



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

## **TRATAMENTO TÉRMICO E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO**

*Tratamento térmico em vácuo e em atmosfera inerte de nanotubos  
alinhados produzidos com mistura de cânfora / ferroceno*

### **RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)**

Crystal Badra Fernandes Rosa (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: crystal@las.inpe.br

Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE, Orientador)  
E-mail: corat@las.inpe.br

#### **COLABORADORES**

Erica Freire Antunes (ITA/INPE)  
Anderson de Oliveira Lobo (ITA/INPE)

Julho de 2008

## **Folha de Aprovação**



*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”*  
*(Albert Einstein)*



*Meus pais e irmãos,  
Vera Lúgia Badra,  
Sérgio Fernandes Rosa,  
Lúgia Badra Fernandes Rosa e  
Alexandre Badra Fernandes Rosa*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em especial ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao orientador Prof. Dr. Evaldo José Corat, pelo conhecimento passado, pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos colaboradores, Dra Erica Freire Antunes e Anderson de Oliveira Lobo, pelo conhecimento passado, paciência e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Dr. Luiz Cláudio Pardini e Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves, da Divisão de Materiais – AMR, por disponibilizar fornos de alta temperatura.



# TRATAMENTO TÉRMICO E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO

*Tratamento térmico em vácuo e em atmosfera inerte de nanotubos alinhados produzidos com mistura de cânfora / ferroceno*

## RESUMO

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima, os CNTs têm sido investigados por muitos pesquisadores por todo o mundo. Seu grande comprimento (da ordem de microns) e seu pequeno diâmetro (poucos nanômetros) resultam em uma grande razão de aspecto. Assim sendo, são considerados um material quase unidimensional e, portanto, espera-se que possuam propriedades eletrônicas, mecânicas e moleculares diferenciadas.

Os CNTs nada mais são do que uma variedade alotrópica do carbono, formado por folhas de grafeno, as quais são compostas por carbono com ligações do tipo  $sp^2$ , enroladas em forma de cilindro com diâmetros nanométricos. Geralmente estão classificados em dois grupos principais, de acordo com a quantidade de folhas de grafeno por que é constituído: se por apenas 1 folha de grafeno, é chamado de SWCNTs (do inglês, *single-walled carbon nanotubes*); se composto por várias folhas de grafeno concêntricas, temos os MWCNTs (*do inglês, multi-walled carbon nanotubes*).

Neste trabalho, MWCNTs são produzidos por CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) térmico a partir de misturas de cânfora com ferroceno (16%) a 850°C. O pó de nanotubos produzido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman (laser 514nm) e Difração de Raio-X. Tratamentos térmicos em atmosfera inerte e em vácuo foram feitos para remoção do Fe, a 1500 e 1800° C. Tratamentos similares foram realizados por Huang, e se revelaram mais efetivos do que tratamentos ácidos. Resultados indicam, além da remoção do Fe, maior grafitização dos nanotubos.



## ABSTRACT

Since its discovery in 1991 by Iijima, the carbon nanotubes (CNTs) has been investigated by many researchers in the whole world. Its large length (in order of microns) and its small diameter (few nanometers) results in a high aspect ratio. They are considered an almost one-dimensional material. Therefore, it is expected that they possess differentiated electronic, mechanical and molecular properties.

The CNTs are an allotropic variety of carbon, formed by graphene layers, which are composed of carbon with  $sp^2$  binding, rolled in form of cylinder with a nanometer diameter. Generally they are classified in two main groups, according to the number of graphene layers: if by only 1 sheet of graphene, it is called SWCNTs (single-walled carbon nanotubes); if composed by some concentric layers of graphene, we have the MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes).

In this work, MWCNTs is produced by Chemical Vapour Deposition (CVD) from a mixture of camphor with ferrocene (16%) at 850°C. The powder of nanotubes produced was analyzed by Scanning Electron Microscopy, Raman Spectroscopy (laser 514 nm) and X-Ray Diffraction.

Thermal treatments in inert atmosphere and vacuum had been made for removal of the residual Fe at 1500°C and 1800°C. Similar treatments had been carried out by Huang, and they had disclosed more effective than acid treatments. Results indicate, beyond the removal of the Fe, greater graphitization of carbon nanotubes.



## SUMÁRIO

	PÁG.
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>16</b>
<b>COMENTÁRIOS INICIAIS.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
2.1. Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos.....	21
2.2.1 <i>Nanotubos de Carbono Paredes Simples</i> .....	22
2.2.2 <i>Nanotubos de Carbono Paredes Múltiplas</i> .....	23
2.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	24
2.2 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	24
2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	25
2.4 <i>Raio-X</i> .....	28
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
3.1. Processo de preparação dos nanotubos de carbono.....	32
3.1.1 <i>Tratamento Térmico</i> .....	33
3.2. Espectroscopia Raman.....	34
3.3. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	35

3.4. Difração por Raio-X.....	35
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 Microscopias Eletrônica (MEV).....	36
4.2 Espectroscopia Raman.....	39
4.3 Raio-X.....	41
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>44</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Configuração geométrica dos NCPS.....	24
<b>Figura 2</b> – Estruturas geométricas de SWCNTs.....	25
<b>Figura 3</b> – Exemplo de nanotubo de carbono paredes múltipla.....	25
<b>Figura 4</b> – Esquema de microscópio eletrônico de varredura.....	29
<b>Figura 5</b> – Esquema de formação de imagem por microscopia eletrônica (MEV) .....	29
<b>Figura 6</b> – Lei de Bragg aplicada em um monocristal.....	31
<b>Figura 7</b> – Forno tubular para preparação de nanotubos de carbono.....	34
<b>Figura 8</b> – Perfil do forno para ajuste de temperatura em 850 e 1000°C.....	34
<b>Figura 9</b> – Forno usado para os tratamentos térmicos.....	35
<b>Figura 10</b> – Diagrama de blocos do sistema micro-Raman dispersivo 514,5 nm.....	36
<b>Figura 11</b> – Difratômetro de Raios-X (Philips PW1840).....	37
<b>Figura 12</b> – Aspecto de pó de nanotubo.....	38
<b>Figura 13</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do pó de nanotubo em diferentes ampliações.....	39
<b>Figura 14</b> – Pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico – 1500°C, 2h, atmosfera N <sub>2</sub> .....	39
<b>Figura 15</b> – Pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico – 1800°C, 2h, atmosfera N <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 16</b> – Pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico – 1500°C, 2h, vácuo.....	40
<b>Figura 17</b> – Espectro Raman dos pós de nanotubos antes e depois de cada tratamento térmico.....	41
<b>Figura 18</b> – Exemplo de deconvolução das bandas D, D' e G usando Origin Peak Fitting.....	41
<b>Figura 19</b> – Gráficos de análises dos Espectros Raman .....	42

**Figura 20** – Espectro de difração de Raio-X de uma amostra de grafite e uma amostra de fibra de carbono.....43

**Figura 21** – Esquema de Raio-X das amostras antes e depois dos tratamentos.....44

## COMENTÁRIOS INICIAIS

No cronograma inicial estava previsto para o primeiro trimestre apenas revisão bibliográfica e estágio de adaptação nos laboratórios, mas em função do SICINPE, a parte dos tratamentos térmicos foi também realizada.

