra era calculado aplicando a sua densidade à massa de material adicionado), pode-se calcular a queda de pressão esperada. A diferença entre a pressão observada e a esperada permitia o cálculo da quantidade de hidrogênio adsorvido visto que não havia perdas por vazamento.

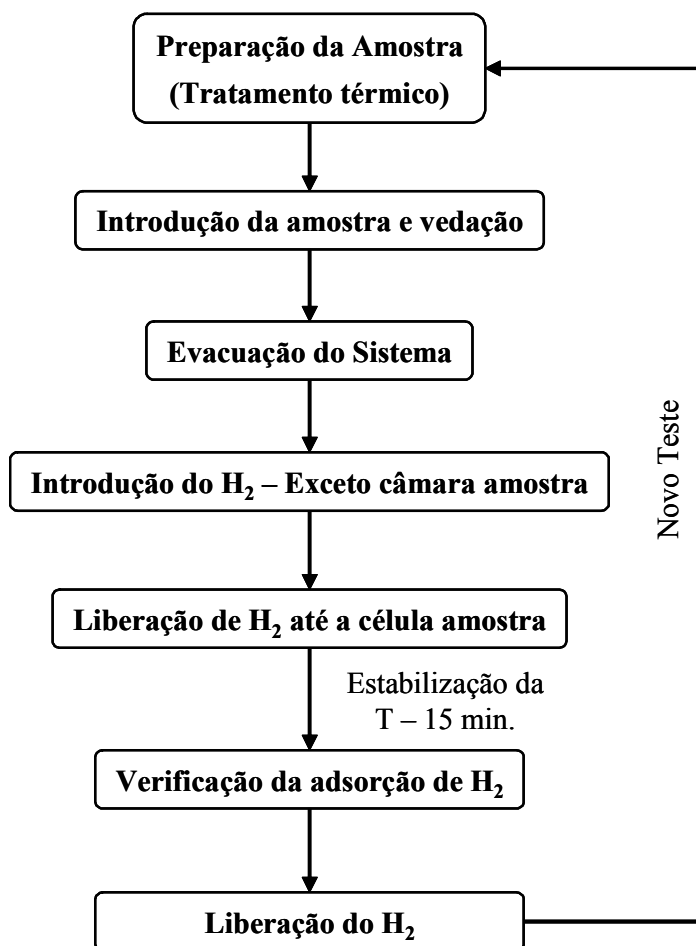


Figura 4-8 - Fluxograma do processo para teste de adsorção.

Cada ciclo de adsorção foi repetido variando-se a pressão de hidrogênio de 4MPa até 12MPa, com incrementos de 2MPa por ciclo. Após cada ciclo, a amostra tratada termicamente para desorção total do hidrogênio. Isso fez com que cada valor de armazenamento fosse obtido de forma independente dos passos anteriores. Para o cálculo de adsorção, utilizou a Equação 5.1 (dos gases perfeitos):

$$PV = nRT$$

(Equação 4.1)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção e Caracterização de Nanotubos de Carbono

#### 5.1.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (NTCPS)

A Figura 5.1 apresenta o espectro de difração do catalisador de Fe/Mo/MgO após a calcinação a 300°C durante 12 horas. A fase predominante é o periclásio (MgO). O fato de o ferro e o molibdênio formarem um composto ( $\text{FeMoO}_3$ ) é um indicativo de que ocorreu uma mistura homogênea entre estes dois metais. Nota-se que o Fe permaneceu nos estados de oxidação II e III e o molibdênio no estado de oxidação III. A análise de área superficial BET indicou  $105 \text{ m}^2/\text{g}$  e um tamanho de poros médio de 31 nm.

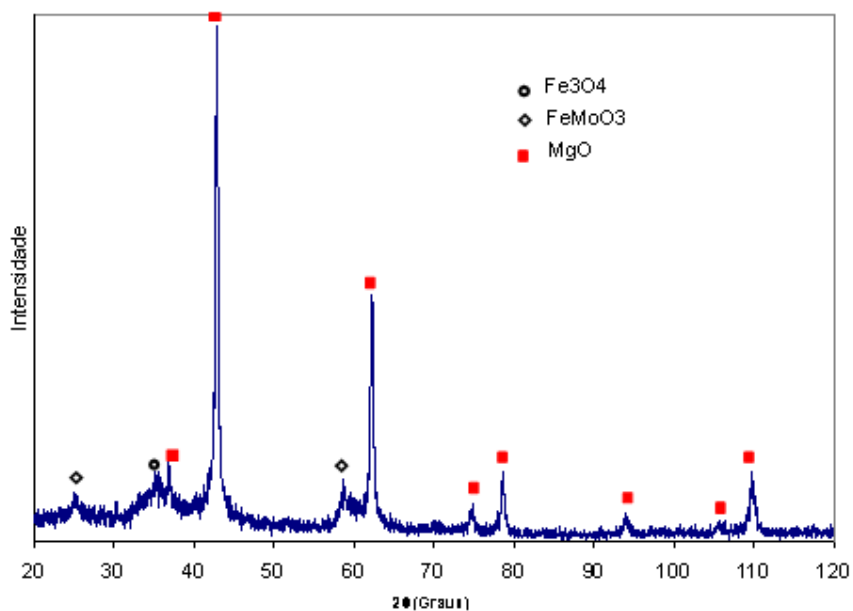
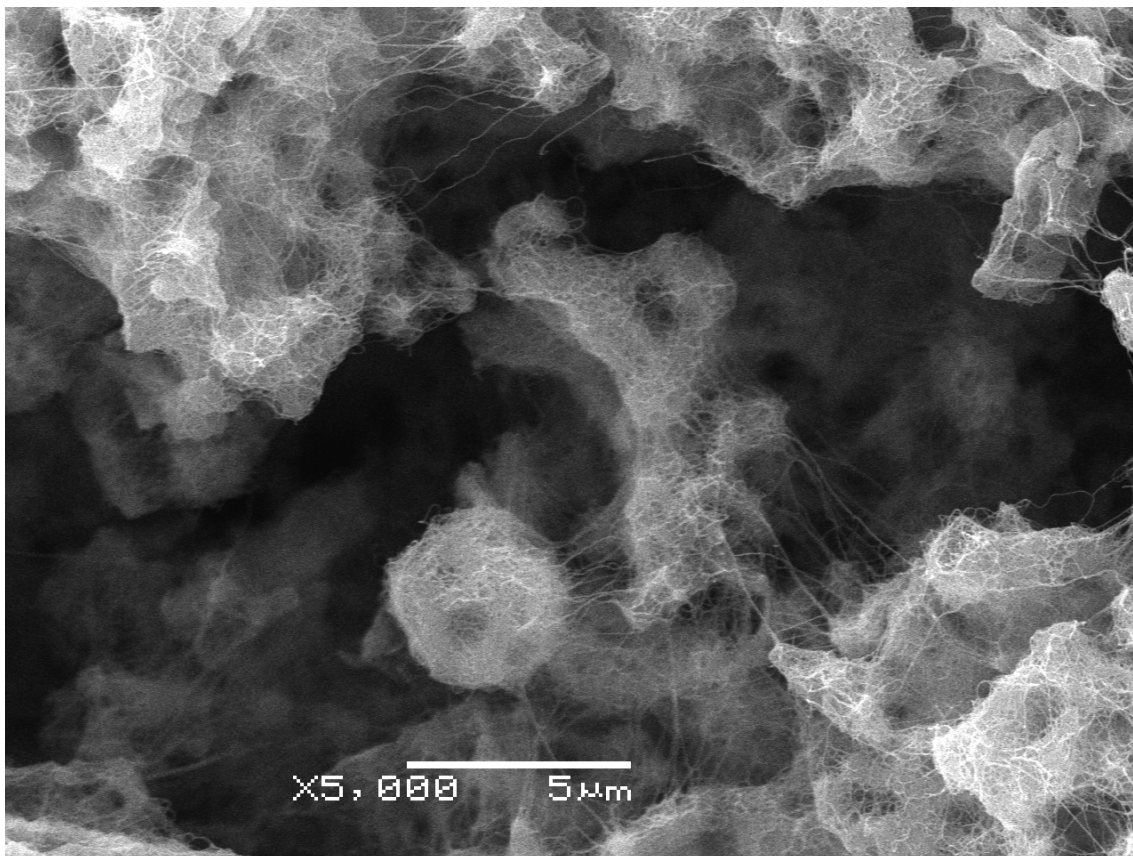
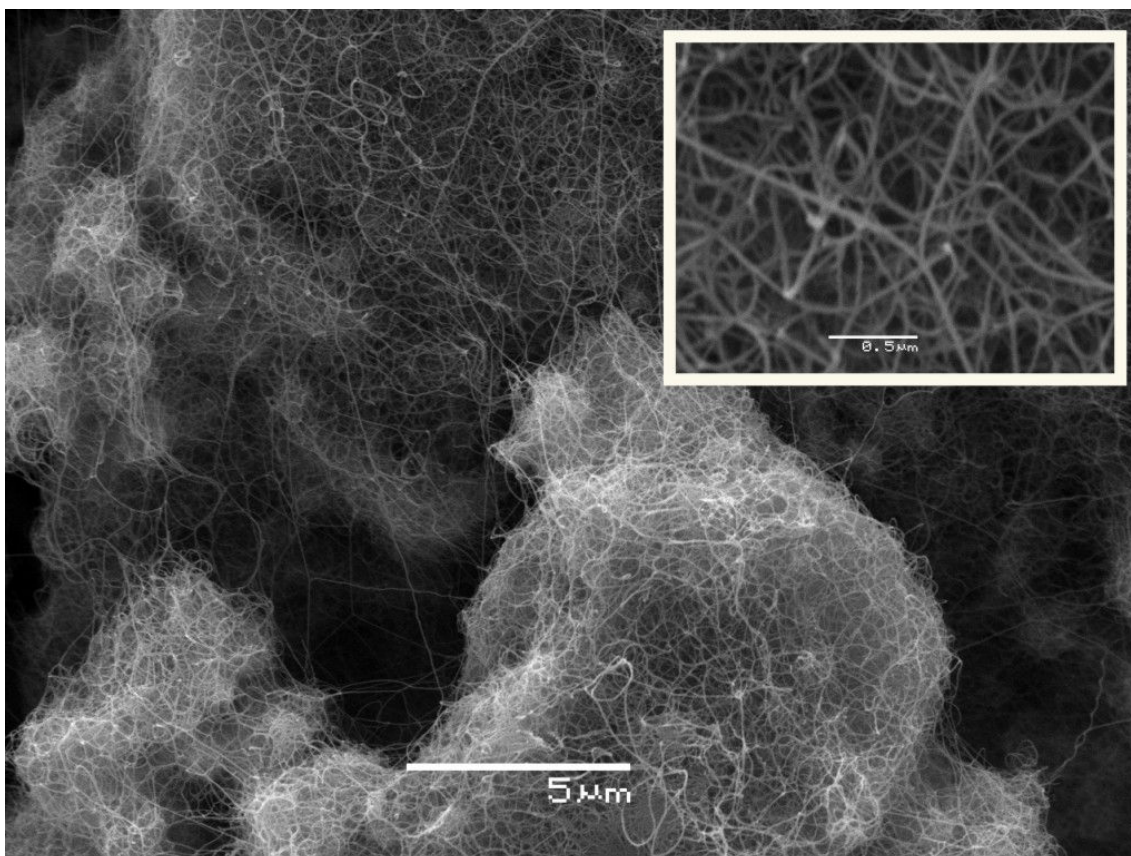


Figura 5-1 - Difratograma de raios X do catalisador de Fe/Mo/MgO após calcinação.

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador Fe/Mo/MgO, entrelaçado por nanotubos de carbono após etapa de síntese em reator CCVD.

