

GISELLE GIOVANNA DO COUTO

*Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização,
propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na
obtenção de nanotubos de carbono*

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade Federal
do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Curitiba

2006

*Aos meus
queridos pais
e irmãos,
dedico.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador **Aldo José Gorgatti Zarbin** pelo apoio, orientação, compreensão, paciência, ensinamentos, carinho, companheirismo, por despertar em mim o interesse pela ciência, etc.

Aos professores **Shirley Nakagaki** e **Marcio Peres de Araújo** por participarem da banca do exame de qualificação.

Às professoras **Shirley Nakagaki** e **Márcia Arruda Temperini** por participarem da banca de defesa.

Inesquecíveis o esforço, a ajuda, a compreensão, a amizade, o carinho e a dedicação da “galera” do GQM, **Aline** (Dun), **Marcela** (Ma), **Humberto** (Dois), **Mariane** (Maroca), **Eryza** (Elisa), **Edson** (Salsicha), **Willian** (Wiwi) e **Cláudio** (Cráudio). Vocês sabem que tem o dedinho de cada um nesta dissertação.

Também foi de grande valor a contribuição dos colegas do LabQAM, que sempre proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho e momentos inesquecíveis.

Agradeço ao técnico **João Jorge Klein** pelas análises de XPS.

Quero registrar os meus agradecimentos ao Professor **Dante Homero Mosca**, do Departamento de Física da UFPR, pelas medidas magnéticas das amostras e pela contribuição nesta etapa do trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade da UFSCar pelas medidas de SQUID.

Aos amigos **Ana Luíza, Fabiana e Carlos** por tudo que passamos juntos e pelo interesse que vocês tinham pelo trabalho. Adoro muito vocês.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial à **Marcela Mohallem Oliveira** pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos.

A todos do Departamento de Química da UFPR.

Para agradecer aos amigos, que sempre me deram forças para continuar e trabalhar faço uso das palavras de Vinícius de Moraes *“A amizade é um sentimento mais nobre do que o amor, eis que permite que o objeto dela se divida em outros afetos... eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos! Até mesmo aqueles que não percebem o quanto são meus amigos e o quanto minha vida depende de suas existências... Se um deles morrer, eu ficarei torto para um lado. Se todos eles morrerem, eu desabo!”*

Agradeço imensamente aos meus familiares por todo apoio e dedicação. Em especial à minha mãe **Iria** e às minhas irmãs **Ana e Franciane**.

E meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	iii
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
1.Introdução.....	1
1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais.....	1
1.2 Nanopartículas: Métodos de síntese, Processo Poliol.....	2
1.2.1 Método Poliol.....	5
1.2.1.1 Efeito da Temperatura.....	7
1.2.1.2 Adição de agente redutor.....	8
1.2.1.3 Presença de água no meio reacional.....	9
1.2.1.4 Adição de passivante.....	11
1.2.1.5 Efeito de íons OH ⁻	13
1.2.1.6 Precursor metálico.....	14
1.3 Mecanismo de formação das Nanopartículas: nucleação e crescimento.....	14
1.4 Aplicações de nanopartículas metálicas.....	18
1.5 Nanopartículas de Níquel.....	19
1.6 Nanotubos de Carbono.....	22
1.6.1 Métodos de síntese.....	27
1.6.2 Mecanismo de crescimento de NTC.....	30
1.6.3 Propriedades e Aplicações dos Nanotubos de Carbono.....	33
2. Objetivos.....	35
2.1. Objetivos gerais.....	35
2.2 Objetivos específicos.....	35
3-Experimental.....	37

3.1 Síntese de nanopartículas de níquel.....	37
3.1.1. Efeito do precursor metálico.....	37
3.1.2. Efeito da presença de íons OH ⁻	38
3.1.3: Efeito da adição de NaBH ₄ como agente redutor.....	39
3.1.4 Presença de passivante (PVP) na ausência de borohidreto de sódio.....	40
3.1.5 Presença de passivante (PVP) e borohidreto de sódio.....	41
3.2 Tratamento térmico das amostras.....	42
3.3 Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	43
3.4 Métodos Físicos de Caracterização.....	45
3.4.1 Espectroscopia Infravermelho.....	45
3.4.2 Difratomia de Raios-X.....	46
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
3.4.4 Espectroscopia Raman.....	46
3.4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica.....	47
3.4.6 Medidas de Magnetização.....	47
4. Resultados e Discussão.....	48
4.1 Síntese das nanopartículas de níquel.....	48
4.1.1 Efeito do precursor metálico.....	49
4.1.2 Efeito da presença de íons OH ⁻	52
4.1.3: Efeito da adição de NaBH ₄ como agente redutor.....	56
4.1.4 Presença de passivante (PVP) na ausência de borohidreto de sódio.....	63
4.2 Estudo da solução sobrenadante.....	80
4.3 Estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas de níquel.....	81
4.4 Tratamento térmico das amostras.....	91
4.5 Síntese de Nanotubos de Carbono.....	95
5. Conclusões.....	106
6. Etapas Futuras.....	109
7. Referências.....	110

