

ESTUDO MORFOLÓGICO E ESTRUTURAL DO CRESCIMENTO DE  
NANODIAMANTE SOBRE FIBRA DE CARBONO COM DIFERENTES  
ÍNDICES DE GRAFITIZAÇÃO

Leonardo Iusuti de Medeiros

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil

leonardo@las.inpe.br

Erica Cristina Almeida

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil

erica@las.inpe.br

Maurício Ribeiro Baldan

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil

baldan@las.inpe.br

Neidênei Gomes Ferreira

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil

neidenei@las.inpe.br

*Resumo: Foi realizado neste trabalho o estudo do crescimento de filmes de nanodiamante sobre fibras de carbono. Com o interesse de observar as mudanças que ocorrem tanto nos filmes de nanodiamante quanto nas fibras de carbono, em função da variação da concentração de metano no ambiente de crescimento dos nanodiamantes. Também, foi possível estudar qual a influência dos índices de grafitação das fibras de carbono sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes de nanodiamante. Para caracterização foi utilizado as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS).*

*Palavras Chave: Nanodiamante, Fibra de Carbono, Compósito, Nanoestrutura*

## 1 – Introdução

Esse trabalho possibilitou a obtenção de um compósito nanoestruturado que é constituído por nanodiamante sobre fibra de carbono. As fibras de carbono usadas são obtidas com três diferentes índices de grafitação 1000, 1500 e 2000 °C. As fibras de carbono apresentam uma grande área superficial devido a sua estrutura. Quando utilizadas como substrato para crescimento de materiais nanoestruturados, podem ter sua área superficial aumentada. Com o aumento da área superficial estes compósitos podem ser utilizados na eletroquímica, como baterias e capacitores ou como sensores eletroquímicos (FERREIRA et al., 2003; FERREIRA et al., 2002; CHEN et al., 2003; ALMEIDA et al., 2005; KURAMITZA et al., 2001). Ainda estudando este compósito, pode-se avaliar as mudanças que ocorrem tanto no filme de nanodiamante quanto nas fibras de carbono, em função da variação da concentração de metano usado no ambiente de crescimento dos nanodiamantes. Também, é possível estudar qual a influência dos índices de grafitação das fibras de carbono sobre a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes de nanodiamante.

## 2 – Parte Experimental

### 2.1 – Obtenção das Fibras de Carbono a Partir do Precursor PAN

O precursor PAN (poliacrilonitrila) é o mais utilizado para a obtenção de fibras de carbono (DONNET e BANSAL, 1990). A PAN é um polímero atático (polímeros regulares cujas moléculas possuem distribuição aleatória de possíveis unidades configuracionais básicas, em proporção igual), linear que contém grupos nitrila altamente polares pendurados na estrutura principal de carbonos. Os princípios do processo de estabilização usados na fibras de carbono, são feitas sem a aplicação de uma tensão controlada nas fibras de PAN que compõem o feltro, resultando em um menor alinhamento das cadeias poliméricas em relação às fibras contínuas manufaturadas com estiramento, como mostra a figura 1. Consequentemente, as fibras do feltro carbonizado possuem um menor módulo de elasticidade, quando comparadas às propriedades das fibras produzidas com estiramento durante o processo de estabilização (Valente, 2001). As amostras de PAN foram oxidadas na faixa de temperaturas entre 200-300 °C. Este tratamento converte a fibra PAN termoplástica em uma cadeia termorrígida cíclica com incorporação de oxigênio à estrutura da fibra. Esse tipo de fibra é conhecida como PANox. Em seguida as amostras de PANox foram submetidas a três TTT(temperatura de tratamento térmico), 1000, 1500 e 2000°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1 L.h, permanecendo por 30 min na temperatura máxima de carbonização. As três amostras de fibras de carbonos são denotadas como FC-1000, FC-1500 e FC-2000.