Na parte de revisão bibliográfica, os principais artigos estudados foram:

- Wei Huang, Yao Wang, Guohua Luo, Fei Wei. **99% purity multi-walled carbon nanotubes by high temperature annealing.** Carbon (41) 2003; 2585-2590
- Qian-Ming Gong, Zhi Li, Ye Wang, Bin Wu, Zhengyi Zhang, Ji Liang. **The effect of high-temperature annealing on the structure and electrical properties of well-aligned carbon nanotubes.** Materials Research Bulletin (42) 2007; 474-481
- A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (24) 2005; 98-103
- T. Belin, F. Epron. **Characterization methods of carbon nanotubes: a review.** Materials Science and Engineering B (119) 2005; 105-118

No estágio de adaptação foram introduzidas as técnicas para obtenção e caracterização de nanotubos de carbono, tais como:

- Reator de plasma de microondas e forno para CVD térmico, para crescimento dos nanotubos.
- Espectroscopia Raman, Raio-X e Microscopia Eletrônica, para caracterização.

A parte de tratamento térmico foi realizada em cooperação com o AMR – CTA.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs)<sup>1</sup> e o reconhecimento de suas excepcionais propriedades físicas gerou um grande interesse e muita especulação de suas inúmeras possibilidades de aplicações em diversos segmentos<sup>2,3,4,5,6</sup>.

Devido a forma em que são produzidos, os CNTs geralmente contém catalisadores a base de metais de transição (Fe, Co e Ni) e outras impurezas carbonosas, como carbono amorfo e nanocápsulas multicamadas de carbono. A presença de impurezas pode ter significativa influência nas propriedades dos nanotubos e com isso mudar o comportamento de dispositivos construídos com este material. Para preservar as excelentes propriedades intrínsecas e aperfeiçoar seu desempenho, é requerida uma alta pureza dos nanotubos.<sup>7</sup>

Consideráveis problemas permanecem em todas as técnicas atuais de purificação. Filtração<sup>8,9,10,11,12</sup> e centrifugação<sup>13</sup> não são muito eficientes para a remoção das impurezas. Para tornar isto ainda pior, métodos de purificação química envolvendo oxidação<sup>14,15,16,17</sup> apenas se baseiam na diferença de resistência à oxidação, tanto térmica quanto química, entre CNTs e impurezas de carbono. A maior parte deles resulta não apenas na eliminação das impurezas, mas também na alteração do nanotubo ou até mesmo sua destruição. Além disso, os métodos de oxidação usualmente dão um rendimento muito baixo de nanotubos purificados.

Em nosso trabalho, apresentamos um método de purificação extremamente simples baseado no tratamento à alta temperatura sob condições de vácuo. Este tratamento é eficaz para a remoção dos catalisadores metálicos.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é descrito um breve histórico dos nanotubos de carbono, aspectos básicos sobre sua estrutura e nomenclaturas usualmente utilizadas. Uma breve descrição sobre os tratamentos térmicos utilizados e os métodos de obtenção de resultados também será abordada.

#### 2.1. Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos

Em 1991, o microscopista Sumio Iijima, estudava o material depositado no catodo durante a evaporação voltada para a síntese de fulerenos. Foi então que ele observou que a região central do depósito do catodo continha uma variedade de estruturas grafíticas fechadas, incluindo nanopartículas e nanotubos que não tinham sido observados anteriormente. Pouco tempo depois, Thomas Ebbesen e Pulickel Ajayan, do mesmo laboratório, mostraram como nanotubos poderiam ser obtidos em grandes quantidades simplesmente pela variação das condições de evaporação a arco voltaico. Esses fatos pavimentaram a explosão de pesquisas nas propriedades físico-químicas de nanotubos de carbono em todos os laboratórios mundiais. As “agulhas” inicialmente obtidas, apresentavam comprimento de até 1 mm, consistindo de tubos concêntricos fechados em uma das extremidades ou camadas de grafites enroladas. Foi constatado que o menor tubo apresentava 2,2 nm de diâmetro, que correspondia aproximadamente a um anel de 30 átomos de carbonos hexagonais<sup>18</sup>. Algumas destas agulhas consistiam de somente dois tubos fechados na extremidade, enquanto outros continham mais de 50. a separação entre os tubos era de 0,34 nm, que é correspondente à separação interlamelar entre as camadas de grafite. Os nanotubos de carbono são estruturas semelhantes ao fulereno, que consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais.

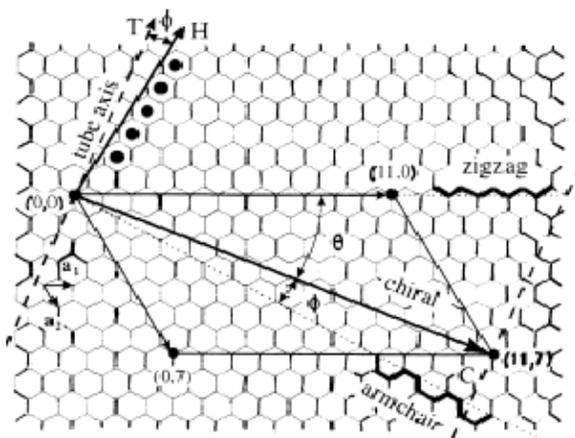
Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: Os nanotubos de carbono de paredes simples (do inglês Single Wall Carbon Nanotube - SWCNT) e os nanotubos paredes múltiplas (do inglês Multi Wall Carbon Nanotube - MWCNT).

### 2.1.1 Nanotubos de Carbono Parede Simples (SWCNTs)

Uma maneira simples de representar os SWCNT é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo à 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 elas na ordem de 0,34 nm. Como é mostrado na Figura 1, os SWCNTs podem ser construídos enrolando uma folha grafite tal modo que dois sítios cristalograficamente coincidam. O vetor  $\vec{C}$  que define a direção de enrolamento, denominado vetor “chiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros (n,m):

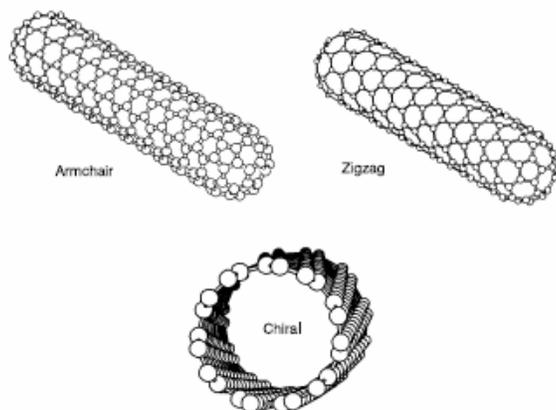
$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

onde,  $a_1$  e  $a_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafite. Quando  $n = m$ , são formados os nanotubos “armchair”; quando  $m = 0$ , são formados os nanotubos “zigzag”, e quando  $n \neq m \neq 0$  são formados os nanotubos “chiral”.



**Fig.1 – Configuração geométrica dos CNTs.**

Na figura 2 são mostrados esquematicamente, exemplos dos 3 tipos de nanotubos mencionados anteriormente.



**Fig. 2 – Estruturas geométricas de SWCNTs.**

### *2.1.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs)*

Os nanotubos construídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando uma folha de grafite), fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os quais, em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaço, entre as camadas do grafite de aproximadamente 0,339 nm). Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais. Na figura 3 é mostrado um exemplo de MWCNTs.