Lista de Abreviaturas e Siglas

Δ : aquecimento

λ : comprimento de onda

δ : deformação angular

v: estiramento

ρ : *rocking*

τ : torção

(hkl): índices de Mueller

μm : micrometro

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$: graus por minuto

$^{\circ}\text{C}$: graus Celsius

2θ : ângulo de Bragg

Å: Angstrom

AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*): magnetômetro de força gradiente

cfc: cúbico de face centrada

cm: centímetros

col. Colaboradores

CTBA: brometo de cetiltrimetilamônio

CVD (*chemical vapour deposition*): deposição química de vapor

D: diâmetro do material

Dc: diâmetro crítico

eV: elétron volt

EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*): Espectroscopia de estrutura fina estendida de raios-x

FC: field cooling

g: gramas

H: campo magnético

h: razão de hidrólise

H_c: campo coercivo ou coercividade

HDA: hexadecilamina

HiPCO: high pressure CO conversion

K: Kelvin

kV: quilo volt

l: líquido

LO: fônon óptico longitudinal

M: magnetização

mA: mili Âmpere

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Mg: mili gramas

min: minutos

mL: mili litro

mm: milímetro

mol L⁻¹: concentração da solução

M_R: magnetização remanente ou Remanência

M_S: magnetização de saturação

MWNT (*multi walled carbon nanotubes*): Nanotubos de paredes múltiplas

n : número de mol

nm: nanômetro

NTC: nanotubo de carbono

Oe: Oersted

PVP: poli(vinil) pirrolidona

RBM (*Radial Breathing Modes*): modo de respiração do nanotubo de carbono.

s: sólido

sol: solução

SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

SWNT (*single walled carbon nanotubes*): Nanotubos de carbono de parede simples.

T: temperatura

TO: fônon óptico transversal

TOPO: óxido de trioctilfosfina

XANES: (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*): Espectroscopia de absorção de raios-X

XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*): espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

ZFC: zero field cooling

Lista de Figuras

- Figura 1:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro, no formato esférico e (b) fotos das dispersões coloidais. A mudança na coloração é provocada devido a mudança no diâmetro médio das nanopartículas de ouro.....2
- Figura 2:** Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.....4
- Figura 3:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos produtos obtidos (A) temperatura de 100°C durante 20 horas e (B) temperatura de 185°C por 1 hora.....8
- Figura 4:** Dispersão coloidal de vários óxidos obtidos através do método poliol.....10
- Figura 5:** Representação da estrutura química do PVP.....11
- Figura 6:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocubos de prata obtidos pelo processo poliol (A) baixa e (B) alta magnificação.....12
- Figura 7:** (A) Microscopia eletrônica de transmissão, modo de alta resolução das sementes de platina; (B, C) Imagens de MET e (D, E, F) imagens de microscopia eletrônica de varredura para diferentes estágios de crescimento dos nanofios de prata.....16

Figura 8: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e <i>Ripening de Ostwald</i>	17
Figura 9: Representação esquemática do transporte dirigido de drogas pelo corpo humano. Um cateter é inserido na artéria e levado à região doente. Um magneto é posicionado sobre o local alvo.....	19
Figura 10: Algumas formas alotrópicas do carbono.....	23
Figura 11: Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado.....	24
Figura 12: Estrutura básica de (a) nanotubo de paredes múltiplas e (b) nanotubo de parede simples.....	25
Figura 13: MET dos nanotubos de carbono. (a) tubos contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro de 6,7 nm; (b) tubos contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm e (c) tubos com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm. Abaixo uma representação esquemática da vista frontal de cada material.....	25
Figura 14: Estruturas geométricas possíveis de SWNT: <i>armchair</i> , <i>zig-zag</i> e <i>chiral</i>	26

Figura 15: Esquema ilustrativo do processo CVD.....	29
Figura 16: Representação esquemática dos dois tipos de formação de NTC que pode ocorrer.....	31
Figura 17: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para a síntese dos NTC.....	45
Figura 18: Espectros UV-Vis da solução de NiCl ₂ em etileno glicol utilizada como precursora (a), e das soluções resultantes após o processo de preparação das amostras NiCl-80 (b), NiCl-140 (c) e NiCl-196 (d).....	49
Figura 19: Difratoograma de raios-X da amostra NiAc-196.....	50
Figura 20: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas com a presença de OH ⁻ no meio reacional.....	54
Figura 21: Espectros UV-Vis da solução precursora de NiCl ₂ .6H ₂ O em etileno glicol (a) e da solução sobrenadante após 24 horas de reação com solução 0,5 mol L ⁻¹ (b).....	55
Figura 22: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando NaBH ₄ como agente redutor.....	57