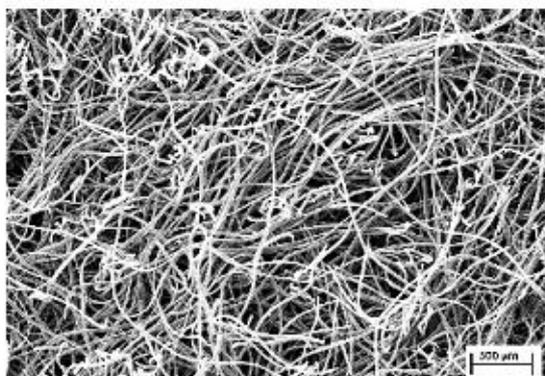


FIGURA 1 Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra FC-1000, em baixa amplitude (100 ×) mostra um baixo alinhamento das fibras de carbono.

O processo de carbonização foi realizado na Divisão de Materiais-AMR/CTA utilizando um forno de resistência elétrica da marca Etil com 3 zonas de aquecimento, feito sob encomenda para a Divisão.

## 2.2 – Obtenção dos filmes de nanodiamante sobre as fibras de carbono

Os filmes de nanodiamante foram obtidos pelo método de crescimento *HFCVD* (Hot Metal Filament Chemical Vapor Deposition) através da deposição química a partir da fase vapor. O processo consistiu em variar um dos parâmetros de crescimento, que foi a porcentagem de  $\text{CH}_4$  na mistura gasosa  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ . Para a deposição, foi utilizada concentração de 90 % de Ar, 10 % de  $\text{H}_2$  e uma concentração variável de 0,25 % a 1 % de  $\text{CH}_4$ . A Figura 2 mostra um esquema da parte interna do reator que foi utilizado nos experimentos para a deposição dos filmes de nanodiamante. A entrada de gases (A) ocorre na região de ativação, ou seja, acima dos filamentos, que estão perpendiculares aos eletrodos (B) e mantidos retilíneos através de pequenos pesos em suas extremidades (C). A amostra é colocada sobre o porta-substrato (D) e a temperatura de deposição foi atingida com aplicação de corrente, a partir de uma fonte DC SUPLITEC, modelo FA 5040 (fonte C.C, 0-50 V e 0-40 A) conectada aos eletrodos de cobre, os quais sustentam o filamento.

Os substratos utilizados foram fibras de carbono obtidas pelo precursor poliacrilonitrila em três diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os substratos foram posicionados no porta substrato a uma distância de aproximadamente 10 mm dos filamentos e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 600 °C durante um intervalo de 6 h. A temperatura do substrato, no reator, foi medida com um termopar de cromel-alumel, marca Etil, tipo K com bainha de inonel de 1/16 ”.

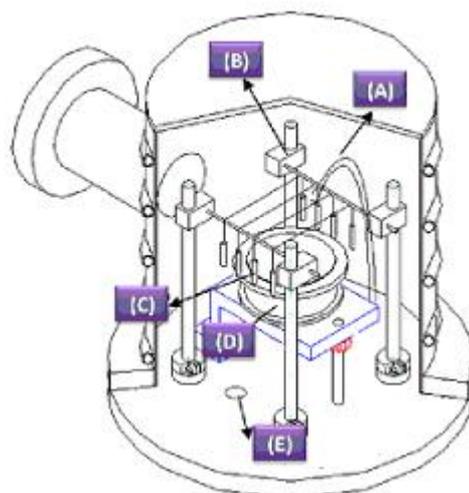


Figura 2. Esquema da parte interna do reator utilizado para a deposição dos filmes de nanodiamante: (A) entrada dos gases; (B) eletrodos; (C) pesinhos de cerâmica; (D) porta-substrato; (E) saída de gases/ entrada de ar.

### 3 – Resultados

#### 3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Espalhamento Raman

Na figura 3 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com os seus respectivos espectros Raman dos filmes de nanodiamante depositados sobre as três fibras de carbono, com concentração de  $\text{CH}_4$  de 1 %. Na figura 4 a concentração de 0.5% de metano e na figura 5 0,25% de metano. É visto na figura 3 as imagens A1 e A2 mostram uma formação de aglomerado tipo “Ballas” de nanodiamante, ocasionados pela menor taxa de crescimento devido o oxigênio existente nas fibras 1000. As imagens B1 e B2 referentes as fibras 1500 mostram uma diminuição dos aglomerados devido o aumento da taxa de crescimento, que ocorre pois as fibras 1500 apresentam menor concentração de oxigênio. Nas imagens C1 e C2 o tamanho dos grãos de nanodiamante são menores pois a quantidade de oxigênio é muito baixa.