**Fig. 3 – Exemplo de nanotubo de carbono paredes múltipla**

## 2.2. Caracterização dos Nanotubos de Carbono

### 2.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica analítica bastante utilizada para caracterização de diferentes materiais carbonosos, tanto para os tipo-grafite quanto para os tipo-diamante. A grande versatilidade de materiais carbonosos surge da forte dependência de suas propriedades em relação à razão de ligações  $sp^2$  (tipo grafite) e  $sp^3$  (tipo diamante). Há muitas formas de carbonos com ligações tipo  $sp^2$  com vários graus de ordenação gráfica, indo desde monocristais de grafite, nanocristais a carbonos vítreos. Além disso, há carbonos amorfos que podem conter uma mistura de sítios  $sp^3$ ,  $sp^2$  e até  $sp^1$ , com a possível presença de mais de 60% de hidrogênio. A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como os índices  $(n,m)$ , diâmetro e quiralidade (ângulo quiral), grau de organização estrutural e presença de contaminantes.

Os espectros de MWCNTs são muito semelhantes aos de carbono pirolítico<sup>19</sup>. Todos os materiais gráficos, incluindo os MWCNTs mostram um forte pico na região de  $1580\text{cm}^{-1}$  (banda G), que é o modo de primeira ordem, conhecido como  $E_{2g}$ . Uma banda adicional próxima a  $1350\text{cm}^{-1}$  (banda D), e uma banda pouco intensa em torno de  $1620\text{cm}^{-1}$  (banda  $D'$ )<sup>20</sup>. No espectro Raman de segunda ordem as principais bandas são,  $2450\text{cm}^{-1}$ <sup>21</sup>,  $2705\text{cm}^{-1}$  ( $G'$ ),  $2945\text{cm}^{-1}$  ( $D+G$ ),  $3176\text{cm}^{-1}$  ( $2G$ ) e  $3244\text{cm}^{-1}$  ( $2D'$ )<sup>22 23</sup> com excitação  $514.5\text{nm}$ .

Estudos anteriores usando vários comprimentos de onda revelaram que o pico G não dispersa em grafites, grafite nanocristalinos ou carbonos vítreos. O pico G apenas dispersa em carbonos mais desordenados, onde essa dispersão é proporcional ao grau de desordem. A banda G em grafites não pode dispersar porque é modo de fônon ativo do cristal. Uma outra importante característica do espectro Raman de materiais gráficos está associada à banda característica de desordem (D), onde a dependência da sua posição com a variação do comprimento de onda do laser é independente do material carbonoso envolvido; ocorre em todos os materiais que contenham carbono  $sp^2$  com certo grau de desordem, tais como filmes de carbono multicomponente, carbono vítreo, grafite pirolítico altamente ordenado dopado com boro, carbono amorfo desordenado e mais recentemente em nanotubos de

carbono. Ainda sobre a banda D, o número de onda da mesma se desloca para valores maiores com o aumento da energia de excitação laser<sup>24,25,26</sup>.

Cálculos realizados para grafite, usando teoria de grupo, predizem apenas a origem da banda G. As bandas D e D' têm sua origem explicada como processo de segunda ordem, envolvendo a teoria de dupla ressonância. Essa teoria trata das curvas de dispersão de fônons em folhas de grafite (2D). Nos processos de dupla ressonância, a origem da banda D e outros picos menos intensos são explicados por um processo de espalhamento de segunda ordem, onde a intensidade Raman é aumentada por efeito de ressonância em dois processos consecutivos de espalhamento. Num processo de segunda ordem, um elétron com momento  $\mathbf{k}$  é (a) primeiro excitado a uma energia  $E_i(\mathbf{k})$  pelo fóton incidente; (b) espalhado para um estado  $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ ,  $E(\mathbf{k}+\mathbf{q})$  e então (c) retroespalhados para o estado  $\mathbf{k}$ ,  $E_f(\mathbf{k})$  e finalmente (d) recombinado com um buraco para produzir o fóton espalhado. Se  $\mathbf{k}=\mathbf{q}$ , e os estados  $E_i(\mathbf{k})$  ou  $E_f(\mathbf{k})$  corresponderem a um estado eletrônico real, a intensidade Raman é aumentada pelos dois fatores ressonantes nos denominadores na fórmula de intensidade, e isto é conhecido como processo Raman de dupla ressonância. Na dupla ressonância na Zona de Brillouin bidimensional, os elétrons em torno do ponto K são os relevantes para os processos Raman. Se a energia do laser aumenta, o vetor de onda  $\mathbf{k}$  do elétron e o vetor de onda  $\mathbf{q}$  do fônon aumentam e, portanto, a energia do fóton espalhado também. Por causa deste fato, o número de onda da banda D varia, ou seja, temos um ramo de fônon dispersivo. A origem da banda D' se deve ao mesmo processo, mas surge com elétrons próximos ao ponto  $\Gamma$ . Embora a teoria de dupla ressonância seja capaz de explicar corretamente o comportamento dispersivo das bandas D e D', o comportamento da intensidade e sua dependência com a energia de excitação ainda não foi esclarecido<sup>27,28</sup>.

Para efeitos práticos, geralmente utiliza-se a razão ID/IG, ID'/IG e largura das bandas para estimar o grau de cristalinidade dos materiais grafíticos. Quanto mais próximo de zero, maior qualidade cristalina<sup>29</sup>

### **2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na

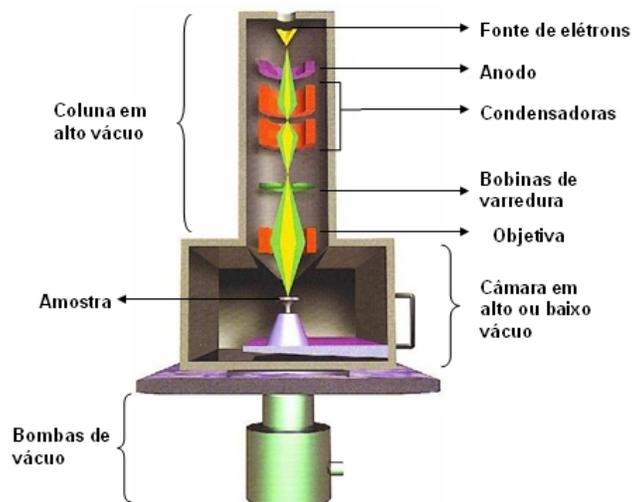
superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados – ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento sólido. Apesar da complexidade dos mecanismos para obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 Å) – atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) – enquanto no ótico é de 0,5 µm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química tornam o MEV uma ferramenta muito importante na análise dos materiais.

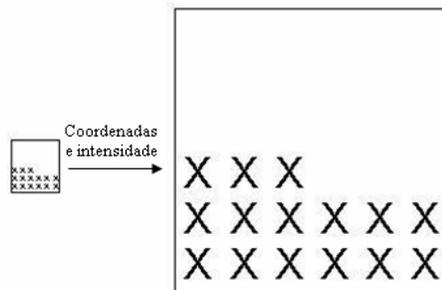
O MEV, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostras, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva, existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de ~1µm a ~6µm, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para micro análise (Fig. 4).



**Fig. 4 – Esquema do microscópio eletrônico de varredura**

Para formação das imagens (Fig.5), o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano x,y com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retro espalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida, a tela do *display* é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.



**Fig. 5 – Esquema de formação de imagem por microscopia eletrônica (MEV)**

Para a análise dos nanotubos de carbono, é necessária microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para medição de diâmetro, mas a microscopia convencional já basta para prévia visualização. Microscopia eletrônica de transmissão é requerida para visualização de estruturas internas dos tubos bem como contagem do número de camadas concêntricas.