Figura 23: Difratoograma de raios-X da amostra NiCl-196-BHs (a) recém sintetizada e (b) 120 após a síntese.....	59
Figura 24: Espectros Infravermelho: (a) amostra NiCl-196-BHs , (b) etileno glicol puro.....	60
Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NiCl-196-BHs	61
Figura 26: Esquema mostrando as etapas de nucleação e crescimento durante a formação de um sólido.....	62
Figura 27: (A) Espectros infravermelho: (a) etileno glicol, (b) PVP e (c) solução precursora; (B) detalhe da região compreendida entre 2000 e 1500 cm^{-1}	64
Figura 28: Modelo de interação entre os cátions Ni^{2+} e o PVP (a) interação através de grupos carbonila de duas cadeias poliméricas diferentes e (b) interação entre grupos carbonila da mesma cadeia polimérica.....	64
Figura 29: Imagens de dispersões coloidais de nanopartículas de níquel em etileno glicol: (A) amostra NiCl-196-BHs e (B) amostra NiCl-140-BHs-PVP1:1	65
Figura 30: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas contendo PVP como passivante; (a) NiCl-140-BHs-PVP1:5 , (b) NiCl-140-BHs-PVP1:1 , (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5 , (d) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1 , (e) NiAc-140-BHs-PVP1:1	66

Figura 31: Exemplo de deconvolução matemática dos picos (111) e (200).....	67
Figura 32: Relação da largura à meia altura do pico (111) do níquel metálico em relação à massa inicial de PVP na síntese.....	68
Figura 33: (A) Espectros infravermelho das amostras NiCl-140-BHs-PVP . As relações Ni:PVP que diferenciam cada amostra estão representadas na Figura; (B) detalhe dos espectros na região entre 2000 e 1500 cm^{-1}	68
Figura 34: Espectros de XPS das amostras de nanopartículas de níquel.....	70
Figura 35: Espectros de XPS na região do Ni $2p_{3/2}$	71
Figura 36: Espectros XPS da amostra NiCl-140-PVP1:0,1 . (a) sem limpeza da superfície e (b) com bombardeamento de argônio durante 45 minutos.....	72
Figura 37: Espectro XPS na região do C1s.....	72
Figura 38: Representação dos diferentes ambientes químicos dos átomos de carbono do PVP.....	73
Figura 39: Espectro XPS na região do O1s.....	74
Figura 40: Espectro XPS na região do N1s.....	76

Figura 41: Proposta de interação do passivante com as partículas de níquel. (A) amostra NiCl-196-BHs e (B) amostra NiCl-140-BHs-PVP1:0,1	77
Figura 42: (A), (B), (C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NiCl-140-BHs-PVP1:1 e (D) distribuição de tamanho.....	78
Figura 43: (A), (B), (C) Imagens microscopia eletrônica de transmissão da amostra NiAc-140-BHs-PVP1:1 e (D) distribuição de tamanho.....	79
Figura 44: Difratoograma de raios-X do sólido obtido após a destilação do solvente da solução amarela.....	80
Figura 45: Figura mostrando um material com quatro domínios magnéticos. As setas cinza dentro de cada domínio indicam os dipolos magnéticos do material.....	82
Figura 46: Representação de uma partícula multidomínio ($D > D_c$) e monodomínio ($D < D_c$). Sendo D_c diâmetro crítico e D diâmetro do material.....	82
Figura 47: Fotografias da amostra NiAc-196 , (a) antes e (b) depois da aproximação do magneto.....	83
Figura 48: Ciclo de histerese de um material magnético.....	85

Figura 49: Curvas de magnetização das amostras. Abaixo, à direita, a figura contém as curvas de todas as amostras conjuntamente, a uso de comparação.....	86
Figura 50: Detalhe das medidas magnéticas na região de histerese.....	87
Figura 51: Curvas SQUID MxH da amostra NiCl-140-BHs-PVP1:1 , à 300 K e 1,8 K. No detalhe, uma ampliação da região próxima de $H = 0$	89
Figura 52: Curvas FC e ZFC da amostra NiCl-140-BHs-PVP1:1 , sob campo aplicado de 100 Oe.....	90
Figura 53: Difrátogramas de raios-X das amostras aquecidas sob atmosfera de oxigênio: (a) NiCl-196-BHsAA , (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1AA , (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5AA , (d) NiCl-140-BHs-PVP1:1AA , (e) NiCl-140-BHs-PVP1:5AA e (f) NiAc-140-BHs-PVP1:1AA	91
Figura 54: Espectros Raman das amostras aquecidas ao ar: (a) NiCl-196-BHsAA , (b) NiCl-140-BHs-PVP1:1AA , (c) NiCl-140-BHs-PVP1:5AA , (d) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5AA , (e) NiAc-140-BHs-PVP1:1 e (f) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1AA	92

Figura 55: Difratoformas de raios-X das amostras aquecidas sob atmosfera de argônio: (a) NiCl-196-BHsAr, (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1Ar, (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5Ar, (d) NiCl-140-BHs-PVP1:1Ar, (e) NiCl-140-BHs-PVP1:5Ar e (f) NiAc-140-BHs-PVP1:1Ar.....93

Figura 56 Espectros Raman das amostras aquecidas sob atmosfera de argônio: (a) NiCl-140-BHs-PVP1:5Ar (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1Ar.....94