Na figura 4 as imagens se assemelham as imagens da figura 3 pois a quantidade de metano existente no ambiente de crescimento embora seja menor ainda é suficiente para realizar as recombinações com o oxigênio existente nas fibras 1000 e 1500 e participar do processo de crescimento. Na figura 5 a concentração de metano é baixa e formando nas fibras 1000 um filme bastante irregular, devido a grande quantidade de oxigênio nessas fibras. Nas fibras 1500 a morfologia melhora diminuindo a rugosidade superficial do filme favorecido pela redução na quantidade de oxigênio. Na fibra 2000 o tamanho de grão é reduzido formando um filme mais homogêneo, devido a maior quantidade de grupos grafíticos existentes nessas fibras.

As diferenças morfológicas observadas com a diminuição da concentração de  $\text{CH}_4$  foram refletidas nos espectros Raman de primeira ordem. Os espectros Raman dos filmes de nanodiamante depositados sobre as FC medidos usando excitação do laser em 514,5 nm estão apresentados na figura 3,4 e 5 denotados como A3, B3 e C3 que

correspondem às amostras ND/FC-1000, ND/FC-1500 e ND/FC-2000, respectivamente. Para os espectros de espalhamento Raman das figuras 3,4 e 5 os picos e bandas mais comumente observados são:

- Posição em  $1100-1150\text{ cm}^{-1}$  - Comumente atribuído ao transpoliacetileno
- Posição em  $1332\text{ cm}^{-1}$  - Linha Raman de primeira ordem para o diamante cristalino
- Posição em  $1340-1360\text{ cm}^{-1}$  - Referente ao carbono amorfo  $\text{sp}^2$  (banda D)
- Posição em  $1430-1470\text{ cm}^{-1}$  - Também atribuída ao transpoliacetileno
- Posição em  $1520-1580\text{ cm}^{-1}$  - Referente ao carbono amorfo  $\text{sp}^2$  (banda G)

Em todos os espectros de espalhamento Raman o sinal do pico do diamante cristalino está fraco porque o sinal da banda D está alto e sobrepõe o pico do diamante. O espalhamento Raman com excitação em  $514,5\text{ nm}$  é mais sensível a fase gráfica  $\text{sp}^2$  do que a fase do diamante  $\text{sp}^3$ . A sensibilidade da fase  $\text{sp}^2$  do carbono neste comprimento de onda é aproximadamente 50 vezes maior do que a fase  $\text{sp}^3$  do carbono.