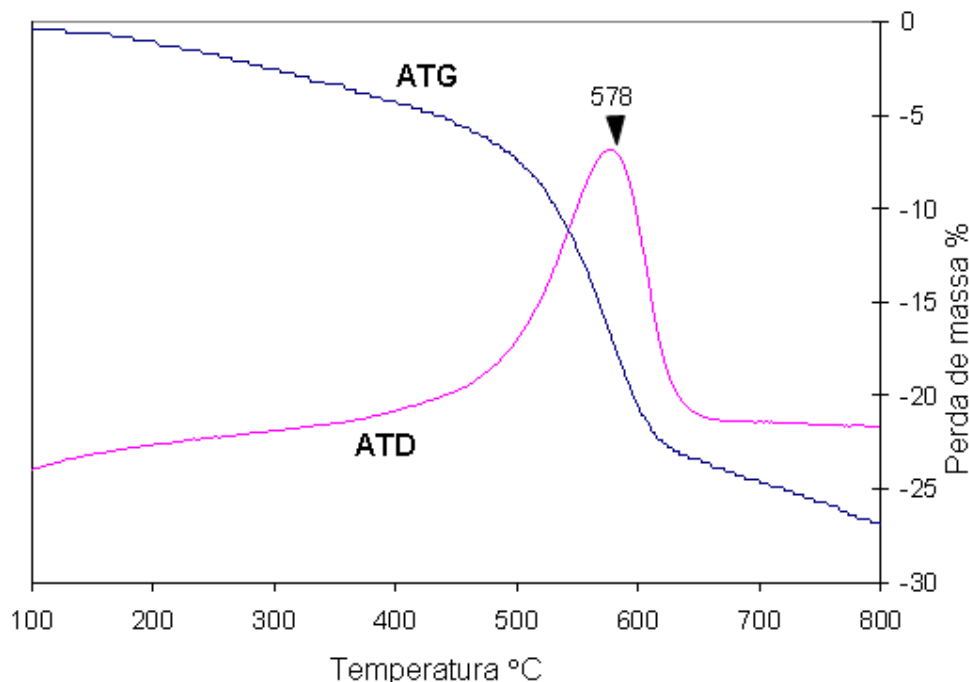


**Figura 5-2 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura do catalisador de Fe/Mo/MgO após etapa de síntese de NTC, usando atmosfera de Ar/GN.**



**Figura 5-3 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura do catalisador de Fe/Mo/MgO após etapa de síntese de NTC, usando atmosfera de Ar/GN.**

A Figura 5.4 apresenta as curvas da análise termodiferencial e termogravimétrica dos produtos da síntese. A análise térmica mostrou um comportamento distinto de oxidação entre as matérias carbonosas sintetizadas em atmosferas de Ar/GN. Há um único pico exotérmico a 578°C, acompanhado de uma acentuada perda de massa. Os nanotubos de carbono apresentam uma temperatura de oxidação distinta da temperatura de oxidação da matéria carbonosa pirolítica ou amorfa, sendo que geralmente os NTC oxidam-se ao ar a uma temperatura superior.



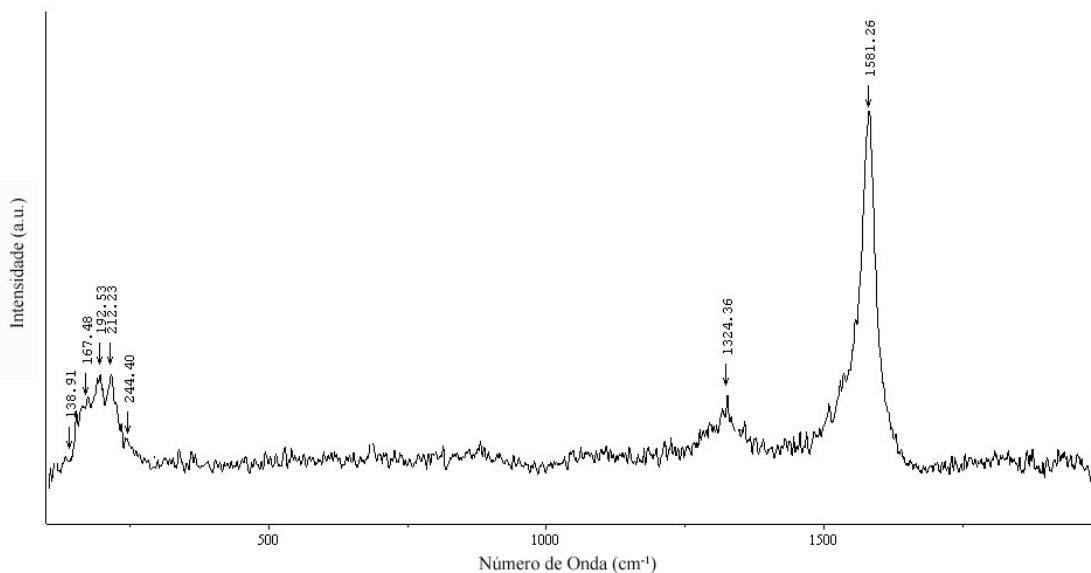
**Figura 5-4 - Análises térmicas das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas em atmosfera de Ar/GN.**

Segundo Gajewski *et al.* (2003), a oxidação da matéria carbonosa amorfa ocorre em uma faixa de temperatura entre 200-450°C e os NTC se oxidam entre 500-650°C. Entretanto, essas temperaturas podem variar conforme a atmosfera empregada, a taxa de aquecimento e a presença de partículas metálicas do catalisador. Isso leva a crer que os picos entre 570-580°C da análise térmica (Figura 5.4) são provavelmente devidos à oxidação dos NTC.

A Figura 5.5 apresenta o espectro de Raman obtido da amostra de NTCs sintetizados. O pico centrado a 1338  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado com a banda D, causada pela presença de defeitos na estrutura do carbono  $sp^2$  (PIERARD *et al.*, 2004). Nanotubos de carbono geralmente apresentam baixo grau de desordenamento e esta banda é indicativa de carbono amorfo depositado ou de nanotubos de grande diâmetro ou nanofibras, que apresentam maiores graus de defeitos. O pico a 1580  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado à banda-G que é gerada pelos modos tangenciais de vibração do carbono  $sp^2$ . Esse pico é intensificado pela presença de nanotubos de pequeno diâmetro, que apresentam reduzido número de defeitos. A assimetria centrada em 1540  $\text{cm}^{-1}$ , à esquerda da banda-G, está relacionada com a presença de nanotubos de parede simples. O espectro Raman, portanto, indica a presença de nanotubos de pequeno diâmetro e

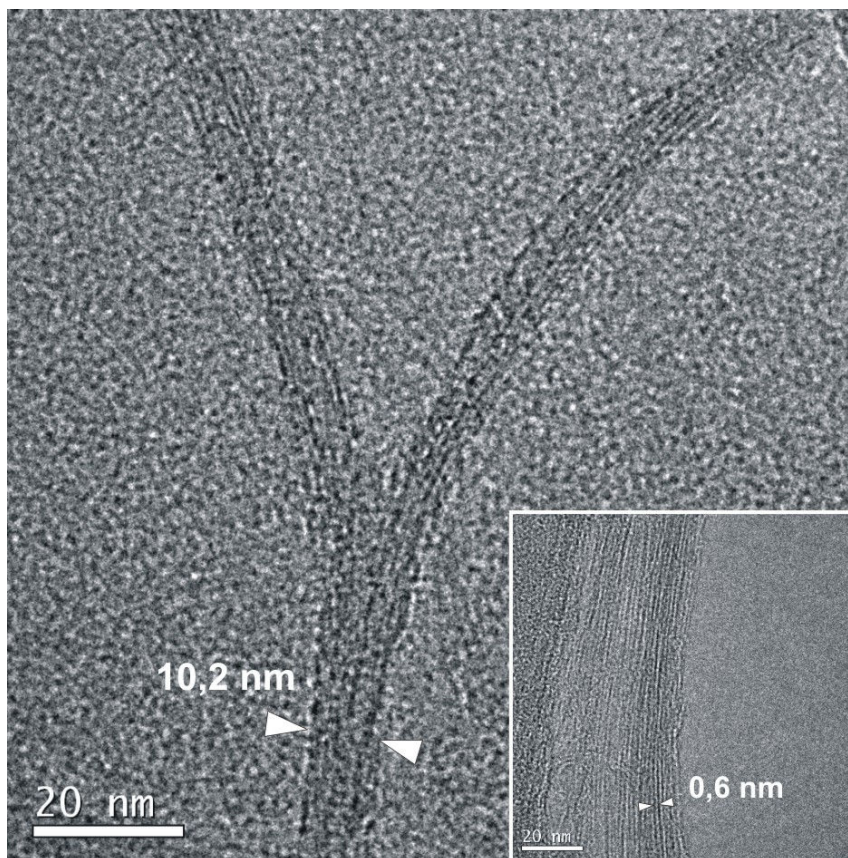


de parede simples, porém, com a presença de carbono desordenado, como nanotubos espessos e carbono amorfo, não catalítico.

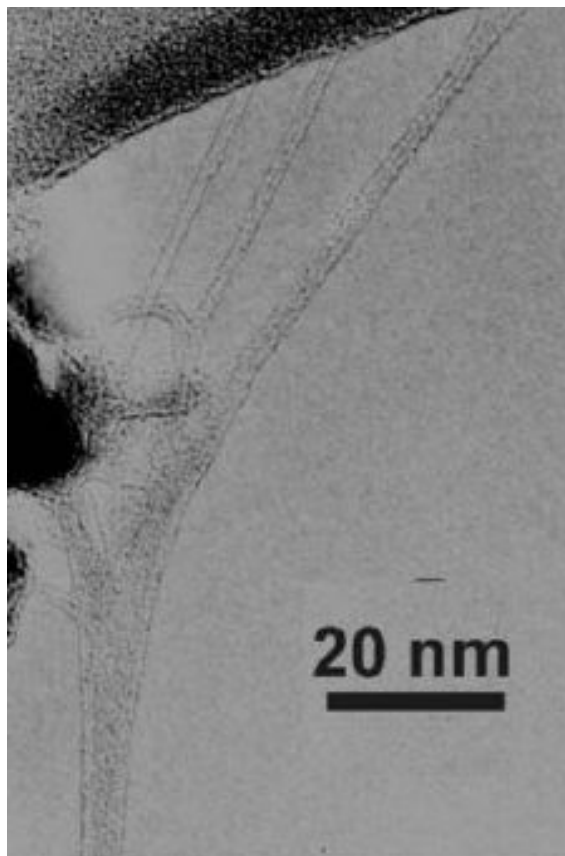


**Figura 5-5 - Espectro Raman de dos produtos da síntese de NTC, utilizando os catalisadores de Fe/Mo/MgO.**

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de NTC obtidos na síntese utilizando catalisador Fe/Mo/MgO e atmosfera de Ar/GN. Pelas imagens obtidas, é possível distinguir feixes de NTC com diâmetros entre 3 e 2 nm, portanto, nanotubos de parede simples ou de parede dupla, sendo coerente com os resultados da análise de espectroscopia Raman.



**Figura 5-6 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono de parede simples ou dupla.**



**Figura 5-7 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de feixe de nanotubos de carbono de parede simples ou dupla.**

### **5.1.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM)**

A Figura 5.8 apresenta os espectros de difração de raios-X do catalisador, imediatamente após a preparação por síntese por combustão e após um tratamento térmico a 900°C por duas horas (Figura 5.9). O processo de síntese resulta em um pó amorfo no qual não foi possível constatar pela difração de raio-X a formação de uma solução sólida entre o  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , condição necessária para uma boa dispersão do ferro. Após tratamento térmico (900°C por 2 horas), a difração confirmou a formação da solução. A composição teórica do composto formado, baseado nas massas empregadas na preparação da formulação, deveria ser  $\text{Cr}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ , entretanto o composto formado foi o  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , indicando uma deficiência de ferro. A porção ausente do ferro pode estar na forma de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que também foi detectada na difração.

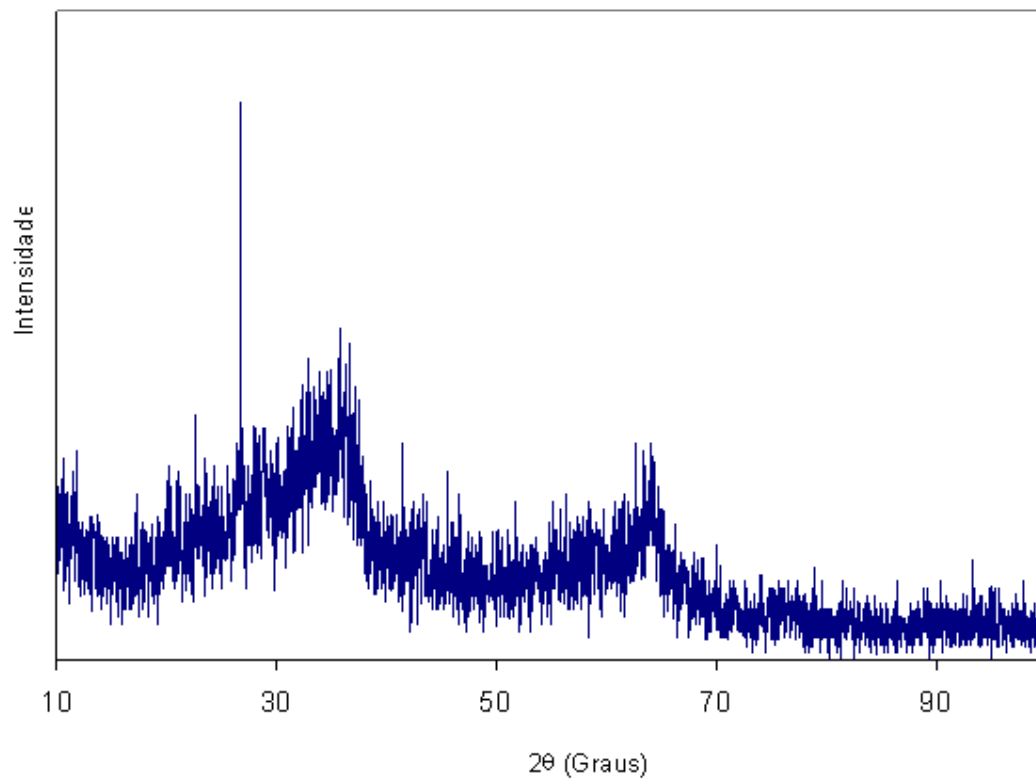


Figura 5-8 - Espectro de difração de raios-X do catalisador após síntese.