## ***2.4 Difração de Raio-X***

Os cristais apresentam uma disposição regular de átomos cujo espaçamento entre os planos seria de poucos ângstroms. Laue colocou um pequeno monocristal em frente a um feixe de Raio-X e pode observar sobre um filme colocado a frente um conjunto de pontos característicos dos máximos de difração da radiação pelo cristal, demonstrando o caráter ondulatório do Raio-X. O Raio-X seria portanto uma radiação eletromagnética de comprimento ultra-curto.

A posição dos pontos de Laue depende dos detalhes da rede cristalina e do comprimento de onda do Raio-X incidente. Portanto, entender como se formam os máximos de difração era necessário para se obter informações sobre a estrutura do cristal ou sobre o Raio-X incidente.

Cada plano de átomos do cristal se comporta como uma superfície refletora. O Raio X incidente em cada plano de átomos do cristal é refletido conforme a lei da reflexão (o ângulo dos raios refletidos é igual a ângulo dos raios incidentes). Ocorre que, os raios que são refletidos em planos diferentes do cristal percorrendo caminhos diferentes e gerando uma diferença de fase entre os raios difratados nos diferentes planos. Esta diferença de fase poderá produzir interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento de onda do Raio-X, do ângulo de incidência e do espaçamento entre os sucessivos planos de átomos do cristal. Quando a diferença de fase entre os raios refletidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de onda ( $n\lambda$ ), teremos interferência construtiva. Esta condição define a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

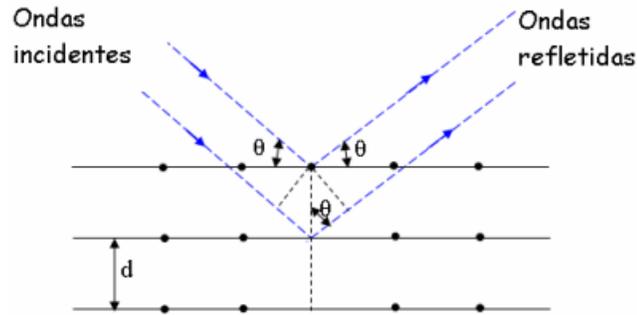
Onde:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda do feixe de raio-x incidente

d: distância entre as camadas atômicas do cristal

$\theta$ : ângulo de incidência



**Fig. 6 – Lei de Bragg aplicada em um monocristal**

Devido a sua natureza intrínseca, as características principais do padrão de difração de raio-X dos CNTs são semelhante aos do grafite, apresentando o pico (002 *l*) e uma família de picos (*h k 0*).

Conseqüentemente, o perfil da difração de raio X não é útil para diferenciar detalhes microestruturais entre o CNTs e o grafite, mas pode ajudar a determinar a pureza da amostra (catalisador, grupos funcionais)<sup>30</sup>.

Usando a posição do pico (002 *l*), o afastamento interplanar é frequentemente maior que em HOPG e perto do valor determinado no grafite turbostrático<sup>31,32</sup>, como as fibras de carbono e carbono vítreo. A posição do pico é deslocada de 26.5° em grafite para ~26° em 2θ para SWNTs. Além disso, a forma da linha dos picos (002 *l*) são enfraquecidos e alargados. A assimetria é causada pela presença de diferentes espécies cristalinas. Certamente, no mínimo duas estruturas estão geralmente presentes e são difícil de separar: partículas de grafite puro consistindo de um empilhamento de folhas de grafeno e planos de grafite enrolados constituindo um CNTs. Por outro lado, o decréscimo do espaçamento interplanar com o aumento do diâmetro das camadas<sup>33</sup> e distribuição dos diâmetros<sup>34</sup> internos modifica também a forma do pico (002 *l*). A intensidade e a largura do pico (002*l*) estão relacionadas ao número de camadas, a variações do espaçamento interplanar, distorções da rede<sup>35,36</sup> e a orientação dos nanotubos em relação ao feixe de Raios-X incidente.

Os picos (*h k 0*) apresentam uma forma simétrica devido à curvatura dos nanobutos e as reflexões (*h k l*) apenas aparecem em padrões de difração de raios-X com empilhamento de camadas regular<sup>37,38</sup>. Alguns estudos sobre alinhamento de nanotubos

tem sido feito usando difração de raios-X. Cao et al<sup>39</sup> mostrou que nenhum pico (002) pode ser medido por difração de raio-X com nanotubos alinhados sobre superfície de substratos. No caso dos nanotubos com o eixo do tubo perpendicular a superfície do substrato o feixe de raio-X incidente é espalhado por dentro da amostra e não é coletado. Conseqüentemente a intensidade do pico (002) decresce monotomicamente quanto melhor for o alinhamento.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão descritos o aparato experimental para o crescimento de MWCNTs e seus parâmetros. Após a etapa de produção de pós de nanotubo, as amostras foram submetidas à tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e ambientes. Os resultados finais foram obtidos por Espectroscopia Raman, Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura

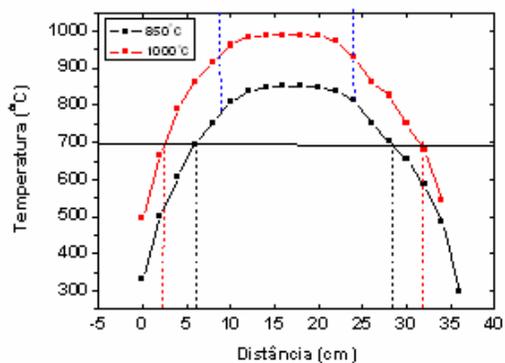
#### 3.1 Processo de preparação de nanotubos de carbono

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação à laser e deposição química a vapor (CDV – *Chemical Vapour Deposition*). Métodos de descarga por arco e ablação a laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproximam-se da temperatura de fusão do grafite, 3000 a 4000 °C. O método de CVD se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono. Geralmente é realizada em temperaturas abaixo de 1000°C, na presença de um catalisador metálico. A técnica CVD pode envolver apenas processos térmicos – utilizado em nosso estudo ou utilizar plasma.

Em nosso trabalho, utilizamos a técnica de CVD térmico adaptando um forno tubular de comprimento útil de 15 cm (Fig.7), para o crescimento de nanotubos de carbono, utilizando misturas de cânfora com ferroceno. Considerando que temperaturas maiores que 700°C já produzem nanotubos, a deposição dar-se-á num comprimento de ~20cm para um ajuste de temperatura em 850°C, e de 30cm, para 1000°C no interior do tubo de quartzo, como pode ser observado pelo perfil do forno (Fig. 8), embora a cristalinidade e a morfologia dos nanotubos possa ser afetada nas diversas regiões.



**Fig. 7 – Forno tubular para preparação de nanotubos de carbono (JUNG,2004)**



**Fig. 8 – Perfil do forno para ajuste de temperatura em 850 e 1000°C**

Os parâmetros usados foram:

- Gás: N<sub>2</sub>
- Fluxo - limpeza (40): 1000scm
- Fluxo - arraste do catalisador (5): 200scm
- Temperatura: 850°C
- Concentração de Ferroceno na mistura com Cânfora: 16%
- Massa da Mistura: 5g

### 3.1.1 Tratamento Térmico

As amostras em forma de pó foram inseridas em cadinhos de grafite, submetidas a diferentes temperaturas (1500 e 1800°C) e em diferentes atmosferas (vácuo e nitrogênio) num forno Astro, da Thermal Engineering Inc., resistivo à grafite, pertencente à Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) com temperatura máxima de trabalho 2000°C (Fig. 9).