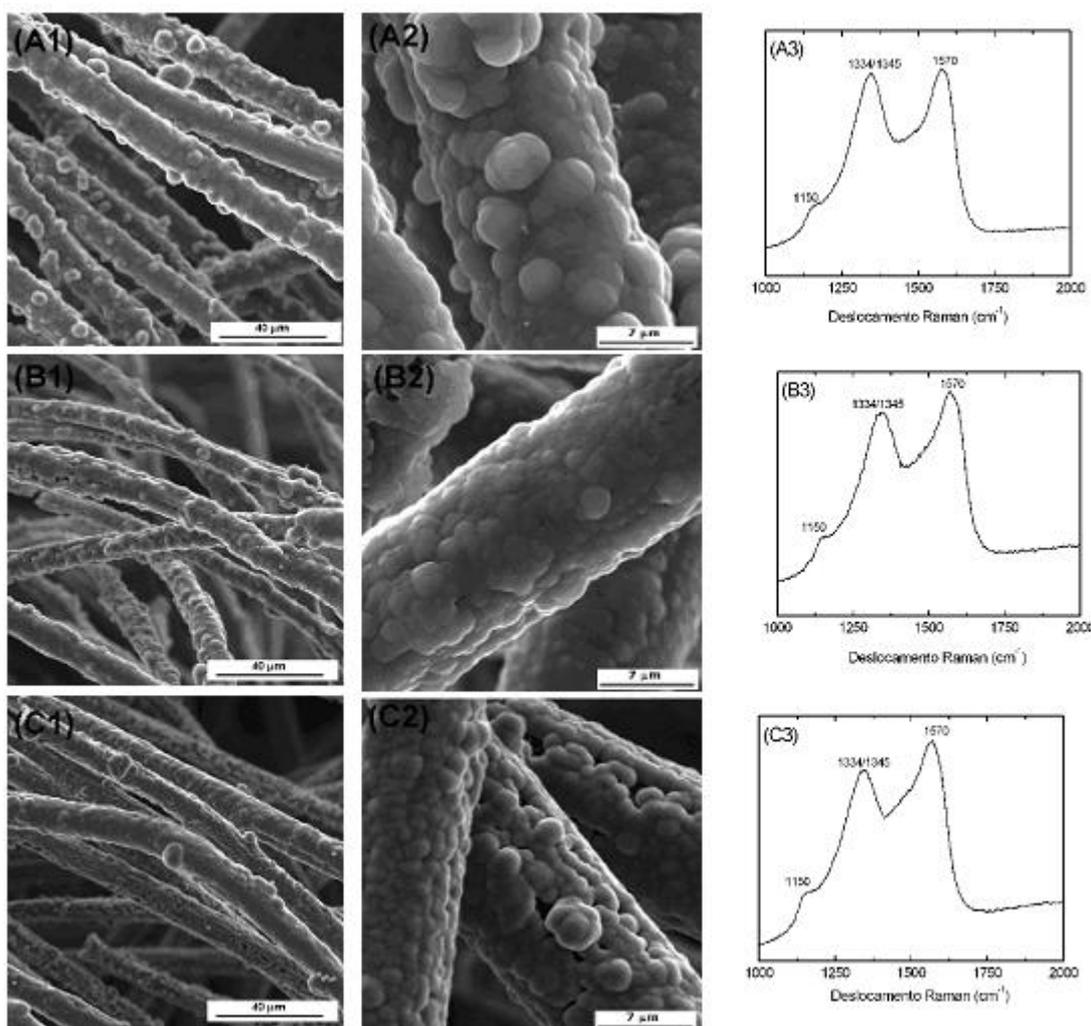


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura juntamente com os espectros Raman dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de  $\text{CH}_4$  de 1 %: ND/FC-1000 (A1, A2 e A3), ND/FC-1500 (B1, B2 e B3) e ND/FC-2000 (C1, C2 e C3).