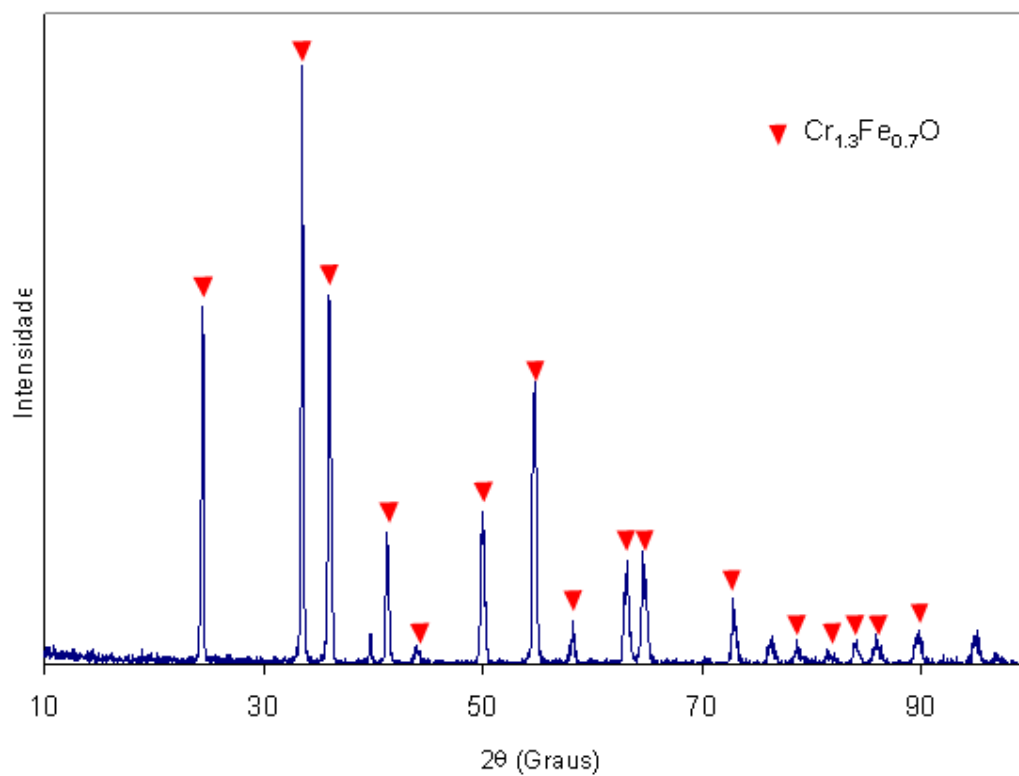
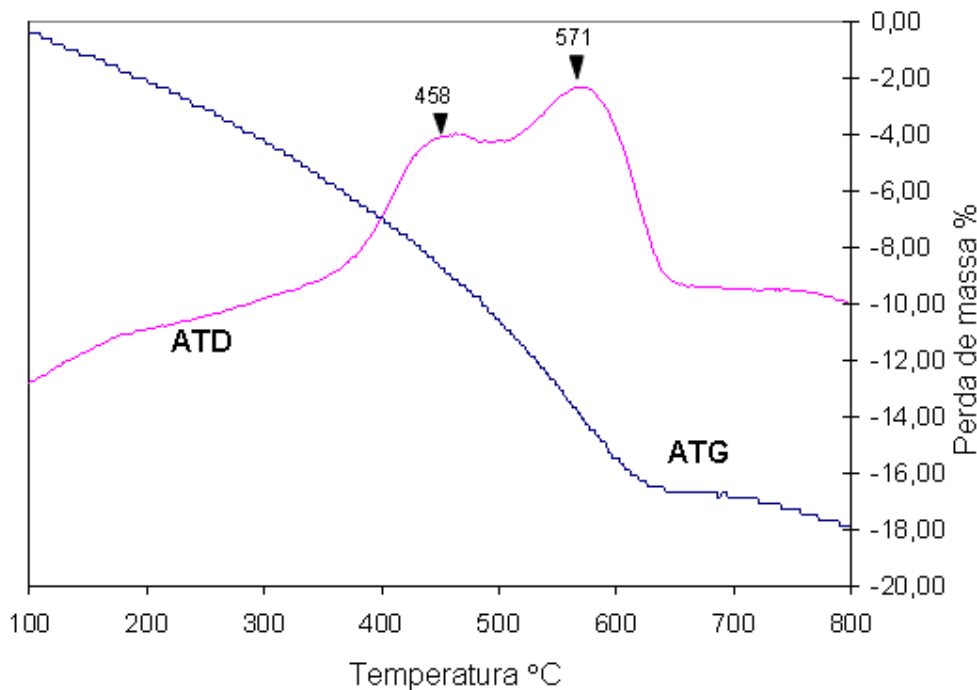


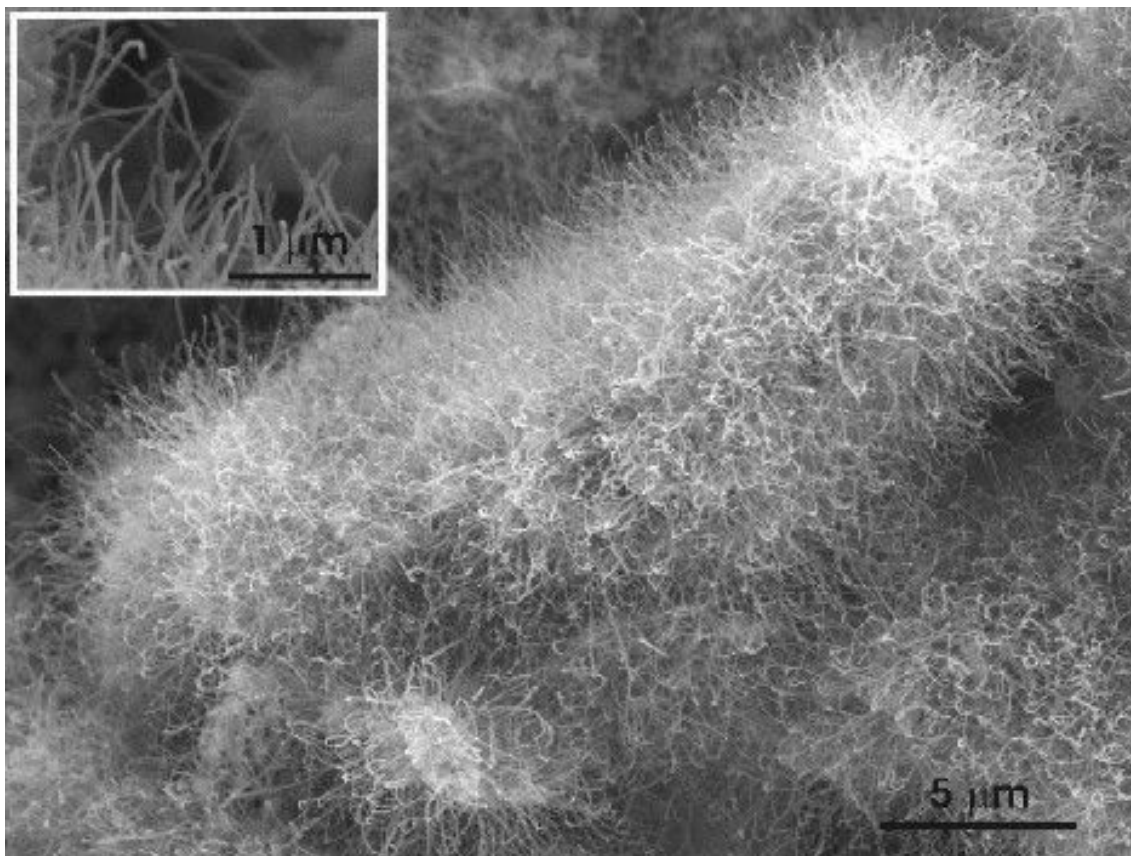
Figura 5-9 - Espectro de difração de raios-X do catalisador após tratamento térmico a 900°C por 2 horas.

A Figura 5.10 apresenta as curvas da análise termodiferencial e termogravimétrica dos produtos da síntese utilizando atmosfera de  $H_2/GN$ . Nesta amostra também é possível observar um pico exotérmico a  $571^\circ C$ , acompanhado de uma acentuada perda de massa. Como citado anteriormente, os nanotubos de carbono apresentam uma temperatura de oxidação distinta da temperatura de oxidação da matéria carbonosa pirolítica ou amorfa, sendo que geralmente os NTC oxidam-se ao ar a uma temperatura superior.



**Figura 5-10 - Análises térmicas das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas em atmosfera de  $H_2/GN$ .**

O fato do óxido de ferro estar disperso em uma matriz de óxido de cromo torna mais difícil sua redução, sendo necessária uma atmosfera de hidrogênio puro. A ausência de ramificações nos nanotubos formados e seu diâmetro variando entre 20 e 40 nm indicam que não se tratam de feixes de nanotubos de parede simples ou dupla, e sim múltipla (NTCPM). A Figura 5.11 apresenta imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de carbono obtidos.



**Figura 5-11 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura do catalisador Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado e submetido a uma atmosfera de 20% vol. H<sub>2</sub>/GN.**

A atmosfera de H<sub>2</sub>/GN empregada causou também a redução do óxido de cromo. Quase a totalidade do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi reduzido pelo carbono e hidrogênio, resultando em carbeta de cromo. Segundo diferentes autores (MITCHELL *et al.*, 1998; GRABKE *et al.*, 1998), os carbeto de cromo, como o Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, apresentam uma maior estabilidade à reação de decomposição em carbono e metal do que os carbeto de ferro e níquel. Nanotubos de carbono podem ser formados a partir da contínua formação e decomposição de carbeto de ferro e níquel nas nanopartículas catalisadoras (PÉREZ-CABERO *et al.* 2004; SCHAPER *et al.* 2004). Entretanto, em partículas contendo cromo, o carbono ficaria retido na forma de carbeto de cromo, impedindo o prosseguimento da reação. O carbeta de cromo provavelmente atua também como um suporte para os catalisadores de ferro, todavia, esta hipótese necessita de mais investigações para ser confirmada. A Figura 5.12 apresenta o espectro de difração de raios-X do catalisador Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a síntese de NTC em atmosfera de H<sub>2</sub>/GN.