Figura 57: Difratoforma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador NiCl-196-BHs.....97

Figura 58: Difratoforma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador NiCl-140-BHs-PVP1:1.....97

Figura 59: Difratoforma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador NiCl-140-BHs-PVP1:0,1.....98

Figura 60: Representação esquemática das amostras de carbono obtidas pela pirólise de benzeno sobre nanopartículas de níquel: (A) amostra com maior massa de catalisador e (B) amostra com menor massa de catalisador.....99

Figura 61: Ilustrações referentes à: (a) modos RBM e (b) Banda G.....101

Figura 62: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador **NiCl-196-BHs**. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} 102

Figura 63: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador **NiCl-140-BHs-PVP1:1**. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} 102

Figura 64: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} 103

Lista de Tabelas

Tabela I: Condições experimentais para a obtenção das amostras a partir dos diferentes precursores.....	38
Tabela II: Condições experimentais para a obtenção das amostras utilizando-se hidróxido de sódio.....	39
Tabela III: Condições experimentais para a obtenção das amostras utilizando-se boro-hidreto de sódio.....	40
Tabela IV: Condições experimentais para o preparo das amostras contendo PVP e reduzidas com borohidreto de sódio.....	42
Tabela V: Massa dos diferentes catalisadores usada para preparar os filmes para utilização na síntese dos nanotubos de carbono.....	44
Tabela VI: Atribuição tentativa dos picos observados no difratograma de raios-X da amostra NiAc-196.....	50
Tabela VII: Atribuição tentativa dos picos observados no difratograma de raios-X da Figura 23.....	58

Tabela VIII: Bandas observadas nos espectros IV do etileno glicol livre, e respectivas atribuições /tentativas.....	60
Tabela IX: Largura à meia altura do pico (111) nos difratogramas de raios-X.....	66
Tabela X: Atribuições /tentativas para algumas bandas observadas no espectro infravermelho do PVP.....	69
Tabela XI: Valores de energia de ligação para o PVP puro, Ni puro, NiO e para as amostras NiCl-196-BHs e NiCl-140-BHs-PVP1:0,1.....	76
Tabela XII: Valores de magnetização remanente (M_r/M_s) e campo coercivo (H_c) das amostras de Ni <i>bulk</i> e nanopartículas de níquel.....	88
Tabela XIII: Atribuição/Tentativa dos picos dos DRX mostrados na Figura 51.....	92
Tabela XIV: Massas de catalisador e de carbono usadas na síntese de NTC.....	96
Tabela XV: Dados obtidos por espectroscopia Raman das amostras de nanotubos de carbono.....	103
Tabela XVI: Valores de I_D/I_G para as amostras de nanotubos de carbono.....	105

Resumo

Materiais nanoestruturados têm recebido bastante atenção, pois apresentam propriedades únicas e diferentes tanto do átomo isolado como do material convencional (sólido *bulk*). Como exemplos de nanomateriais podemos citar as nanopartículas metálicas e os nanotubos de carbono.

Este trabalho objetivou a preparação de nanopartículas de níquel obtidas através do processo poliol, sua caracterização e estudo de propriedades magnéticas, o estudo de sua estabilidade térmica e o uso dessas nanopartículas como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono.

A primeira parte do trabalho consistiu no estudo das variáveis de síntese para obtenção de nanopartículas de níquel, tais como, tipo de precursor metálico, temperatura, adição de agente redutor, adição de passivante e pH do meio reacional. A rota de síntese empregada foi o chamado método poliol, que se baseia na redução de cátions Ni^{2+} em um poliálcool, neste caso o etileno glicol. Foram obtidas amostras a partir de dois precursores metálicos ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), utilizando-se NaBH_4 como agente redutor. O uso de um agente protetor para as nanopartículas (poli(vinil) pirrolidona – PVP) também foi estudado. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, espectroscopia infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons e microscopia eletrônica de transmissão, modo de baixa resolução. Como resultado notou-se que as características do material final obtido (Ni metálico nanoestruturado ou não, NiO, ou uma mistura de ambos) são extremamente dependentes das variáveis de síntese utilizadas. Dentre as várias amostras obtidas, aquelas formadas a partir de cloreto de níquel, utilizando NaBH_4 como agente redutor e várias proporções Ni^{2+} /PVP foram as

que apresentaram maior estabilidade e menores diâmetros de partículas (3,8 nm). Os resultados obtidos por infravermelho e por XPS indicaram que a interação química entre as moléculas do passivante e a superfície das nanopartículas se dá através dos átomos de oxigênio da estrutura do PVP. As medidas magnéticas das nanopartículas revelaram que estas apresentam comportamento superparamagnético.

A segunda etapa do trabalho consistiu no estudo da estabilidade térmica das nanopartículas frente ao aquecimento em atmosfera ambiente e atmosfera de argônio. Como esperado, o aquecimento em atmosfera contendo oxigênio levou à formação de óxido de níquel, confirmado por medidas de difração de raios-X e Raman. As amostras aquecidas sob atmosfera de argônio levaram ao crescimento das partículas de níquel. Para as amostras passivadas, detectou-se a formação de carbono amorfo formado pela decomposição do poli(vinil) pirrolidona.