Os parâmetros usados foram:

- Tempo de Aquecimento do Forno: 2h
- Tempo de Aquecimento das Amostras: 2h
- Temperatura: 1500 e 1800°C
- Atmosfera: Vácuo e Nitrogênio

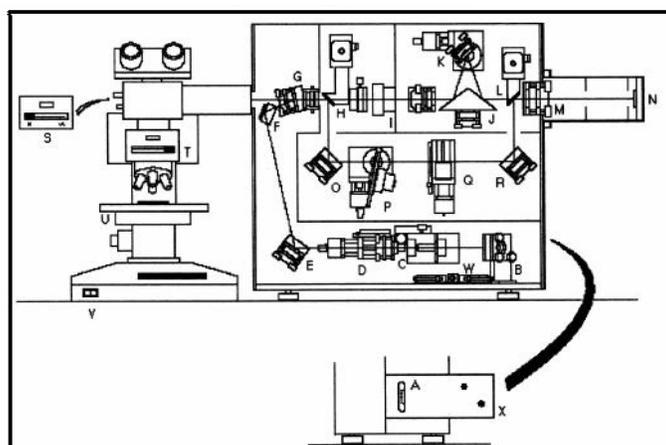


**Fig. 9 – Forno usado para os tratamentos térmicos (Astro, Thermal Engineering)**

### 3.2. Espectroscopia Raman

Os espectros foram coletados pelo sistema Micro-Raman, modelo Renishaw 2000 (Fig. 10), encontrado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Para a calibração do sistema, utilizou-se uma amostra de diamante cristalino, para centralizar as grades de dispersão de acordo com o pico característico do diamante ( $1332\text{cm}^{-1}$ ). Feita esta etapa, ajuste do Sistema, os espectros foram controlados pelo microcomputador, onde foram ajustadas as grades para uma coleta estendida de 1000 a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Com o objetivo de melhorar a relação sinal ruído, foram feitas aquisições utilizando-se 3 acumulações, totalizando 90 segundos de exposição por amostra. Todo o sistema é controlado por um microcomputador



- |  |   |
|--|---|
| A Filtro Giratório de Atenuação do laser                                     | N Chip CCD  |
| B Espelho de Alinhamento do Laser  | O Espelho Ajustável   |
| C Lente Objetivo e pinhole de $10\mu\text{m}$                                | P Disco de Filtros Motores  |
| D Ponto de foco e ajuste das lentes (x4 Objetiva)                            | Q Filtro Etalon de Fabry - Perot  |
| E Espelho Ajustável  | R Espelho Ajustável   |
| F Espelho Fixo   | S Espelho controlador da luz laser                                      |
| G Divisor de Feixe dicróico (Filtro Halográfico do tipo notch) e polarizador | T Luz branca 50:50 controlador do divisor de feixe                      |
| H Espelho Côncavo  | U Estágio Mecânico  |
| I Espelho espacial   | V Plugue On/Off para luz branca   |
| J Espelho Triangular isósceles   | W Interruptores de bloqueio   |
| K Grades   | X Tubo do sistema óptico da entrega que contém o espelho de alinhamento |
| L Espelho Côncavo  |   |
| M Lente focalizadora   |   |

**Fig. 10 – Diagrama de blocos do sistema micro-raman dispersivo 514,5 nm, descrevendo os componentes internos (cortesia Renishaw Inc.)**

### 3.3. Microscopia Eletrônica

Para a caracterização da morfologia das amostras, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, JSM-5310) do Laboratório de Sensores e Materiais (LAS).

### 3.4. Difração de Raio-X

A difração de raio-X foi usado para identificar as fases presentes no material, assim como sua cristalinidade.

No experimento, foi utilizado um Difratoograma de Raios-X de alta resolução Philips PW1840 do Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) (Fig. 11).

Os parâmetros usados foram:

- Passos: 0,02°
- $\theta_i = 10^\circ$
- $\theta_f = 100^\circ$
- Tempo x Passo = 0,4 s
- Tensão: 40 kV
- Corrente: 25 mA
- Tubo: Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$ )
- Filtro: Ni



**Fig. 11 – Difratoômetro de Raios-X (Philips PW1840)**

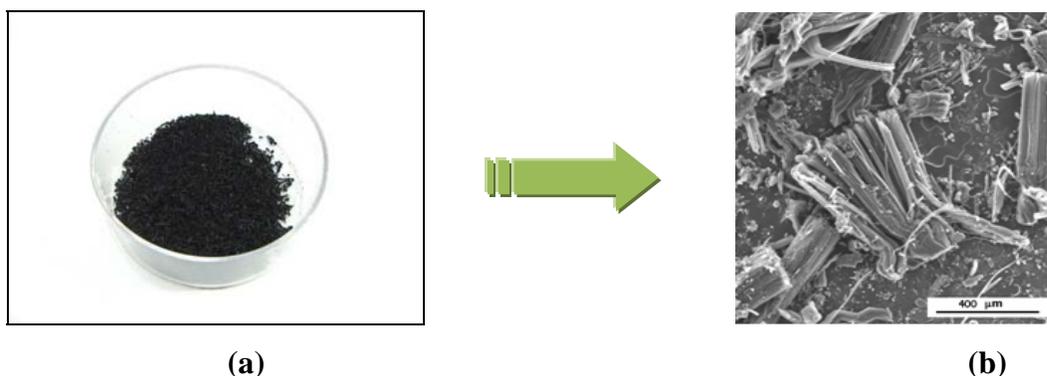
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados dos tratamentos térmicos obtidos através da caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e difração de Raio-X.

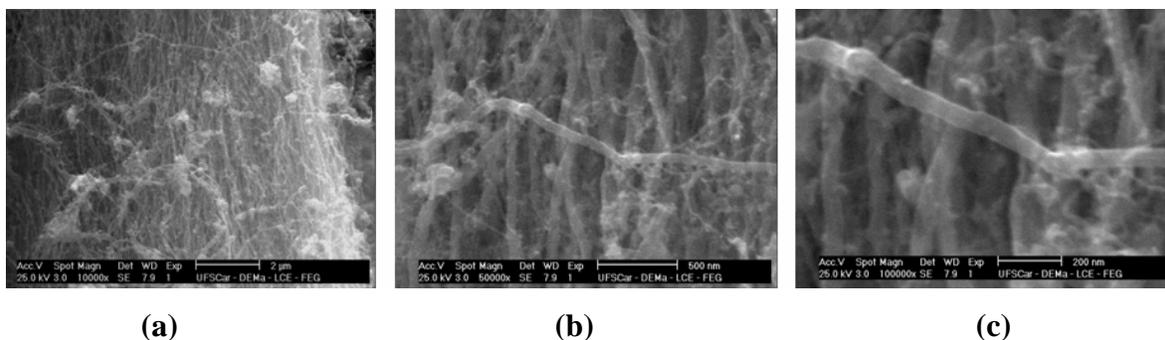
#### 4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Fig. 12 mostra em (a) uma foto tirada com uma câmera digital, e em (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de nanotubo obtido a condição de 850°C e 16,6% de ferroceno na mistura com canfora. Note que eles crescem alinhados com comprimento de cerca de 600  $\mu\text{m}$ .