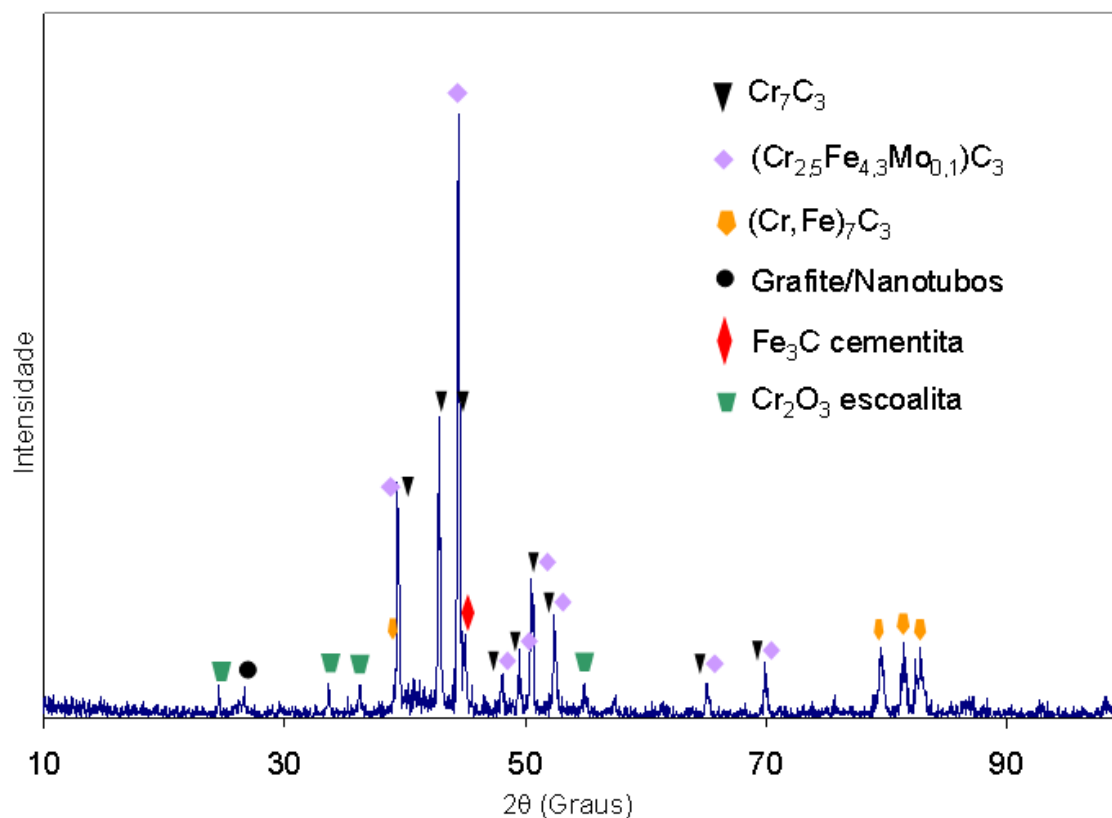
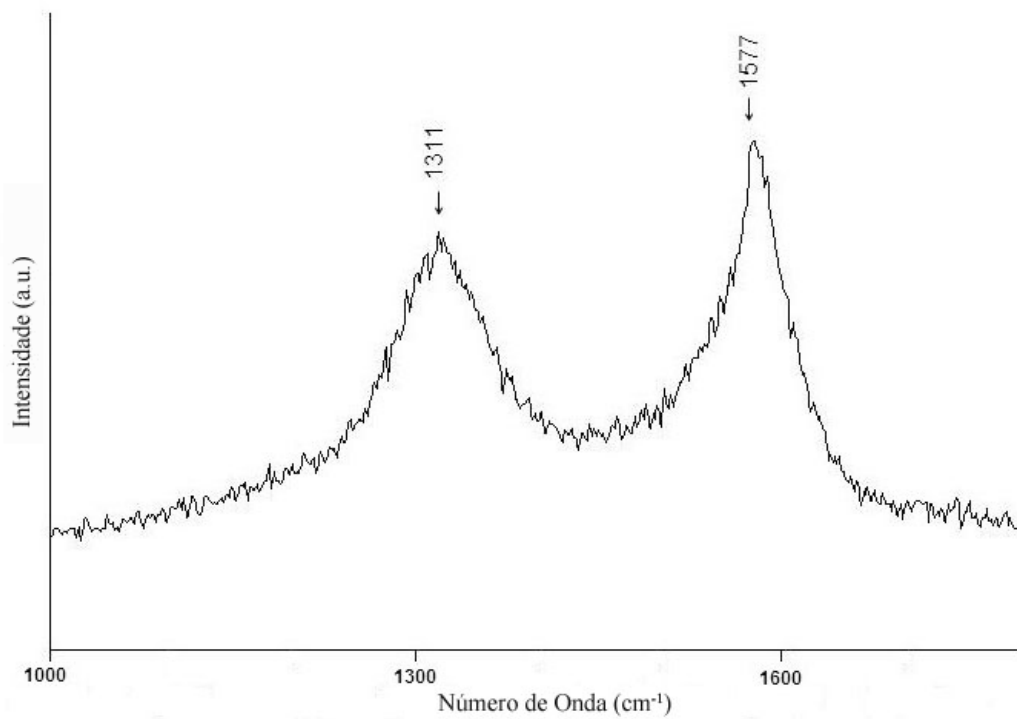


Figura 5-12 - Espectro de difração de raios X do catalisador  $\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  após a síntese de NTC em atmosfera de  $\text{H}_2/\text{GN}$ .

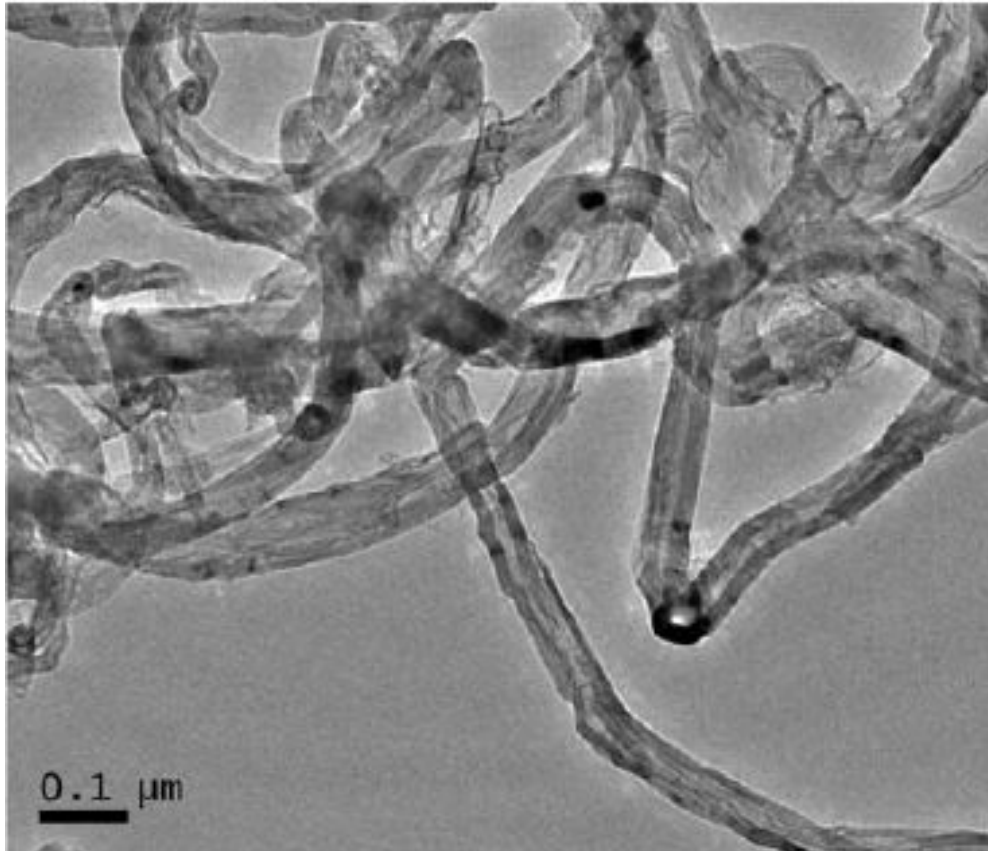
A Figura 5.13 apresenta o espectro de Raman obtido da amostra de NTC sintetizada utilizando catalisador de  $\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  sob atmosfera de  $\text{H}_2/\text{GN}$ . Por esse espectro, constata-se que a razão entre os picos é baixa, sendo característico da presença de NTCPM.



**Figura 5-13 - Espectro Raman de NTC sintetizados usando os catalisadores de Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram fotos obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de NTC de parede múltipla.





**Figura 5-14 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de parede múltipla.**

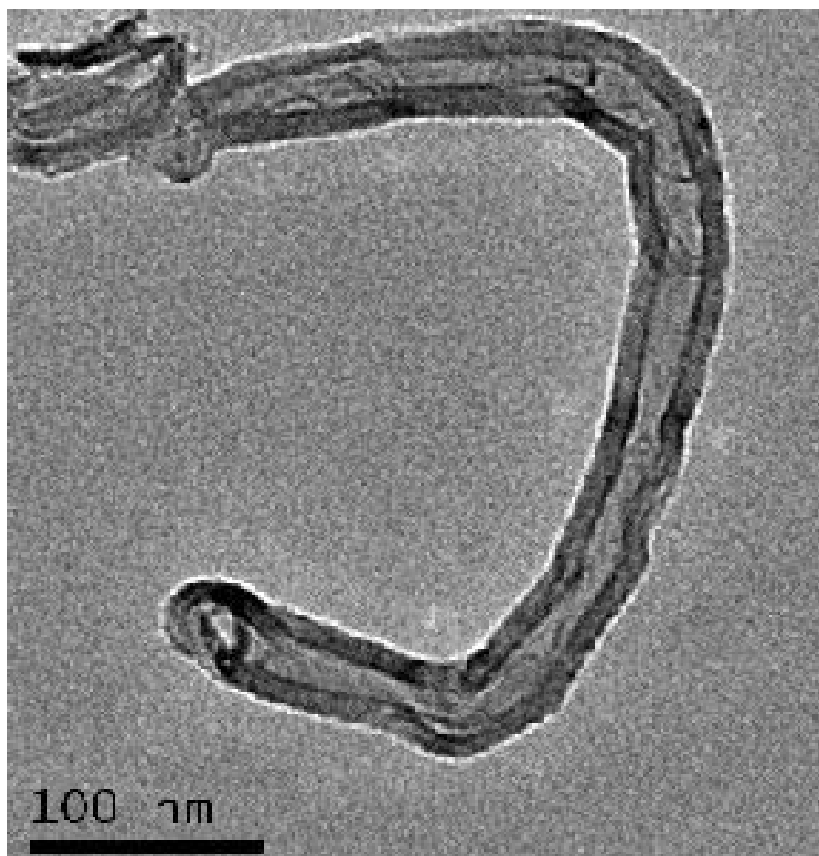


Figura 5-15 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de nanotubo de carbono de parede múltipla.

## 5.2 Esfoliação e Caracterização do Grafite

As Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras de grafite convencional e grafite esfoliado. Pode-se observar uma diferença substancial na estrutura do grafite esfoliado quando comparado ao convencional. Após o processo de tratamento químico e posterior aquecimento, houve a evaporação dos grupos químicos, geração de gases e expansão do grafite. Pôde-se observar que no grafite esfoliado as lâminas de carbono encontravam-se menos compactas. Esta separação das lâminas gerou um aumento do volume do material, que pode ser observado através de microscopia eletrônica de varredura, ou mesmo visualmente. A maior capacidade de adsorção de  $H_2$  dos grafites esfoliados, em comparação aos convencionais, residiria nessa separação lamelar.

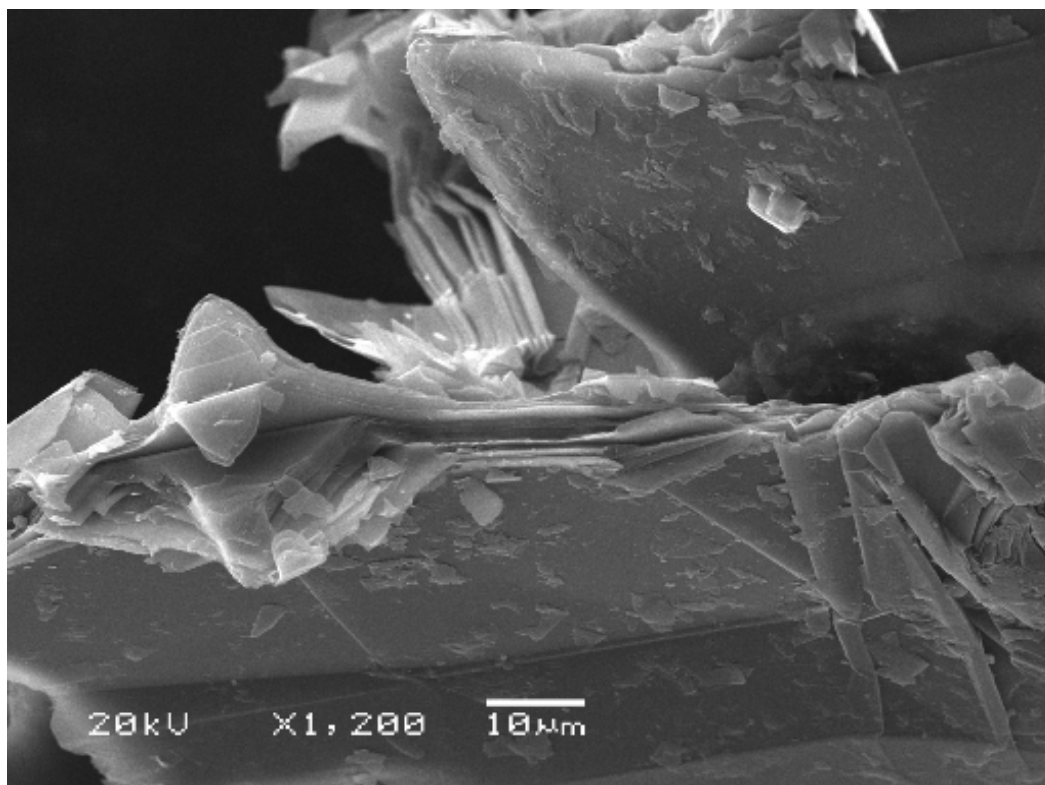


Figura 5-16 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite convencional pela qual pode-se observar as lâminas de grafite.