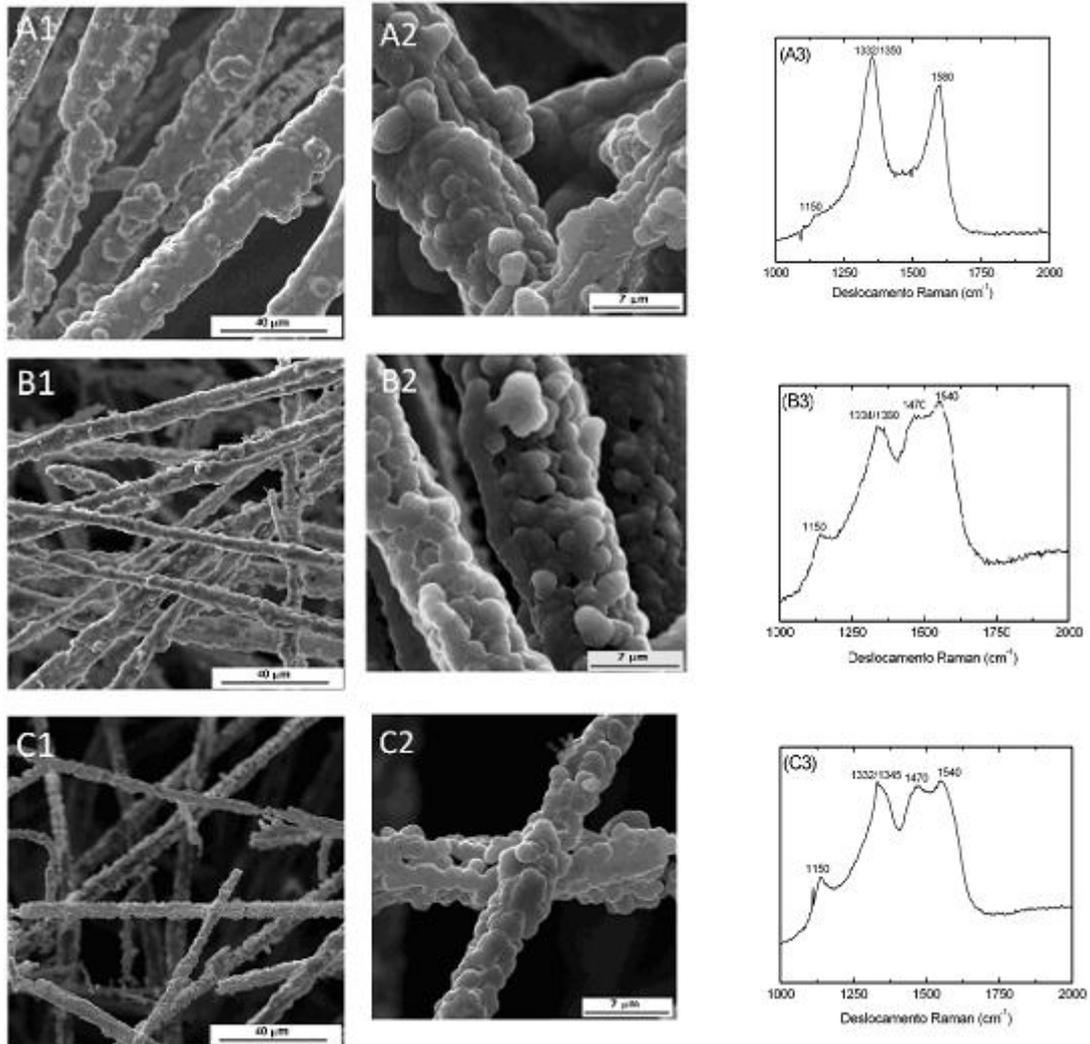


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura juntamente com os espectros Raman dos filmes de nanodiamante crescidos sobre as fibras de carbono com concentração de  $\text{CH}_4$  de 0,25 %: NCD/CF-1000 (A, A1 and A2), NCD/CF-1500 (B, B1 and B2) e NCD/FC-2000 (C, C1 e C2).