A terceira etapa do trabalho consistiu em testar a atividade catalítica das nanopartículas de níquel na síntese de nanotubos de carbono utilizando benzeno como precursor. Foram realizados estudos visando a deposição das nanopartículas, na forma de filmes homogêneos, sobre substrato de quartzo. Três amostras de nanopartículas de níquel foram utilizadas no processo, sendo uma passivada somente por etileno glicol e duas passivadas por diferentes quantidades de PVP. As amostras de cada catalisador nos filmes produzidos também foram variadas. Em todas as amostras foram obtidos nanotubos de carbono de paredes múltiplas e carbono amorfo. A quantidade de nanotubos obtidos (comparado com a de carbono amorfo), bem como o grau de grafitação dos mesmos é diretamente dependente da massa de catalisador utilizada.

Abstract

Nanostructured materials have received special attention by the scientific community due their special properties, which are different both from the atoms and the bulk. Metallic nanoparticles and carbon nanotubes represent a very suitable example of nanomaterials.

This work aims the synthesis, characterization and study of the magnetic properties of nickel nanoparticles through the so-called polyol route, as well as the study of the use of these nanoparticles as catalyst to carbon nanotubes growth.

The first step of this work was related to the understanding of the influence of some synthesis variables on the kind of material produced. The variables studied were the kind of metallic precursor, the temperature, the presence of additional reducing agent, the pH and the presence of passivant during the synthesis. The so-called polyol route is based on the reduction of precursor cations (Ni^{2+}) in a polyalcohol (ethylene glycol). There were obtained samples from two metallic precursors, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, using NaBH_4 as reducing agent. The utilization of a protecting agent, polyvinylpyrrolidone (PVP), was also studied. The obtained samples were characterized by X-ray diffractometry, Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The main result obtained in this step was the verification that the kind of final material (metallic nickel, nickel oxide or a mixture between both of them) is strongly dependent of variables used during the synthesis. Several different samples were obtained. The samples formed from nickel chloride, NaBH_4 and different Ni^{2+} /PVP ratio presented better stability and lower medium diameter of the particles (~3,8 nm). Results obtained from FT-IR and XPS showed that the chemical interaction

between the PVP molecules and the nanoparticles surface occurs through the oxygen of the PVP structure. The magnetic measurements indicated that the obtained nanoparticles present superparamagnetic behavior.

The second step of this work was the study of the thermal stability of the nickel nanoparticles. The samples were heat-treated at 900 °C under both argon and ambient atmosphere. As expected, the heat-treatment under ambient atmosphere produced the formation of nickel oxide, confirmed by DRX and Raman spectroscopy measurements. The argon atmosphere heat-treated samples maintained the nickel structure, but with a particle growth. Amorphous carbon was detected on the PVP-passivated samples after their heat-treatment under argon atmosphere.

The third step of the work was related to the evaluation of the catalytic activity of the nickel nanoparticles on the carbon nanotubes synthesis, using benzene as precursor. Several studies aiming the nanoparticles deposition under quartz were carried out. Three different nickel nanoparticles samples were used in this process, in which one of them were not PVP passivated, and the other two were passivated with different PVP amounts. Three different films containing each sample were also prepared. Results indicate that multi-walled carbon nanotubes were obtained in all tested samples, mixed with amorphous carbon. The amount of carbon nanotubes (in comparison to the amount of amorphous carbon), as well as the graphitization degree of the nanotubes, is directly related to the amount of catalyst.

Introdução

1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica (“nanomateriais”) têm se tornado muito populares em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais. O termo “nanoquímica” tem sido incorporado à literatura como uma subdisciplina da química do estado sólido que enfatiza a síntese, caracterização e propriedades de partículas em escala nanométrica, em uma, duas e três dimensões^[1]. Como consequência de seu tamanho finito, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (*bulk*), possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos^[2,3,4,5]. A Figura 1 mostra um exemplo de mudanças de propriedades de acordo com a mudança no tamanho do material.

Como exemplo de nanomateriais podemos citar nanotubos, nanofios, nanopartículas de semicondutores, nanopartículas metálicas, dentre outros. Neste trabalho estamos interessados na síntese de nanopartículas metálicas visando a utilização como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono. Algumas características destas nanopartículas serão tratadas a seguir.^[6]