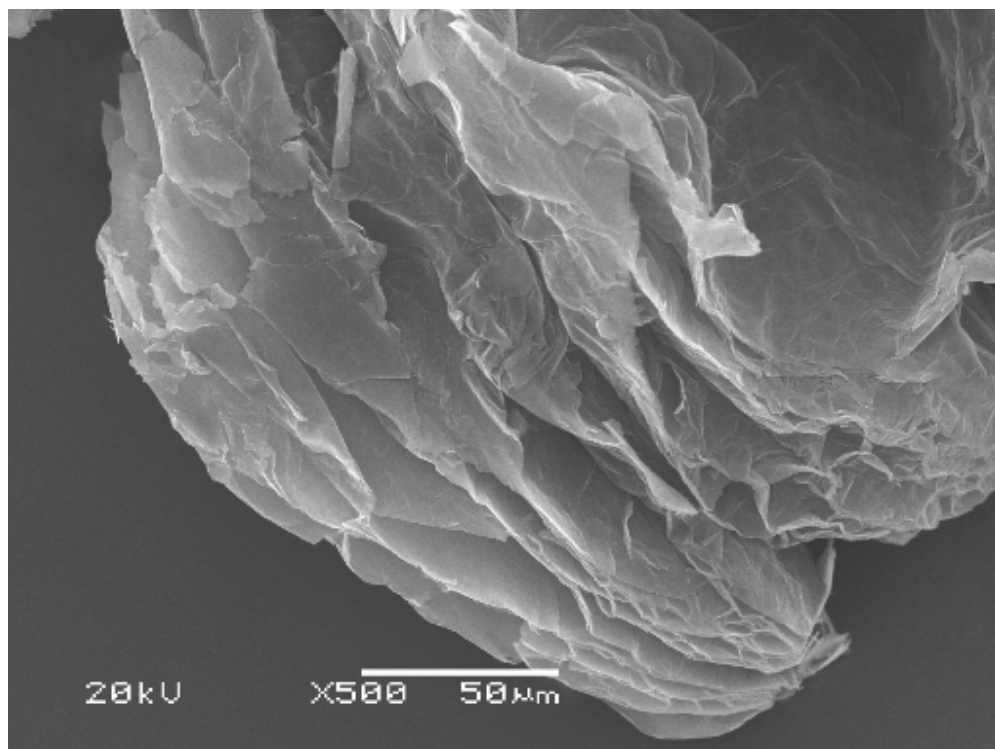


Figura 5-17 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite após o processo de esfoliação pela qual pode-se observar as lâminas abertas e em maior número que no grafite convencional.

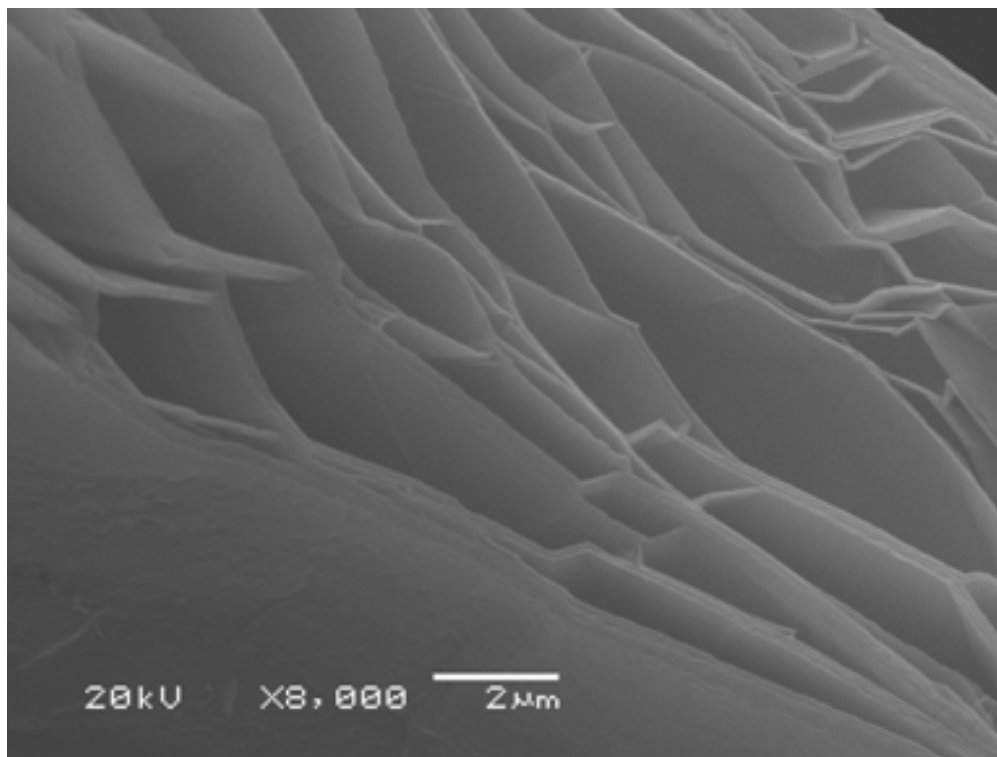


Figura 5-18 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da estrutura do grafite esfoliado, contendo detalhe das lâminas de grafite após o processo de esfoliação.

### 5.3 Área Superficial

A Tabela 5.3 apresenta os valores de área superficial obtidos para os materiais investigados como adsorventes de hidrogênio. A área superficial do grafite esfoliado está muito abaixo do volume do grafite convencional concordando com o resultado obtido por análise visual e através de microscópio eletrônico de varredura (Figuras 5.16, 5.17 e 5.18) e mostrando que o processo de esfoliação foi efetivo para o aumento de área superficial. A maior área superficial foi a do carvão ativado ( $710 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Contudo, este valor está bastante próximo ao valor obtido para os nanotubos de carbono de paredes simples ( $687 \text{ m}^2/\text{g}$ ) principalmente se for considerado o erro experimental de medida. O negro de fumo, por sua vez, apresentou uma área superficial intermediária aos demais ( $231 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Tabela 5.2 - Área superficial dos materiais submetidos a testes de adsorção.

<i>Amostra</i>	<i>Área Superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</i>
Grafite Convencional	1,59 (+- 2)

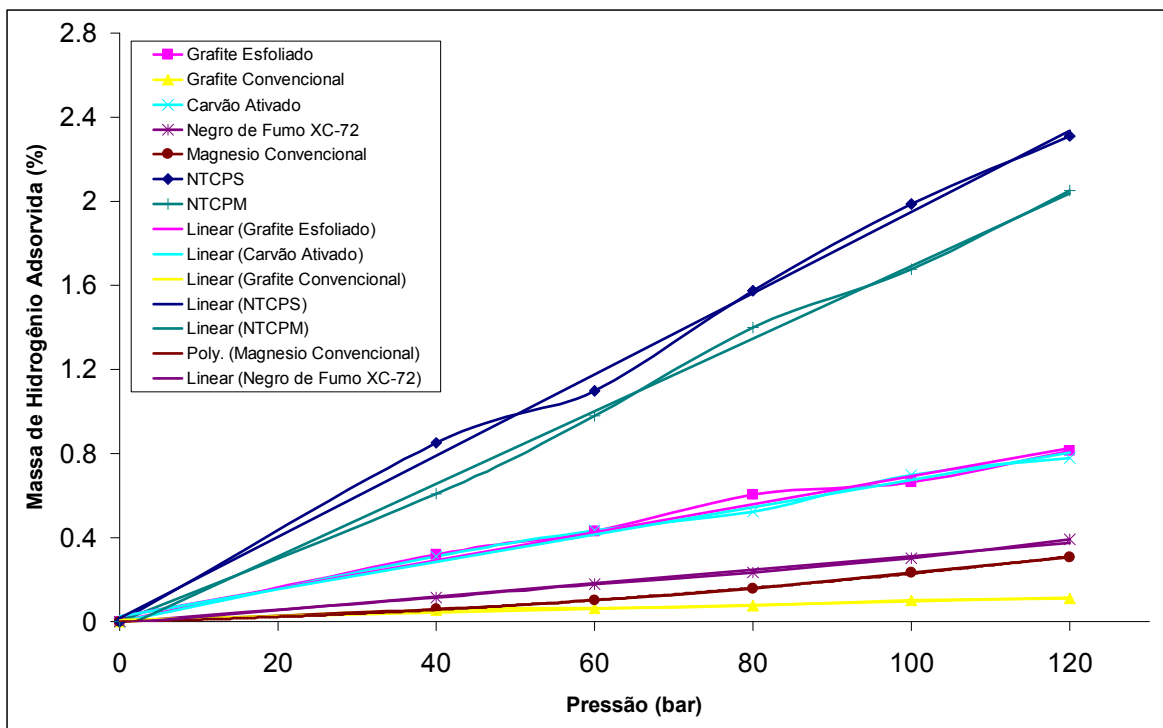
Grafite Esfoliado	59 (+- 6)
Negro de fumo	231 (+- 15)
NTCPS	687 (+- 30)
Carvão Ativado	710 (+- 50)

#### 5.4 Adsorção de Hidrogênio

A Figura 5.19 apresenta as curvas de adsorção dos diferentes materiais carbonosos investigados, incluindo ainda magnésio convencional. Apesar de possuírem estruturas diferentes, os materiais à base de carbono apresentaram curvas de adsorção bastante parecidas.

Como é possível observar no gráfico, em todos os materiais carbonosos, o comportamento da reta que une os pontos de adsorção cruza o eixo no ponto zero. Este comportamento é previsto na literatura para adsorção de hidrogênio em materiais carbonáceos (HIRSCHER *et al.*, 2005). Nestes, a adsorção se dá pelo processo de fisorção onde não há formação de ligações químicas entre o hidrogênio e o carbono, mas apenas uma adsorção das moléculas através de atrações como a força de van der Waals.

Repetições de testes apresentaram resultados bastante consistentes e com reprodutibilidade. Não foi observado um limite de ciclos que o material pode ser submetido sendo que, mesmo depois de seguidos processos de adsorção e tratamento térmico, o material continuou tendo resultados consistentes quando uma condição era repetida. As amostras de materiais carbonosos, após pressurização, permaneciam neste estado por cerca de 10 a 15 minutos para que houvesse o equilíbrio térmico. Contudo, um tempo bastante inferior era suficiente para que o equilíbrio térmico fosse atingido. Esta cinética bastante rápida é característica da fisorção. O tempo de estabilização do magnésio foi de 30 minutos já que a cinética de adsorção deste material é mais baixa.



**Figura 5-19 - Curva de adsorção das diferentes amostras carbonosas e amostra de magnésio. O eixo y apresenta a porcentagem de hidrogênio adsorvida (massa de hidrogênio adsorvida sobre a massa de material utilizado).**

O melhor desempenho entre os materiais testados foi o dos nanotubos de paredes simples. Este também foi o material que apresentou umas das maiores áreas superficiais ( $687 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Como citado anteriormente, esta maior área superficial provavelmente favoreceu a maior capacidade de adsorção já que existe uma maior área disponível para que o processo de fisorção das moléculas do gás ocorra sobre a superfície de carbono.

Contudo, também pode se observar que a área superficial não é o fator determinante para a adsorção de hidrogênio já que o grafite esfoliado apresentou uma adsorção de hidrogênio bastante similar à adsorção do carvão ativado, mesmo tendo este último uma área superficial bastante superior ao grafite. A comparação dos resultados obtidos neste estudo, principalmente com relação aos nanotubos de carbono, com resultados encontrados na literatura é difícil já que se trata de materiais carbonosos (nanotubos, dentre outros) com características diferentes das utilizadas por diferentes autores. Além disso, os valores que se encontram na literatura são bastante díspares. Isto pode ser verificado na Tabela 3.1.

Yin *et al.* (2000) obtiveram para NTCPS nas condições de pressão 16MPa e temperatura 300K, adsorção de cerca de 6,5% em peso de  $\text{H}_2$ . A projeção de adsorção a 16 MPa do melhor resultado (NTCPS) obtido no atual trabalho é próxima a 3% em peso de  $\text{H}_2$ .

Isto mostra que, apesar dos comparativamente bons resultados obtidos neste trabalho, modificações nos nanotubos de carbono como, por exemplo, moagem para abertura das pontas e também aumento na quantidade de defeitos na superfície, além do aumento de área superficial por processos químicos, podem contribuir para um resultado ainda mais expressivo.