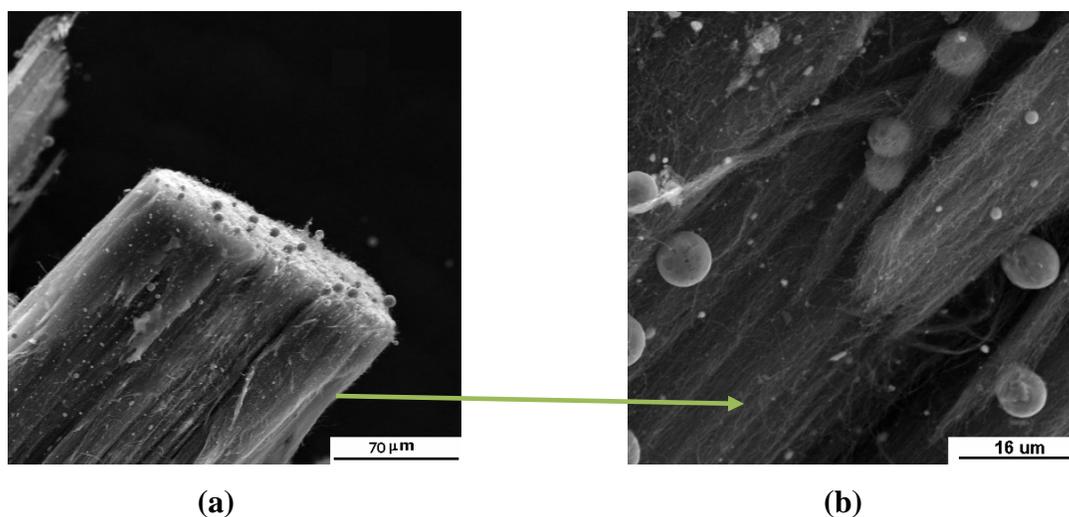
**Fig. 12 – Aspecto do pó de nanotubo. (a): foto digital; (b): imagem de microscopia eletrônica (MEV)**

A figura 13 mostra microscopia eletrônica de varredura de alta resolução obtidas em São Carlos (UFSCar) das amostras de nanotubos . Os diâmetros dos nanotubos variam entre 60 nm e 100 nm. Não podemos notar a presença do Fe devido a sua forma nanoparticulada e por este estar presente no interior dos tubos.



**Fig. 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do pó de nanotubo com diferentes ampliações. (a): 10 000x; (b): 50 000x; (c): 100 000x**

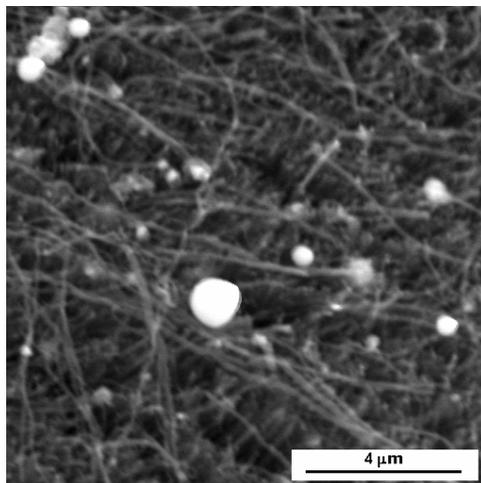
A imagem da Fig. 14 mostra os pós tratados na temperatura de 1500°C, por 2h, e em atmosfera N<sub>2</sub>. Podemos perceber a formação de esferas de ferro significando que as condições de tratamento não foram suficientes para a total evaporação do Fe. Na figura 14 (a) temos um floco de pó mostrando as esferas de ferro com diâmetro aproximado 7 μm. Na figura 14 (b) tem-se uma ampliação.



**Fig. 14 – (a) e (b) pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico. 1500°C, 2h, N<sub>2</sub>**

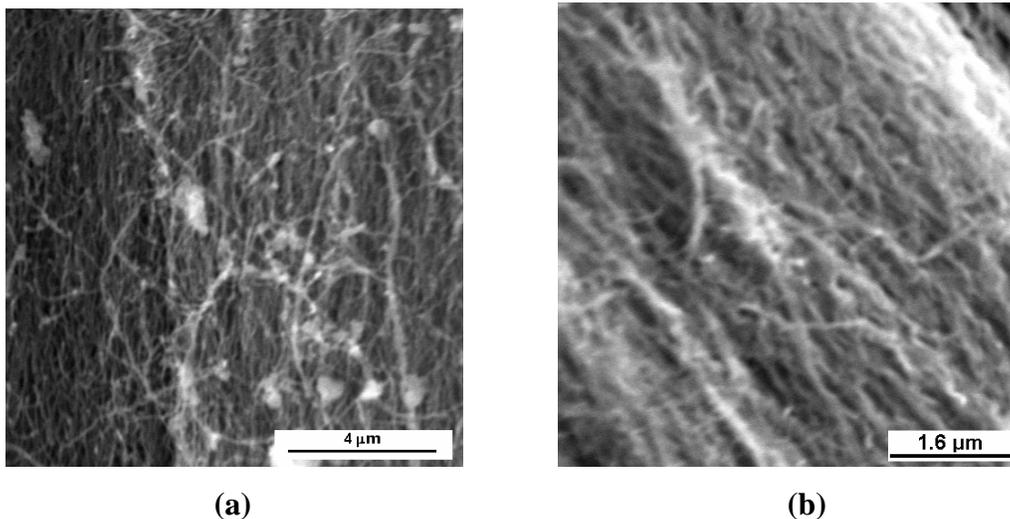
A figura 15 demonstra pós de nanotubos após passarem por tratamento térmico em temperatura de 1800°C, por 2h, e em atmosfera N<sub>2</sub>. Podemos reparar que ainda existem esferas de Fe menores, com diâmetro aproximado de 0,5 μm a 1,5 μm, o que nos leva a

acreditar que a atmosfera de nitrogênio não é a mais adequada para a eliminação das impurezas dos nanotubos.



**Fig. 15 - Pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico. 1800°C, 2h, N<sub>2</sub>**

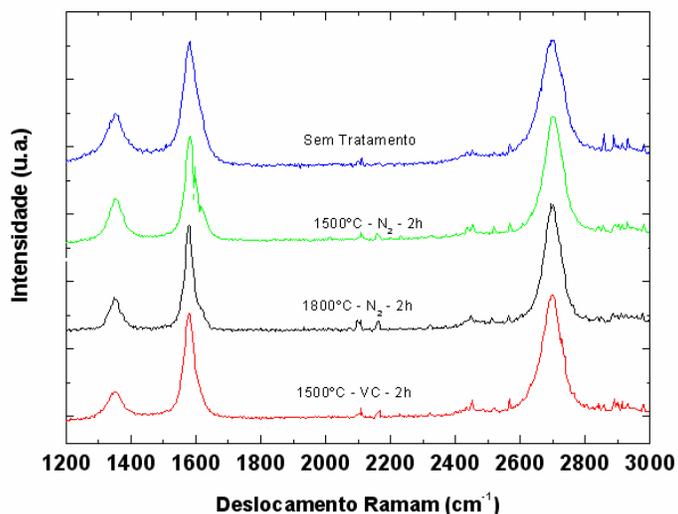
A figura 16 mostra pós de nanotubos após passarem por tratamento térmico em temperatura de 1500°C, por 2h e vácuo. Reparamos que não houve formação de esferas de ferro mostrando ser mais efetivo os tratamentos a vácuo e propiciam uma melhor taxa de evaporação.