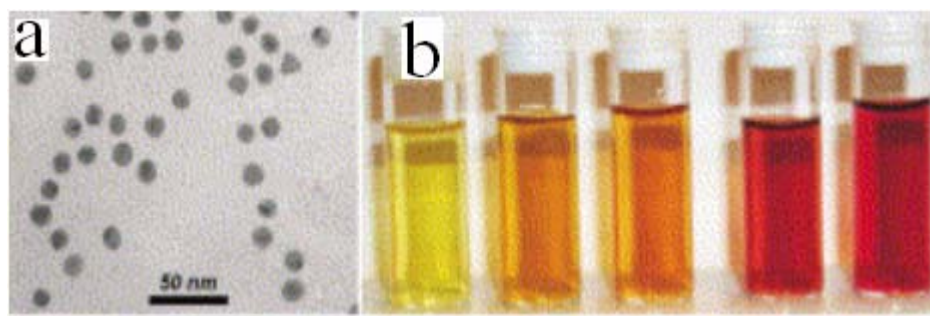


Figura 1: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro, no formato esférico e (b) fotos das dispersões coloidais. A mudança na coloração é provocada devido a mudança no diâmetro médio das nanopartículas de ouro.^[7]

1.2 Nanopartículas: Métodos de síntese, Processo Poliol

Nanopartículas são compostos formados por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho bastante reduzido, entre 1 a 1000 nm, e intermediário entre o átomo e o sólido estendido.^[6]

O estudo de nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico, pois o tamanho extremamente reduzido dificulta sua caracterização através das técnicas convencionais. Além disso, é importante a obtenção de amostras com distribuição de tamanho estreita, ou seja, amostras ideais.^[5,8]

Estudos mostram que as nanopartículas em sistemas ideais são capazes de formar arranjos uni, bi e tridimensionais. Estas estruturas aglomeradas possuem propriedades físicas e químicas diferentes das nanopartículas isoladas, e diferentes também das do equivalente macroscópico.^[8-11]

A obtenção de amostras nanoestruturadas próximas a um sistema modelo é extremamente difícil, assim sendo uma etapa fundamental no estudo de nanopartículas está relacionada com a

síntese desses materiais. Para a obtenção de nanopartículas podemos utilizar dois grandes métodos de síntese: os métodos físicos ou os métodos químicos. Os métodos físicos são também conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos, quebra-se as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica. Sonólise e nanolitografia são exemplos deste método de preparação.^[1] Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os preferidos por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas.^[12]

Várias rotas de obtenção de nanopartículas através de precursores em solução têm sido descritas nos últimos anos. Dadas as características destes processos, as NPs obtidas permanecem dispersas na solução original, comportando-se de maneira similar a uma solução homogênea. NPs em “solução” representam, na realidade, uma forma de dispersão coloidal, onde a fase dispersa é formada por nanopartículas em escala de poucos nanômetros de diâmetro.^[8-11]

Nanopartículas apresentam alta área superficial e, portanto, alta energia superficial. Durante a síntese as partículas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra diminuição na energia total do sistema. Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir nanopartículas não-aglomeradas, normalmente se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) adição de um material estabilizante. No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada (Figura 2a) e no segundo caso as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante (Figura 2b). O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico. Dentre os materiais usados como passivantes podemos citar surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros.^[8-11]

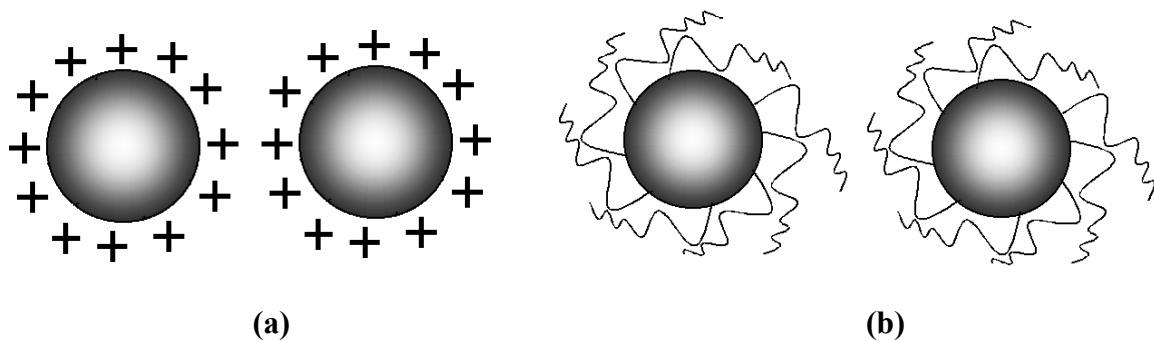


Figura 2: Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.^[8-11]

Colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois geralmente são mais estáveis em “solução”, podem ser precipitados, filtrados, secos, e “redissolvidos” sem perder suas características. Além disso, a camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente.^[8-11]

Um dos métodos mais utilizados para a síntese de nanopartículas de metais nobres foi desenvolvido há poucos anos, para a preparação de nanopartículas de ouro^[13] e envolve a reação em um sistema bifásico líquido/líquido, onde o precursor metálico (AuCl_4^-) dissolvido em água é transferido, através de um agente de transferência (como o brometo de tetraoctilamônio), para uma fase orgânica (tolueno, clorofórmio, etc) onde o passivante já está dissolvido, seguido da redução com um agente redutor adequado (hidrazina, boro-hidreto de sódio, etc). A extrapolação deste método para outros metais, principalmente prata, foi posteriormente descrita.^[14] Nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma sistemática para a síntese de prata através dessa rota, com alto grau de controle na estabilidade e dispersão de tamanhos das partículas.^[15,16]

Outro método bastante simples para a síntese de nanopartículas utiliza microemulsões água/surfactante, que são meios isotrópicos e termodinamicamente estáveis para a síntese das partículas.^[17] Por exemplo, Chen e Wu^[18] sintetizaram nanopartículas de níquel em uma microemulsão água/CTBA (brometo de cetiltrimetilamônio/n-hexano) usando NiCl_2 como precursor e hidrazina como agente redutor.