Os NTCPM apresentaram o segundo melhor desempenho em termos de adsorção de  $H_2$  (cerca de 1,7% em peso de  $H_2$ ) na pressão de 10 MPa. Contudo, esse resultado foi inferior ao obtido por Zhu *et al.* (2000) que atingiu 5% em peso de  $H_2$ , à mesma pressão. Novamente, a diferença pode ser explicada por um tipo de material diferente do usado por Zhu *et al.*. Fatores como o grau de pureza, área superficial e quantidade de defeitos na superfície podem alterar significativamente o resultado em termo de adsorção de  $H_2$ . Somado a isso, deve-se considerar que a quantidade de material testado por esses pesquisadores foi bastante pequena (menos de 10 mg de material) o que pode ter gerado erros na medida tornando a análise pouco confiável.

Além dos nanotubos de carbono de paredes simples e paredes múltiplas, destacam-se os resultados de adsorção obtidos utilizando carvão ativado e o grafite esfoliado, para os quais foi possível obter valores expressivos de adsorção de  $H_2$ .

Os valores de adsorção obtidos, utilizando-se o negro de fumo foram bastante similares aos obtidos com o grafite esfoliado. Além disso, é interessante observar que o grafite convencional teve o menor valor de adsorção dentre os materiais testados. Isto comprova que o processo de esfoliação é efetivo para o aumento da capacidade de adsorção deste material. Neste tipo de material, um aumento de cerca de 600% na capacidade de adsorção de hidrogênio foi facilmente atingido.

A Figura 5.20 apresenta o gráfico de adsorção de hidrogênio (medido a uma pressão de 12MPa) em função da área superficial dos materiais adsorventes investigados. Pode-se observar que não há uma relação definida entre a área superficial e a capacidade de adsorção do material já que, por exemplo, os valores de adsorção obtidos para o grafite esfoliado se assemelham ao do carvão ativado, mesmo este último tendo uma área superficial bastante superior.

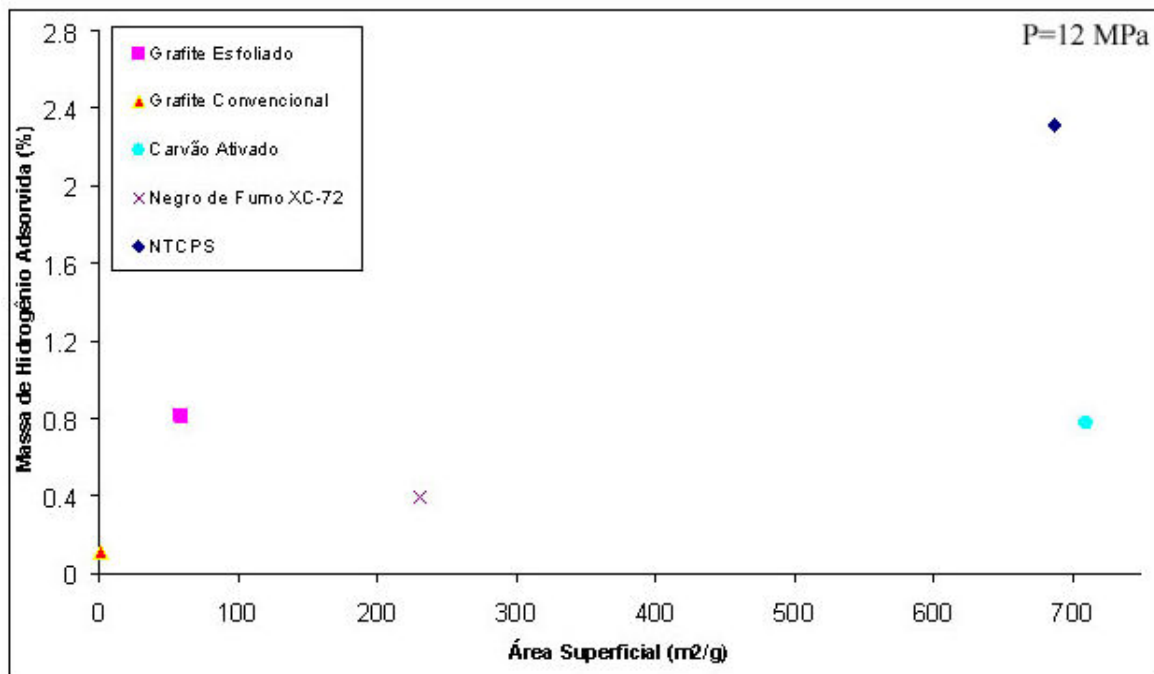


Figura 5-20 - Curva de adsorção de hidrogênio a 12MPa em função da área superficial do material adsorvente investigado.

Além disso, os nanotubos de carbono apresentam uma capacidade de adsorção superior ao carvão ativado mesmo ambos tendo quase a mesma área superficial. Contudo, quando se compara um mesmo material com diferentes áreas superficiais (grafite convencional e grafite esfoliado) observa-se que há um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da área superficial. Assim, pode-se inferir, através dos resultados obtidos, que a área superficial não é determinante para a adsorção de hidrogênio, mas é um fator que contribui para este processo.

Anteriormente, Panella *et al.* (2005) constataram que a adsorção de hidrogênio em materiais carbonosos é dependente da área superficial, mas também da quantidade de microporos do mesmo. Assim, uma maior área superficial e maior quantidade de microporos contribuiria para uma maior capacidade de armazenamento de hidrogênio. Esses mesmos autores concluíram que o processo de armazenamento de hidrogênio em materiais carbonosos se dá pelo processo de fisorção sendo promissor para aplicação em células combustíveis já que se trata de um processo rápido, reversível e que pode ser repetido por um número indefinido de ciclos.

Para Orimo *et al.* (2003), a área superficial dos materiais carbonosos influencia a adsorção de hidrogênio, porém, a capacidade máxima de adsorção de hidrogênio em



nanotubos de carbono, quando testado em temperatura ambiente, está próxima a 2%. O resultado obtido por Orimo *et al.* (2003) não concorda com valores disponíveis na literatura (Tabela 4.1), mas fica próximo dos valores obtidos no presente trabalho. Esses pesquisadores, e ainda Panella *et al.* (2005), também afirmaram que para um aumento da capacidade de adsorção de hidrogênio é necessária uma otimização da superfície dos materiais adsorventes em termos da relação de quantidade de poros e área superficial, mas também a diminuição da temperatura de testes. A diminuição da temperatura facilita a adsorção pelo processo de fisisorção na superfície dos materiais carbonosos.

Liu *et al.* (2003) sugerem que os nanotubos de carbono potencialmente poderiam adsorver hidrogênio não só na sua superfície externa, mas também na superfície interna. Assim, uma eventual moagem de nanotubos promoveria um aumento na sua capacidade de adsorção, já que permitiria que o hidrogênio alcançasse essas superfícies internas.

Uma forma ainda mais sofisticada para o aumento da capacidade de adsorção de hidrogênio pelos nanotubos de carbono se dá através da dopagem ou funcionalização dos nanotubos de carbono utilizando metais como titânio (YILDIRIM *et al.*, 2005). Esses autores e ainda Gülseren *et al.* (2002) realizaram simulações e comprovam que, se dopados com titânio, os nanotubos de carbono poderiam apresentar uma capacidade de adsorção muito maior, mesmo estando estes à temperatura ambiente.

Huang *et al.* (2002) citaram outros métodos para aumento de capacidade de adsorção de hidrogênio dos nanotubos de carbono. Particularmente, apresentaram resultados promissores de adsorção após tratamento de nanotubos com soluções como, por exemplo, misturas de ácido nítrico e sulfúrico. Estas soluções promovem o aumento de defeitos na superfície dos nanotubos, possibilitando um aumento dos *sites* de adsorção de hidrogênio na superfície dos nanotubos.

## 6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

Foi possível a obtenção de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas através do processo de deposição química de vapor catalisada.

Através da montagem do equipamento de medida de adsorção do tipo Sievert's foi possível determinar a adsorção de hidrogênio em diferentes materiais. Além disto, este sistema pode permitir o teste de adsorção de diferentes gases como, por exemplo, metano e gás natural. O sistema demonstrou ser robusto e à prova de vazamentos, mesmo a altas pressões. Apesar de ter um volume de material limitado a cerca de 20 ml, o aparato desenvolvido permitiu avaliar uma quantidade de material superior ao usado normalmente por diferentes autores.

Os resultados dos testes de adsorção demonstram uma diferença considerável de desempenho entre os nanotubos de carbono (NTCPS e NTCPM) com relação aos demais materiais carbonosos investigados. Possivelmente, o melhor desempenho esteja relacionado à área superficial dos nanotubos e também às características adsorvedoras deste material já que o grafite esfoliado apresentou uma adsorção de hidrogênio bastante similar à adsorção do carvão ativado, mesmo tendo este último uma área superficial bastante superior ao grafite.

É difícil a comparação dos valores de adsorção obtidos neste trabalho com os resultados obtidos por diferentes autores já que o material utilizado possui características diferenciadas. Além disso, os resultados observados em literatura são bastante díspares.

Os valores de adsorção obtidos, utilizando-se o negro de fumo como adsorvente foram bastante similares aos obtidos com o grafite esfoliado. O grafite convencional teve o menor valor de adsorção dentre os materiais testados. O processo de esfoliação ao qual foi submetido foi bastante efetivo para o aumento de sua capacidade de adsorção, obtendo-se com esse um aumento de cerca de 600% na adsorção de hidrogênio quando comparado ao grafite convencional.

Através dos resultados obtidos, quando se compara área superficial com a capacidade de adsorção dos materiais, observa-se que a área superficial não é determinante para a adsorção de hidrogênio, mas é um fator que contribui para este processo.

## **7 Trabalhos Futuros**

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- aprimoramento do processo de síntese de nanotubos a fim de obter lotes de material com características reprodutíveis e controláveis;
- modificação dos nanotubos através de processos de tratamento químico para aumento da quantidade de defeitos de superfície;
- modificação dos nanotubos através de moagem para quebra dos mesmos permitindo a adsorção de hidrogênio na superfície interna dos nanotubos;
- dopagem de nanotubos com titânio para aumento da capacidade de adsorção deste material.

## Referências

- AGO, H., NAKAMURA K., *et al.* Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO. *Chemical Physics Letters*, v.391, n.4-6, Jun 21, p.308-313. 2004.
- AHN, C. C., YE Y., *et al.* Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. *Applied Physics Letters*, v.73, n.23, Dec 7, p.3378-3380. 1998.
- AJAYAN, P. M., LAMBERT J. M., *et al.* Growth Morphologies during Cobalt-Catalyzed Single-Shell Carbon Nanotube Synthesis. *Chemical Physics Letters*, v.215, n.5, Dec 10, p.509-517. 1993.
- AJAYAN, P. M., EBBESEN T. W., *et al.* Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling. *Nature*, v.362, n.6420, Apr 8, p.522-525. 1993.
- AJAYAN, P. M., COLLIEX C., *et al.* Growth of Manganese Filled Carbon Nanofibers in the Vapor-Phase. *Physical Review Letters*, v.72, n.11, Mar 14, p.1722-1725. 1994.
- ALVAREZ, L., RIGHI A., *et al.* Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.316, n.3-4, Jan 14, p.186-190. 2000.
- AMANKWAH KA., NOH JS, SCHWARTZ JA., *Int J Hydrogen Energy* 1989;14:437.
- AREPALLI, S., NIKOLAEV P., *et al.* Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon*, v.42, n.8-9, p.1783-1791. 2004.
- AVOURIS P., COLLINS P., ARNOLD M., *Science* Vol 292, p 5517. 2001.
- BACHTOLD A., HADLEY P., NAKANISHI T., DEKKER C., Logic circuits with carbon nanotube transistors, *Science* 294 (2001) 1317.
- BANDO W. S., RAO A. M., *et al.*, *Appl Phys Lett*, n. 20, p 75. 1999.
- BANDOW, S., ASAKA S., *et al.* Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v.80, n.17, Apr 27, p.3779-3782. 1998.
- BASCA R., LAURENT C., *et al.*, *ChemPhys Lett*, n. 323, p526. 2000.
- BENHAM, M. J. E D. K. ROSS. Experimental-Determination of Absorption-Desorption Isotherms by Computer-Controlled Gravimetric Analysis. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Neue Folge*, v.163, p.25-32. 1989.
- BENITO, A. M., MANIETTE Y., *et al.* Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon*, v.36, n.5-6, p.681-683. 1998.
- BETHUNE, D. S., KIANG C. H., *et al.* Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layerwalls. *Nature*, v.363, n.6430, Jun 17, p.605-607. 1993.
- BONNARTD J.M., SALVETA J.P., *et al.* , *Appl.Phys.Lett.*, n.73, p.918. 1998.
- BRANAUER S., EMMETT P.H. *et al.*, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal American Chemical Society*, v. 60, 1938, p. 309-319.
- BROWNING D. J., GERRARD M. L., *et al.*, Proceedings of the 13<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, 2000. p. 580.