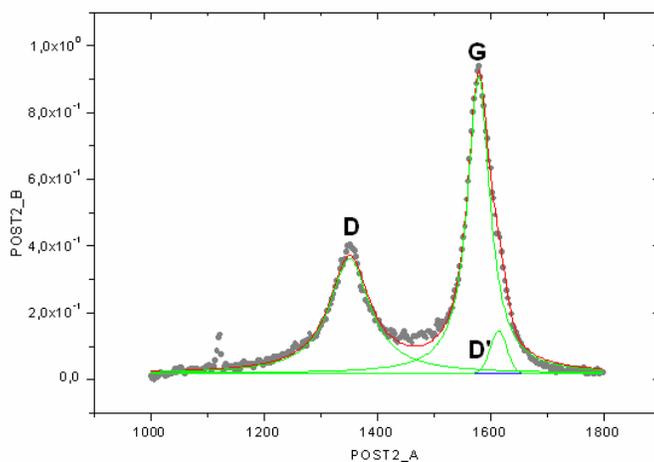
**Fig. 16 – (a) e (b): pós de nanotubo após passarem por tratamento térmico. 1500°C, 2h, vácuo**

## 4.1 Espectroscopia Raman

Na figura 17 temos os espectros Raman dos pós de nanotubos antes e depois de cada tratamento térmico. É possível observar uma melhora na qualidade cristalina dos nanotubos conforme o aumento das temperaturas através da diminuição da largura das bandas e das intensidades relativas, após deconvolução das bandas D, D' e G utilizando os softwares Microcal Origin Peak Fitting (Fig. 18). Por esta técnica, entretanto, não é possível observar a eliminação do ferro.

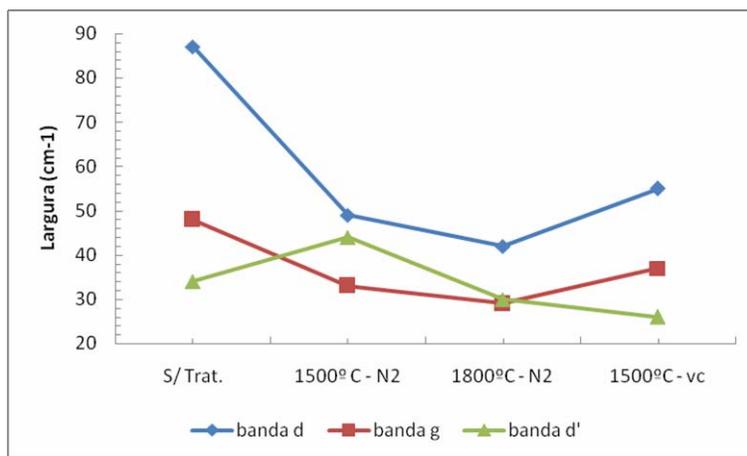


**Fig. 17 – Espectros Raman dos pós antes e depois de cada tratamento térmico**

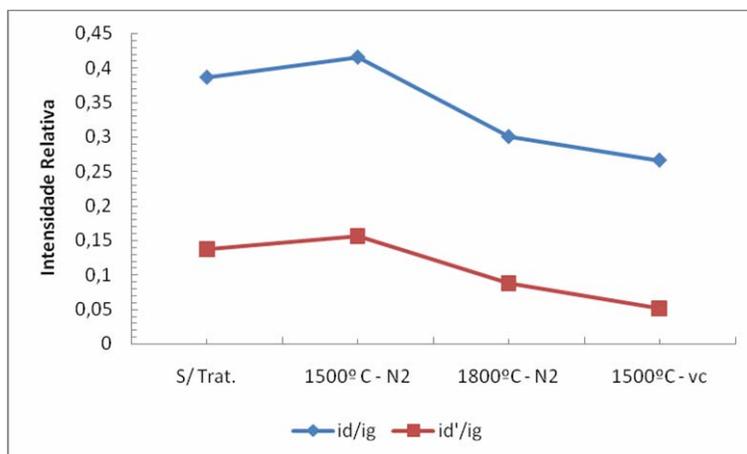


**Fig.18 – Exemplo de deconvolução das bandas D, D' e G usando Origin Peak Fitting**

As análises das deconvoluções estão mostradas na figura 19. Na figura 19(a) temos as larguras das bandas D, D' e G onde podemos observar a diminuição das mesmas após os tratamentos. Na figura 19(b) temos as intensidades relativas ( $I_d/I_g - I_{d'}/I_g$ ), que também diminuem após os tratamentos.



(a)

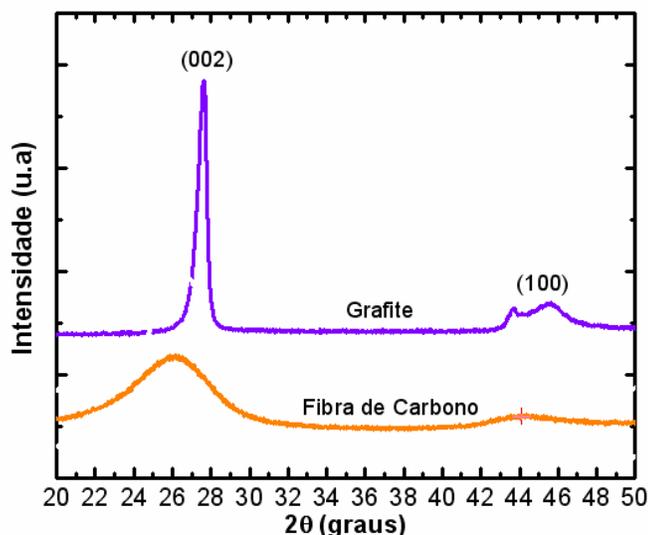


(b)

**Fig. 19 – Gráficos de análises dos Espectros Raman. (a): largura das bandas; (b): intensidade relativa das bandas**

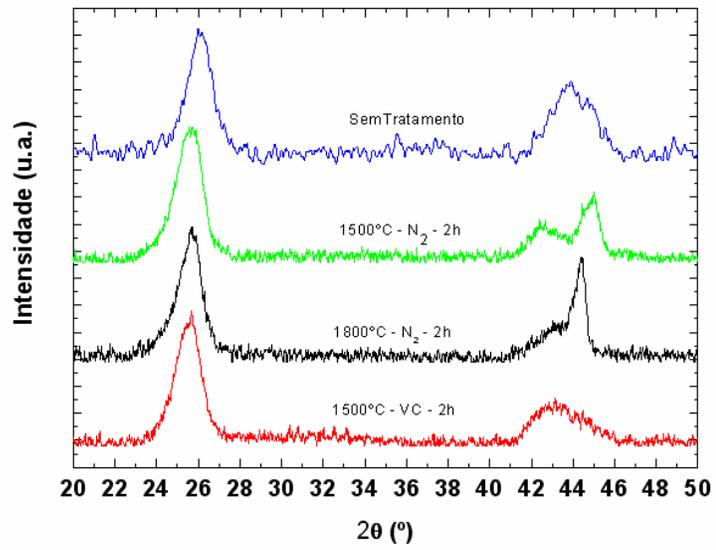
## 4.2 Raios-X

Na figura 20 temos o espectro de difração de raio-x de uma amostra de grafite comercial indicando os picos referente aos planos (002) e (100), com  $2\theta$  igual a  $27,5^\circ$  e  $45,5^\circ$ , respectivamente. Nas fibras de carbono, geralmente o pico (002) aparece deslocado para a esquerda em aproximadamente  $26^\circ$ , já o pico (100) é praticamente nulo.