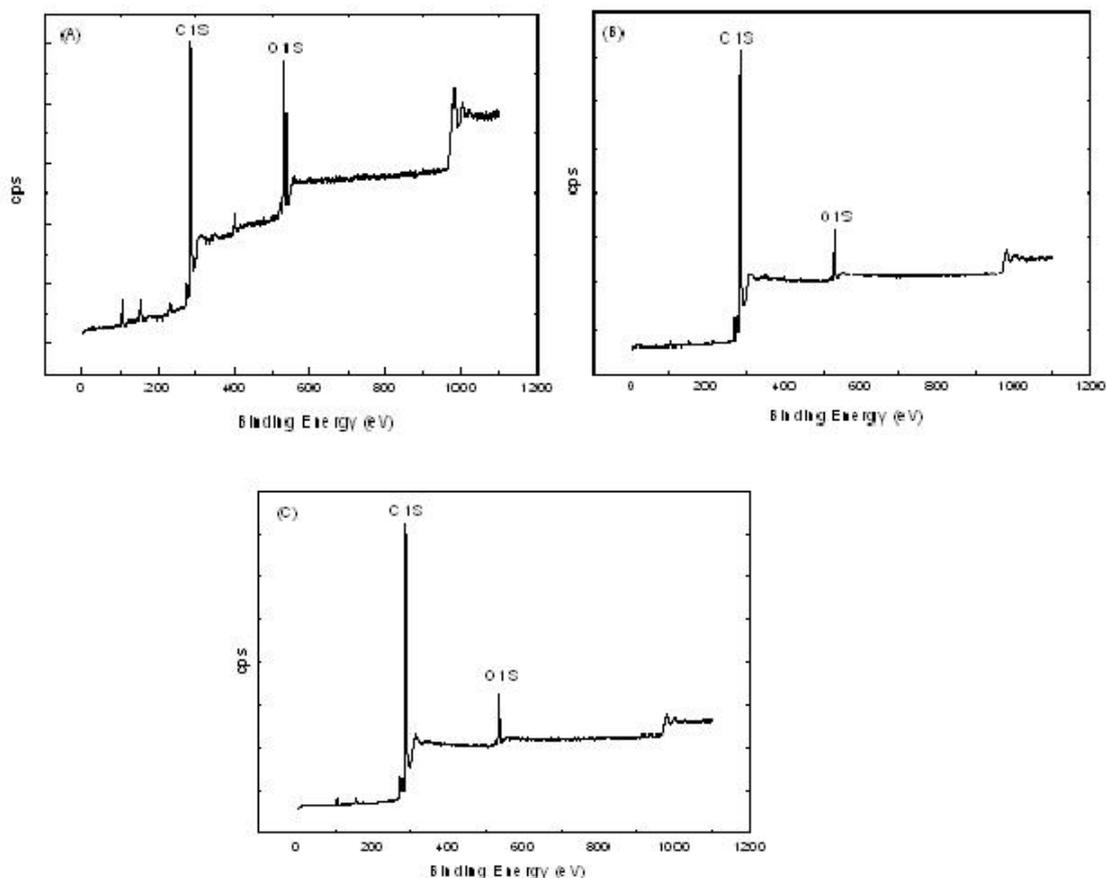


Figura 6 Espectro estendido de XPS das amostras de FC com diferentes índices de grafitação (A) FC-1000 (B) FC-1500 e (C) FC-2000°C.

Os espectros de XPS apresentados na figura 6 mostram que as fibras 1000 possuem em sua estrutura uma grande quantidade de oxigênio, o que interfere no processo de crescimento dos filmes de nanodiamante. Já nas fibras 1500 a quantidade de oxigênio é muito menor que as da fibra 1000 e pelas imagens de MEV é possível ver que a morfologia dos filmes não é tão influenciada quanto a do caso anterior. Na fibra 2000 a quantidade de oxigênio é menor ainda e juntamente com o aumento dos grupos grafíticos

#### 4 – Conclusão

Foi obtido com sucesso filmes de nanodiamante sobre fibras de carbono otimizando diferentes parâmetros experimentais tanto no crescimento dos filmes como na produção das FC, a partir da PAN, carbonizadas em temperaturas de 1000, 1500 e 2000 °C. Os resultados obtidos mostram que com o aumento da concentração de metano para 0,5% e 1% a interação do oxigênio com o carbono e o hidrogênio continua a acontecer porém como o ambiente de crescimento está com excesso de carbono os efeitos causados por essas interações sobre a morfologia dos filmes são bastante atenuados não interferindo mais de forma a prejudicar a formação do filme.

## 5 – Referências

DONNET, J-B.; BANSAL, R.C. Carbon fibers. New York: Marcel Dekker, p470, 1990.

E.C. ALMEIDA, A.V. DINIZA, V.J. TRAVA-AIROLDI AND N.G. FERREIRA Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations. Thin Solid Films, v.485, p 241-246, 2005.

Ferreira, N.G.; Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; Trava-Airoldi, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. Diamond and Related Materials, v. 11, n.8, p. 1523-1531, Aug 2002.

HIDEKI KURAMITZA, YOHSUKE NAKATAA, MIKIO KAWASAKIB AND SHUNITZ TANAKA, Electrochemical oxidation of bisphenol A. application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. Chemosphere, v.45, p 37-43, 2001.

N. G. FERREIRA, L. L. MENDONÇA, V. J. T. AIROLDI AND J. M. ROSOLEN Electrochemical intercalation of lithium into boron-doped CVD diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. Diamond and Related Materials, v.12, p 596-600, 2003.

Valente, C.O. Ativação de Feltro de PAN em Plasma de Oxigênio. 2001. 108p. Tese (Mestrado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.