- CAILLOL J. M., LEVESQUE D., *et al.*, J ChemPhys 1987;87:10. Carbon Nanotubes, Academic Press (1996) 756.
- CHAMBERS, A., T. NEMES, *et al.* Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media. Journal of Physical Chemistry B, v.102, n.12, Mar 19, p.2251-2258. 1998.
- CHE G., LAKSHMI B.B., FISHER E.R., MARTIN C.R., Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, Nature 393 (1998) 346.
- CHEN, P., WU X., *et al.* High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. Science, v.285, n.5424, Jul 2, p.91-93. 1999.
- CHEN, P., ZHANG H. B., *et al.* Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst. Carbon, v.35, n.10-11, p.1495-1501. 1997.
- CHENG, H. M., LIU C., *et al.* Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes. Zeitschrift Fur Metallkunde, v.91, n.4, Apr, p.306-310. 2000.
- CHENG, H. M., LI F., *et al.* Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. Applied Physics Letters, v.72, n.25, Jun 22, p.3282-3284. 1998.
- CHICO L., *et al.* Phys.Rev.Lett., n.76, p.971. 1996.
- CHICK L.A., PEDERSON L.R., *et al.*, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Materials Letters, p.10. 1990.
- CHOI W.B., CHUNG D.S., *et al.*, Appl. Phys. Lett., n.75, p.3129. 1999.
- CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science, v.48, n.2, p.57-170. 2003.
- COLBERT, D. T., ZHANG J., *et al.* Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes. Science, v.266, n.5188, Nov 18, p.1218-1222. 1994.
- COLBERT D.T., SCUSERIA G., TOMÁNEK D., FISCHER J.E., SMALLEY R.E., Science, 273, 483 (1996)
- COLLINS P.C., ARNOLD M.S., AVOURIS P., Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown, Science 292 (2001) 706.
- COLLINS P.G., ZETTL A., *et al.* . Science, n.278, p.100. 1997.
- DARKRIM F., MALBRUNOT P. IN: BOLCHICH J.C., Veziroglu 1999;486:456. TN, editors. Proceedings of the 12th World Hydrogen
- DARKRIM, F., AOUI A., *et al.* Quantum contribution to gas adsorption in carbon nanotubes. Molecular Simulation, v.24, n.1-3, p.51-61. 2000.
- DARKRIM, F. E D. LEVESQUE. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. Journal of Chemical Physics, v.109, n.12, Sep 22, p.4981-4984. 1998.
- DARKRIM, F. E D. LEVESQUE. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. Journal of Physical Chemistry B, v.104, n.29, Jul 27, p.6773-6776. 2000.
- DAVID E., An overview of advanced materials for hydrogen storage, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 169–177.
- DEAN K.A., CHAMALAMALA B.R., Appl.Phys.Lett., n.76, p.375. 2000.

- DILLON A. C., PARILLA P. A., ALLEMAND J. L., PERKINS J. D. E HEBEN M. J., ChemPhys Lett, n. 13, p.316. 2000.
- DILLON A.C., JONES K.M., BEKKENDAHL T.A., KIANG C.H., BETHUNE D.S., HEBEN M.J., Storage of hydrogen in singlewalled carbon nanotubes, Nature, n.386, p.377, 1997.
- DILLON A.C., BEKKEDAHL T.A., JONES K.M., HEBEN M.J., Fullerenes, n. 3, p. 716. 1999.
- DILLON A.C., JONES K.M., BEKKEDAHL T.A., KIANG C.H., BETHUNE D.S., HEBEN M.J. Nature, n. 386, p. 377. 1997.
- DEHEER W.A., CHATELAIN A., *et al.*, Science., n. 269, p. 1550. 1995.
- DRESSELHAUS M. S., WILLIAMS K. A., *et al.* Hydrogen adsorption in carbon materials. Mrs Bulletin, v.24, n.11, Nov, p.45-50. 1999.
- DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G., *et al.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. California USA. 1996
- EBBESEN, T. W. Carbon Nanotubes. Annual Review of Materials Science, v.24, p.235-264. 1994.
- EBBESEN, T. W. E P. M. AJAYAN. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. Nature, v.358, n.6383, Jul 16, p.220-222. 1992.
- EKLUND PC. J Phys ChemB 1998;102:429.
- ENDO, M., K. TAKEUCHI, *et al.* The Production and Structure of Pyrolytic Carbon Nanotubes (Pcnts). Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.54, n.12, Dec, p.1841-1848. 1993.
- ENDO, M., KROTO, H.W., Formation of Carbon Nanofibers, Journal of Physical Chemistry 96 6941 - 6944, 1992.
- FAN, Y. Y., B. LIAO, *et al.* Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers. Carbon, v.37, n.10, p.1649-1652. 1999.
- FORCRAND M., Ann. Chim. Phys. 15 (1908) 433.
- FRIEDLMEIER, G., SCHAAF M., *et al.* How to Measure Pressure-Concentration-Isotherms Representative for Technical Applications. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, v.183, p.185-195. 1994.
- GADD, G. E., BLACKFORD M., *et al.* The world's smallest gas cylinders? Science, v.277, n.5328, Aug 15, p.933-936. 1997.
- GAN, B., AHN J., *et al.* Branching carbon nanotubes deposited in HFCVD system. Diamond and Related Materials, v.9, n.3-6, Apr-May, p.897-900. 2000.
- GE, M. H. E K. SATTler. Observation of Fullerene Cones. Chemical Physics Letters, v.220, n.3-5, Apr 1, p.192-196. 1994.
- GORDON P. A. E., SAEGER R. B., Ind Eng ChemRes 1999;38:4647.
- GRABKE H.J. Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting, Materials and Corrosion 49,p. 303-308,1998.
- GUO, T., P. NIKOLAEV, *et al.* Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization. Chemical Physics Letters, v.243, n.1-2, Sep 8, p.49-54. 1995.

- GUO, T., P. NIKOLAEV, *et al.* Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *Journal of Physical Chemistry*, v.99, n.27, Jul 6, p.10694-10697. 1995.
- GUPTA B.K., AWASTHI K., *et al.*, Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, 2000. p. 487.
- GÜLSEREN O., YILDIRIM T., CIRACI S., Effects of hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes: Metallic hydrogen decoration, *PHYSICAL REVIEW B* 66, 121401(R), 2002.
- HAMADA N., *Mater Sci.Eng.*, B19, 181, (1993)
- HEBEN M.J., at the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials in Kirchberg, Austria, 2000.
- HIRSCHER M., BECHER M., HALUSKA M., QUINTEL B., SKAKALOVAB V., CHOIB Y.M., Hydrogen storage in carbon nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 (2002) 654–658
- HIURA H., EBBESEN T.W., TANIGAKI K., *Adv Mater*, n.7, p.2726. 1995.
- HORNYAK, G. L., GRIGORIAN L., *et al.* A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, v.106, n.11, Mar 21, p.2821-2825. 2002.
- HUANG W. Z., ZHANG X. B., TU J. P., KONG F. Z., MA J. X., The effect of pretreatments on hydrogen adsorption of multi-walled carbon nanotubes, *Mater Chem Phys*, n.78, p.144–8. 2002.
- IJIMA S., Growth of carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering*, B19, p.172. 1993.
- IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, v.354, n.6348, Nov 7, p.56-58. 1991.
- IJIMA, S., ICHIHASHI T., *et al.* Pentagons, Heptagons and Negative Curvature in Graphite Microtubule Growth. *Nature*, v.356, n.6372, Apr 30, p.776-778. 1992.
- INOMATA K., KANAZAWA K., URABE Y., HOSONO H., ARAKI T., Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder, *Carbon* 40 p.87–93. 2002.
- IVANOV, V., J. B. NAGY, *et al.* The Study of Carbon Nanotubules Produced by Catalytic Method. *Chemical Physics Letters*, v.223, n.4, Jun 24, p.329-335. 1994.
- JENSEN C.M., ZIDAN R., MARIELS N., HEE A., HAGEN C., *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 461.
- JOURNET, C. E P. BERNIER. Production of carbon nanotubes. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v.67, n.1, Jul, p.1-9. 1998.
- JOURNET, C., MASER W. K., *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, v.388, n.6644, Aug 21, p.756-758. 1997.
- KANEKO, K., CRACKNELL R. F., *et al.* Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient-Temperatures - Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir*, v.10, n.12, Dec, p.4606-4609. 1994.
- KANEKO K., NICHOLSON D., QUIRKE N., *Mol Sim*, n.13, p.161. 1994.
- KASUMOV A. Y., DEBLOCK R., *et al.*, *Science*, 284, 1508 (1999).

- KELLER J. U., DREISBACH F., RAVE H., *et al.* Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption* 1999;5:199–214.
- KIANG C. H., GODDARD III W. A., BEYERS R., SALEM J.R., BETHUNE D.S., *J. Phys. Chem.*, 98, 6612 (1994).
- KIANG, C. H., W. A. GODDARD, *et al.* Carbon Nanotubes with Single-Layer Walls. *Carbon*, v.33, n.7, p.903-914. 1995.
- KIANG, C. H., W. A. GODDARD, *et al.* Catalytic effects of heavy metals on the growth of carbon nanotubes and nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.57, n.1, Jan, p.35-39. 1996.
- KIM J.M., LEE N.S., *et al.*, 14th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Mater, Kirchberg, Austria, Marck 2000.
- KNON Y.K., TOMANEK D., IJIMA S., *Phys.Rev.Lett*, 82, 1470 (1999).
- KROTO, H. W., J. R. HEATH, *et al.* C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, v.318, n.6042, p.162-163. 1985.
- KRATSCHEMER, W., L. D. LAMB, *et al.* Solid C-60 - a New Form of Carbon. *Nature*, v.347, n.6291, Sep 27, p.354-358. 1990.
- KURTI, J., KUZMANY H., *et al.* Resonance Raman investigation of single wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, v.103, n.1-3, Jun, p.2508-2509. 1999.
- LAGRANGE, P. E A. HEROLD. Chemisorption of Hydrogen by Graphite-Potassium Intercalation Compounds. *Carbon*, v.16, n.4, p.235-240. 1978.
- LAMARI, M., AOUIFI A., *et al.* Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption. *Aiche Journal*, v.46, n.3, Mar, p.632-646. 2000.
- LAMBERT, J. M., P. M. AJAYAN, *et al.* Improving Conditions Towards Isolating Single-Shell Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.226, n.3-4, Aug 19, p.364-371. 1994.
- LAMBERT, J. M., P. M. AJAYAN, *ET AL.* Synthesis of Single and Multishell Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals*, v.70, n.1-3, Mar 15, p.1475-1476. 1995.
- LAUERHAAS J. M., DAI J. Y., SATLUR A E CHANG R. P. H., *J Mater Res* 1997;12:1536.
- LEE S. M. E LEE Y. H., *Appl Phys Lett* 2000;76:2877.
- LEE, S. M., K. S. PARK, *et al.* Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, v.113, n.3, Jul 3, p.209-216. 2000.
- LEE, C. J., KIM D. W., *et al.* Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, v.312, n.5-6, Oct 29, p.461-468. 1999.
- LEFEBVRE, J., ANTONOV R. D., *et al.* Single-wall carbon nanotube based devices. *Carbon*, v.38, n.11-12, p.1745-1749. 2000.
- JOHNSON A T., *Carbon*, 38, 1745 (2000).
- LI M. The characteristic study of methane adsorption on AX-21 activated carbon. Master Dissertation, Chemical Engineering Institute of TianJin University, Tianjin, 1998.
- LI S., JIANG F., FAN G., WANG L. XIONG C., and MO H., Study of the Blue Luminescence in Unintentional Doped GaN Films Grown by MOCVD *Journal of Luminescence*, 106(3-4):219-223, 2004



- LI, D. C., Dai L. M., *et al.* Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis. *Chemical Physics Letters*, v.316, n.5-6, Jan 21, p.349-355. 2000.
- LI, Q. W., YAN H., *et al.* Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, v.42, n.4, p.829-835. 2004.
- LI, Y. L., YU Y. D., *et al.* A novel method for synthesis of carbon nanotubes: Low temperature solid pyrolysis. *Journal of Materials Research*, v.12, n.7, Jul, p.1678-1680. 1997.
- LIMA M.D., ANDRADE, M.J., TOMIOLO J.C., BERGMANN C. P. Nanocrystallite Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and amorphous CrO<sub>3</sub> produced by solution combustion synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, em publicação.
- LIN X., WANG X. K., *et al.* Large-Scale Synthesis of Single-Shell Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters*, v.64, n.2, Jan 10, p.181-183. 1994.
- LIU, C., FAN Y. Y., *et al.* Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, v.286, n.5442, Nov 5, p.1127-1129. 1999.
- LIU F., ZHANG X., *et al.*, Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball
- LIU, B. C., LYU S. C., *et al.* Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst. *Chemical Physics Letters*, v.383, n.1-2, Jan 1, p.104-108. 2004.
- LOISEAU, A. E H. PASCARD. Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method. *Chemical Physics Letters*, v.256, n.3, Jun 28, p.246-252. 1996.
- LYU, S. C., LIU B. C., *et al.* Large-scale synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethylene. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n.5, Feb 5, p.1613-1616. 2004.
- MADDOX, M. W., GUBBINS K. E.. Molecular Simulation of Fluid Adsorption in Buckytubes. *Langmuir*, v.11, n.10, Oct, p.3988-3996. 1995.
- MADDOX, M. W., SOWERS S. L., *et al.* Molecular simulation of binary mixture adsorption in buckytubes and MCM-41. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, v.2, n.1, p.23-32. 1996.
- MANZI S, VALLADARES D, MARCHESE J, ZGRABLICH G. *Adsorp Sci Technol* 1997;15(4):301-9.
- MASER, W. K., BERNIER P., *et al.* Elaboration and characterization of various carbon nanostructures. *Synthetic Metals*, v.81, n.2-3, Aug 15, p.243-250. 1996.
- MAURON, P., EMMENEGGER C., *et al.* Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO. *Diamond and Related Materials*, v.12, n.3-7, Mar-Jul, p.780-785. 2003.
- MENON, M., SRIVASTAVA D.. Carbon nanotube based molecular electronic devices. *Journal of Materials Research*, v.13, n.9, Sep, p.2357-2362. 1998.
- MITCHELL D.R.G., YOUNG D.J., KLEEMANN W. Carburation of heat-resistant steels, *Materials and Corrosion* 49, p. 231-236, 1998.
- MOMMER, N., HIRSCHER M., *et al.* Influence of the microstructure on the desorption kinetics of single- and multiphase LaNiFe alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.266, n.1-2, Feb 20, p.255-259. 1998.
- MURAKAMI M., HIRAKAWA M., *et al.*, *Appl. Phys.Lett.*, 76, 1776, (2000).