Nanopartículas metálicas também têm sido preparadas através da chamada rota metalorgânica, na qual se faz a redução de íons metálicos provenientes de precursores metalorgânicos. Hou e col.^[19] sintetizaram nanopartículas de níquel usando acetilacetonato de níquel com precursor metálico. A redução dos íons níquel foi realizada com adição de NaBH_4 , na presença de HDA (hexadecilamina) e TOPO (óxido de trioctilfosfina). O tamanho das partículas variou de 3 a 11 nm e essa variação de tamanho é dependente da razão HDA/TOPO usada.

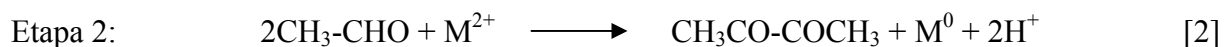
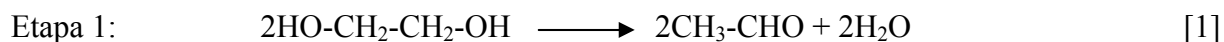
Outro método muito interessante e versátil para a síntese de uma série de nanomateriais, tais como, nanopartículas metálicas,^[20-26] semicondutoras,^[27-29] bimetálicas,^[30-35] nanotubos^[36-38] e óxidos,^[39-41] é o método denominado de poliol, o qual será melhor descrito a seguir por se tratar da sistemática utilizada neste trabalho.

1.2.1 Método Poliol

O processo poliol foi primeiramente descrito por Fièvet e col.,^[42] e consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etileno glicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas.^[43] O modelo de reação geral pode ser estabelecido como uma reação em solução, e possui as seguintes etapas: **(i)** dissolução do

precursor metálico no poliálcool; **(ii)** redução do metal em solução e **(iii)** etapas de nucleação e crescimento.^[43]

As nanopartículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliálcool usado, de acordo com as seguintes reações:^[37]



As principais vantagens deste processo são:^[44]

(i) devido à alta polaridade dos polióis, sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;

(ii) as etapas de nucleação e crescimento normalmente ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool;

(iii) a utilização de altas temperaturas (normalmente o ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com alta cristalinidade;

(iv) a passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir a aglomeração e o crescimento descontrolado das partículas;

(v) os polióis são compostos de baixa massa molecular, portanto podem ser facilmente removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;

(vi) é considerado um método de produção de grande quantidade de material.

Diferentes materiais podem ser obtidos através do método poliálcool. Isto só é possível devido ao grande número de variáveis de síntese que este processo apresenta. Com um fino controle de reação pode-se ajustar o meio de reação para obtenção de determinados materiais. As principais

variáveis de síntese são a temperatura, a adição (ou não) de agente redutor, adição e tipo de agente passivante, presença de água no meio reacional, presença de íons OH^- e tipo de precursor metálico. Algumas características acerca de algumas variáveis serão explanadas a seguir.

1.2.1.1 Efeito da Temperatura

Silvert e Elhsissen^[22] estudaram a influência da temperatura na síntese de nanopartículas de ouro pelo método poliol. Os autores variaram a temperatura do meio reacional de 100 °C até a temperatura de ebulição do etileno glicol (196 °C) e perceberam que na temperatura baixa as etapas de nucleação e crescimento ocorrem ao mesmo tempo, levando à formação simultânea de um grande número de núcleos e de partículas grandes. Como resultado as nanopartículas formadas ficam polidispersas e polimórficas. Com o aumento da temperatura as etapas de nucleação e crescimento ocorrem separadamente, levando à formação de um grande número de núcleos que dará origem a nanopartículas menores.

Sun e col.^[37] sintetizaram nanofios de prata pelo método poliol e perceberam que a temperatura de reação tem um importante papel na formação dos nanofios. Eles notaram que quando a mistura reacional é aquecida à 100 °C por mais de 20 horas não ocorre a formação das estruturas desejadas, pois quando a temperatura reacional é baixa não há energia suficiente para a ativação das faces de crescimento anisotrópico dos nanofios. A Figura 3 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos produtos obtidos à baixa temperatura e com temperatura mais alta.