**Fig. 20 – Espectro de difração de Raio-X de uma amostra de grafite e uma amostra de fibra de carbono**

Espectros de Raios-X das amostras com e sem tratamento foram coletados e estão mostradas no gráfico da figura 21. É possível notar que, assim como nas fibras de carbono, os espectros dos CNTs tem o pico (002) deslocado para a esquerda em torno de  $25,6^\circ$ . Já no pico (100) pode-se notar que após o tratamento térmico há o surgimento de um pico mais intenso em  $44,36^\circ$  devido as esferas de ferro produzidas nos tratamentos em atmosfera  $N_2$ . Já no tratamento a vácuo, há uma significativa redução do pico (100), demonstrando que o Fe não foi detectado.



**Fig. 21 – Espectro de Raio-X das amostras antes e depois dos tratamentos.**

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como escopo a purificação de nanotubos de carbono através de tratamentos térmicos em vácuo e atmosfera inerte. Com base nos resultados apresentados, concluímos que o tratamento térmico a 1500°C em vácuo foi o que promoveu melhor purificação no nanotubo, devido à maior taxa de evaporação do Fe em baixas pressões. A espectroscopia Raman não é uma ferramenta adequada para verificação de purificação dos nanotubos, mas é capaz de demonstrar melhora na grafitação. Já a difração de raio-X é sensível à presença de Fe, mas quando este está em pequenas quantidades ou na forma nanocristalina, não poderá ser detectado.

Trabalhos futuros devem incluir tratamentos térmicos em temperaturas maiores (1800°C a 2000°C) em vácuo, acreditando que este seja o ambiente e a temperatura ideal para a purificação completa dos nanotubos. Análises termogravimétricas deverão ser realizadas para verificar a quantidade de ferro residual após os tratamentos.

Além disso, os tratamentos superficiais em plasma de oxigênio deverão ser iniciados no próximo trimestre, e com ele estudos das técnicas de ângulo de contato e XPS deverão ser tratadas.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- 1 Iijima S. **Helical microtubules of graphite carbon**. Nature 1991; 354 (6348): 56-8
  - 2 Dai H. **Carbon nanotubes: opportunities and challenges**. Surf Sci 2002; 500:218-41
  - 3 Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. **Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites**. Appl Phys Lett 2000; 76(20): 2868-70
  - 4 Wagner HD, Lourie O, Feldman Y, Tenne R. **Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix**. Appl Phys Lett 1998; 72(2): 188-90
  - 5 Trans SJ, Vershueren ARM, Dekker C. **Room-temperature transistor based on a single nanotube**. Nature 1998; 393:49-52
  - 6 Yakobson BI, Smalley RE. **Fullerene nanotubes: C<sub>1,000,000</sub> and beyond**. Am Sci 1997; 85:324-37
  - 7 Wei Huang, Yao Wang, Guohua Luo, Fei Wei. **99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing**. Carbon 41 (2003); 2585-2590
  - 8 Shelimov KB, Esenaliev RO, Rinzler AG. **Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration**. Chem. Phys Lett 1998; 282(5): 429-34
  - 9 Shimoda H, Fleming L, Horton K. **Formation of macroscopically ordered carbon nanotube membranes by self-assembly**. Physica B 2002; 323(1-4): 135-6

- 
- 10 Yudaska M, Zhang M, Jabs C. **Effect of an organic polymer in purification and cutting of sigle-wall carbon nanotubes.** Appl Phys A 2000; 71(4): 449-51
- 11 Holzinger M, Hirsch A, Bernier P. **New purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs).** Appl Phys A 2000; 70(5): 599-602
- 12 Abatemarco T, Stickel J, Belfort J. **Fractionation of mutiwalled carbon nanotubes by cascade membrane microfiltration.** J Phys Chem B 1999; 103(18): 3534-8
- 13 Sato Y, Ogawa T, Motomiya K. **Purification of MWCNTs combining wet griding, hydrothermal treatment, and oxidation.** J Phys Chem B 2001-2002; 105(17): 3387-92
- 14 Dillon AC, Jones M, Bekkedahl T. **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes.** Nature 1997;386:377-9.
- 15 Park YS, Choi YC, Kim KS. **High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing.** Carbon 2001;39(5):655-61.
- 16 Hernadi K, Siska A et al. **Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes.** Solid State Ionics 2001;141-142:203-9.
- 17 Hou PX, Bai S, Yang QH et al. **Multi-step purification of carbon nanotubes.** Carbon 2002; 40(1):81-5.
- 18 Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M. **Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes.** Nature, 1992; 220-258.
- 19 Li, W; Zhang, H; Wang, C; Zhang, Y; Xu, L; Zhu, K.; Xie, S. Applied Physics Letters (70) 1997; 2685

- 
- 20 Rao, A.M.; Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Dantas, M.S.S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. **Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes.** Physical Review Letters 84 (8) 2000; 1820-1823.
- 21 Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Saito, R.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Ohno, Y.; Mizutani, T.; Shinohara, H. Carbon 43 (2005); 1049
- 22 Tan, P.H.; An, L.; Liu, L.Q.; Guo, Z. X.; Czerw, R.; Carrol, D. L.; Ajayan, P. M.; Zhang, N.; Guo, H. L. Physical Review B 66 (2002); 245-410.
- 23 Mennella, V.; Monaco, G.; Colangeli, L.; Bussoletti, E. **Raman spectra of Carbon Based Materials excited at 1064 nm.** Carbon (33) 1995; 115-121.
- 24 Ferrari, A.C. and Robertson, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** Physical Review B (61) 2000; 14095
- 25 Matthews, M.J.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Endo, M. **Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials.** Physical Review (10) 1999; R6585-R6588.
- 26 Sood, A.K.; Gupta, R.; Asher, S.A. **Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials.** Journal of Applied Physics (90) 2001; 4494
- 27 Saito, R.; Grüneis, A.; Samsonidze, G.G.; Brar, V.W.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Jorio, A.; Cançado, L.G.; Fantini, C.; Pimenta, M.A.; Souza Filho, A.G. **Double Resonance Raman Spectroscopy of single-wall carbon nanotubes.** New journal of Physics (5) 2003; 157.1-157.15

- 
- 28 Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. **Raman spectroscopy of carbon nanotubes.** Physics Reports (409) 2005; 47 –99.
- 29 E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo. **Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes.** Carbon (45) 2007; 913-921.
- 30 W. Zhu, D. Miser, W. Chan, M. Hajaligol, Mater. **Catalytic production of carbon nanotubes over Fe–Ni bimetallic catalysts supported on MgO.** Chem. Phys. 82 (2003) 638.
- 31 P. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, L. Biro. **Structural studies of carbon nanotubes obtained by template deposition using high-energy X-ray scattering.** Carbon 40 (2002) 1635.
- 32 Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi, Phys. Rev. B 48 (1993) 1907.
- 33 C. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. **Size effects in carbon nanotubes.** Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1869.
- 34 P. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, L. Biro. **Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes.** Carbon 40 (2002) 1635.
- 35 D. Reznik, C. Olk, A. Neumann, J. Copley, Phys. Rev. B 52 (1995) 116.
- 36 A. Burian, J. Dore, H. Fischer, J. Sloan, Phys. Rev. B 59 (1999) 1665.
- 37 M. Liu, J. Cowley, Carbon 32 (1994) 393.

---

38 D. Bernaerts, S. Amelinckx, P. Lambin, A. Lucas, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 53.

39 A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 13.