- NOMURA K., AKIBA E., ISHIDO Y., HAYAKAWA H., ONO S., J. Nat. Chem. Lab. Indust. 85 (1990) 89
- OGURO K., KATO A., SUZUKI H., MIYAMURA H., ISHII E., BULL. Gov. Res. Inst. Osaka 38 (1987) 28.
- ORIMO S., ZÜTTEL A., *et al.*, H ydrogen interaction with carbon nanostructures: current situation and future prospects, Journal of Alloys and Compounds 356–357 (2003) 716–719
- PANELLA B., HIRSCHER M., ROTH S., Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures, Carbon 43 (2005) 2209–2214
- PATIL K. C., ARUNA S.T., MIMANI T., Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6, p. 507–512, 2002.
- PÉREZ-CABERO M., ROMEO E., *et al.*, Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach, Journal of Catalysis 224, p. 197–205, 2004.
- PIERARD, N., FONSECA A., *et al.*, Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes, Carbon 42 (2004) 1691–1697
- PINKERTON F., WICKLE B., *et al.*, Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec, Canadian Hydrogen Association, 2000.
- QIN, L. C. CVD-synthesis of carbon nanotubes. Journal of Materials Science Letters, v.16, n.6, Mar 15, p.457-459. 1997a.
- QIN, L. C., IJIMA S.. Fibrilliform growth of carbon nanotubes. Materials Letters, v.30, n.4, Mar, p.311-314. 1997b.
- QIN, L. C., ZHOU D., *et al.* Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. Applied Physics Letters, v.72, n.26, Jun 29, p.3437-3439. 1998.
- YANG R.T., Carbon, n. 38, p. 623. 2000.
- RAO, A. M., RICHTER E., *et al.* Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. Science, v.275, n.5297, Jan 10, p.187-191. 1997.
- REPZKA M., LAMP P. E CASSA LILLO M. A., J Phys Chem B 1998;102:10894.
- RINZLER, A. G., J. LIU, *et al.* Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. Applied Physics a-Materials Science & Processing, v.67, n.1, Jul, p.29-37. 1998.
- RINZLER, A. G., J. H. HAFNER, *et al.* Unraveling Nanotubes - Field-Emission from an Atomic Wire. Science, v.269, n.5230, Sep 15, p.1550-1553. 1995.
- RITTMAYER, P. E WIETELMANN, U., Hydrides. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> ed., BOHNET, M, *et al.*, Wiley-VCH, (1996), A13, 199
- RODRIGUEZ N. IN: HOWARD PF, editor. Proceedings of the Ninth Canadian Hydrogen Conference "Hydrogen Power Now", Vancouver, Canada, Published by Canadian Hydrogen Association, 1999.
- RODRIGUEZ N., MRS 1996 Fall Meeting, 2-6 Dezembro, Boston, Paper D 11.6.
- SAITO R., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M.S., "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press, London, (1998).
- SAITO, Y., K. KAWABATA, *et al.* Single-Layered Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Assistance of Rare-Earths in a Carbon-Arc. Journal of Physical Chemistry, v.99, n.43, Oct 26, p.16076-16079. 1995.

- SAITO Y., UEMURA S., Carbon., 38, 169, (2000).
- SAITO Y., UEMURA S., Hamaguchi K., Jpn.J.Appl.Phys., 37, L346 (1998).
- SCHAPER A.K., HOU H., GREINER A., PHILLIPP F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth, Journal of Catalysis 222, p. 250–254, 2004.
- SCHIMID H., FINK H.W., Appl.Phys Lett, 70, 2679 (1997).
- SERAPHIN, S. E D. ZHOU. Single-Walled Carbon Nanotubes Produced at High-Yield by Mixed Catalysts. Applied Physics Letters, v.64, n.16, Apr 18, p.2087-2089. 1994.
- SIMONYAN, V. V., J. K. JOHNSON, *et al.* Molecular simulation of xenon adsorption on single-walled carbon nanotubes. Journal of Chemical Physics, v.114, n.9, Mar 1, p.4180-4185. 2001.
- SITE DO CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA MECÂNICA: Consulta em Março de 2007. Disponível em <http://www.cdtm.com.br/artigostecnicos>.
- SMALLEY, R. E. From Dopyballs to Nanowires. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.19, n.1-2, Apr 19, p.1-7. 1993.
- SMALLEY, R. E. Self-Assembly of the Fullerenes. Accounts of Chemical Research, v.25, n.3, Mar, p.98-105. 1992.
- STEPANEK I, MAURIN G, BERNIER P, GAVILLET J, LOISEAU A, Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, Published by Edwards R. ChemPhys Lett 2000;331:125. International Hydrogen Association, 1998. p. 1201.
- STROBEL, R., L. JORISSEN, *et al.* Hydrogen adsorption on carbon materials. Journal of Power Sources, v.84, n.2, Dec, p.221-224. 1999.
- SUBRAMONEY, S., R. S. RUOFF, *et al.* Radial Single-Layer Nanotubes. Nature, v.366, n.6456, Dec 16, p.637-637. 1993.
- SUGANO, M., A. KASUYA, *et al.* Resonance Raman scattering and diameter-dependent electronic states in single-wall carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, v.292, n.4-6, Aug 14, p.575-579. 1998.
- TAKIZAWA, M., S. BANDOW, *et al.* Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts. Chemical Physics Letters, v.326, n.3-4, Aug 18, p.351-357. 2000.
- TANG, S., Z. ZHONG, *et al.* Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts. Chemical Physics Letters, v.350, n.1-2, Dec 14, p.19-26. 2001.
- TANS, S. J., A. R. M. VERSCHUEREN, *et al.* Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. Nature, v.393, n.6680, May 7, p.49-52. 1998.
- TEIZER, W., R. B. HALLOCK, *et al.* He-4 desorption from single wall carbon nanotube bundles: A one-dimensional adsorbate (vol 82, pg 5305, 1999). Physical Review Letters, v.84, n.8, Feb 21, p.1844-1845. 2000.
- TERRONES, M., N. GROBERT, *et al.* Controlled production of aligned-nanotube bundles. Nature, v.388, n.6637, Jul 3, p.52-55. 1997.
- THESS, A., R. LEE, *et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science, v.273, n.5274, Jul 26, p.483-487. 1996.

- TIBBETTS G. Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec, 28–31 May, Canadian Hydrogen Association, 2000.
- TROJANOWICZ M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review, v. 25, n. 5, p. 480-489. 2006
- TSAI, S. H., C. W. CHAO, *et al.* Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis. *Applied Physics Letters*, v.74, n.23, Jun 7, p.3462-3464. 1999.
- VACCARINI, L., C. GOZE, *et al.* Purification procedure of single walled carbon nanotubes. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule B-Mecanique Physique Astronomie*, v.327, n.9, Sep, p.925-931. 1999.
- VARGAFTIK N. B. Handbook of physical properties of liquids and gases, pure substances and mixtures, 2nd ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1975.
- VERMESSE, J., LEVESQUE D. Simulations of Adsorption on Microporous Interfaces. *Molecular Physics*, v.77, n.5, Dec 10, p.837-844. 1992.
- VIVIEN, L., E. ANGLARET, *et al.* Single-wall carbon nanotubes for optical limiting. *Chemical Physics Letters*, v.307, n.5-6, Jul 9, p.317-319. 1999.
- WAL R. L., TICICH T. M., CURTIS V. E., Substrate–support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth, *Carbon*, 39 (2001) 2277-2289.
- WANG, Q. Y. E J. K. JOHNSON. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *Journal of Chemical Physics*, v.110, n.1, Jan 1, p.577-586. 1999.
- WANG, Q. Y., J. K. JOHNSON, *et al.* Path integral grand canonical Monte Carlo. *Journal of Chemical Physics*, v.107, n.13, Oct 1, p.5108-5117. 1997.
- WANG Q. E JOHNSON J.K., *J Phys ChemB* 2000;103:4809.
- WANG Q.H., CORRIGAN T.D., *et al.*, *Appl.Phys.Lett.* 70, 3308 (1997).
- WANG Q.H., SETLUR A.A., *et al.* , *Appl Phys.Lett.*, 72, 2912 (1998).
- WANG S., JOSELEVICH E., WOOLLEY A., CHENG CH., LIEBER CH., *Nature*, 394, 52 (1998).
- WANG, Z. L., P. PONCHARAL, *et al.* Measuring physical and mechanical properties of individual carbon nanotubes by in situ TEM. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.61, n.7, Jul, p.1025-1030. 2000.
- WEBB P. A. e ORR C., *Analytical methods in fine particle technology*, Micrometrics Instrument Corp., 1997, Norcross, 1997.
- WESTLAKE, D. J., *J. Less-Common Met.* (1983) 91, 275
- WILLIAMS K. E EKLUND PC., *Chem Phys Lett* 2000;320:352.
- WU H. B., CHEN P., LIN J. E TAN K. L., *Int J Hydrogen Energy* 2000; 25:261.
- XU, J. M., X. B. ZHANG, *et al.* Preparation of Mg<sub>1-x</sub>FexMoO<sub>4</sub> catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency. *Diamond and Related Materials*, v.13, n.10, Oct, p.1807-1811. 2004.
- YAN, H., Q. W. LI, *et al.* Possible tactics to improve the growth of single-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Carbon*, v.40, n.14, p.2693-2698. 2002.

- YANG, R. T. Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. *Carbon*, v.38, n.4, p.623-626. 2000.
- YANG XD. A study of supercritical methane storage by adsorption. Doctoral dissertation, Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering of Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 2001.
- YE, Y., C. C. AHN, *et al.* Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, v.74, n.16, Apr 19, p.2307-2309. 1999.
- YILDIRIM T., CIRACI S., Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium, *Physical Review Letters*, 94, 175501 (2005).
- YIN, Y. F., T. MAYS, *et al.* Molecular simulations of hydrogen storage in carbon nanotube arrays. *Langmuir*, v.16, n.26, Dec 26, p.10521-10527. 2000.
- YOON, Y. J. E. H. K. BAIK. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, v.10, n.3-7, Mar-Jul, p.1214-1217. 2001.
- YUDASAKA, M., T. KOMATSU, *et al.* Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. *Chemical Physics Letters*, v.278, n.1-3, Oct 24, p.102-106. 1997.
- ZHANG, Q., S. F. YOON, *et al.* Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.61, n.7, Jul, p.1179-1183. 2000.
- ZHAO, X., M. OHKOHCHI, *et al.* Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Carbon*, v.35, n.6, p.775-781. 1997.
- ZHENG QR. A study of hydrogen storage by adsorption on multi-walled carbon nanotube. Doctoral dissertation, Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering of Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200.
- ZHOU L., ZHOU Y., SUN Y., A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 29, p. 475 – 479. 2004.
- ZHOU Y., ZHOU L., *Ind Eng ChemRes*, n. 35, p. 4166. 1966.
- ZHOU Y., ZHOU L., *Science China*, n. 39, p. 598. 1996.
- ZHU H. W., CI L. J., CHEN A.,*et al.*, Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, p. 560. 2000.