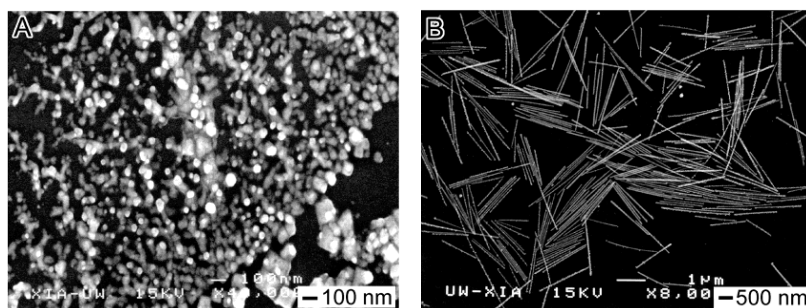


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos produtos obtidos (prata): (A) temperatura de 100 °C durante 20 horas e (B) temperatura de 185 °C por 1 hora.^[37]

Kurihara e col.^[21] estudaram a síntese de vários metais produzidos pelo método poliol e perceberam que com o aumento da temperatura ocorre um aumento no número de núcleos formados, fazendo com que o tamanho das nanopartículas diminua.

Garcia-Gutierrez e col. estudaram a influência da temperatura na síntese de nanopartículas bimetálicas de Pt-Au. Os autores perceberam que dependendo da temperatura de síntese pode ocorrer a formação de partículas metálicas de Au ou de Pt, estrutura do tipo casca-carço (tendo Pt como casca e Au como caroço), e ainda ocorrendo a inversão dessa estrutura, ou seja, a casca formada por Au e o caroço por Pt.^[45]

1.2.1.2 Adição de agente redutor

A redução de compostos metálicos pelo poliol é uma forma muito versátil de preparar nanopartículas de vários metais, tais como prata, cobalto, níquel dentre outros. Silvert e col.^[22] produziram nanopartículas de ouro utilizando o método poliol sem a utilização de agente redutor extra, ou seja, o próprio poliálcool usado atuou como agente redutor. As partículas formadas apresentaram formato esférico e estreita distribuição de tamanho. Sun e col.^[46] sintetizaram

grandes quantidades de prata metálica com etileno glicol, através do método poliol. Essas nanopartículas de prata serviram como *template* para o crescimento de nanopartículas de ouro.

Para que a redução ocorra mais rapidamente pode-se adicionar ao meio reacional um composto que vai atuar como agente redutor extra. Wu e col.^[26] obtiveram com sucesso nanopartículas de níquel monodispersas e com tamanho médio de 9,2 nm, utilizando hidrazina como agente redutor extra. Os autores notaram a redução completa dos íons Ni^{2+} com uma hora de reação e temperatura de 60 °C. Os autores notaram que a relação molar precursor metálico/agente redutor é muito importante para o tamanho final das partículas formadas. Baixos valores dessa relação levam à formação de partículas grandes, devido ao fato da velocidade de redução dos íons Ni^{2+} ser baixa, originando poucos núcleos no início da redução.^[26]

Yu e col.^[47] produziram nanopartículas de níquel pelo método poliol. Os autores utilizaram sulfato de níquel como precursor e hidrazina foi usado como agente redutor. O material foi formado sem aglomeração das partículas e com tamanho médio de 0,1-0,5 μm .

1.2.1.3 Presença de água no meio reacional

A obtenção de óxidos usando o método poliol é possível através da adição de água ao meio reacional. Feldman e col.^[48] utilizaram o método poliol para a obtenção de NPs de vários óxidos metálicos. Os autores perceberam que aquecendo os compostos precursores com temperatura adequada e na presença de água são obtidas suspensões coloidais dos vários óxidos formados, como ilustrado na Figura 4.

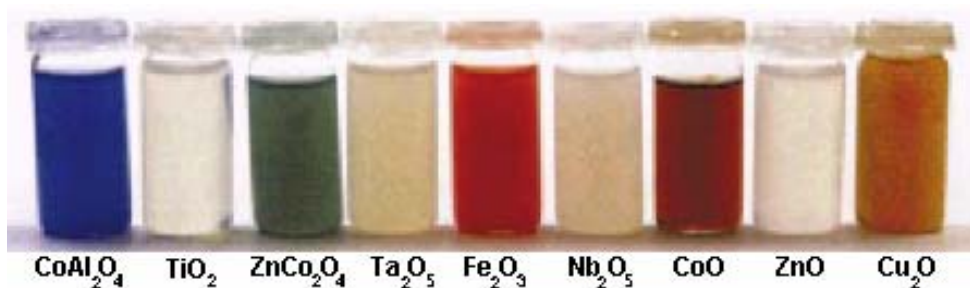


Figura 4: Dispersão coloidal de vários óxidos obtidos através do método poliol.^[48]

Jungk e col.^[49] obtiveram óxido de bismuto com tamanho de partículas variado entre 70-90 nm de diâmetro. Para a obtenção deste óxido os autores colocaram quantidades definidas de água no meio de reação.

Poul e col.^[50] obtiveram uma solução sólida ZnO-CoO fazendo a hidrólise de sais de zinco e cobalto em meio poliol. Os autores perceberam que as diferentes características apresentadas pelo material final obtido eram dependentes da quantidade de água presente no meio reacional.

A presença de água no meio reacional faz com que ocorra uma reação secundária no processo poliol, a reação de hidrólise. Sabe-se que as principais reações químicas que ocorrem no processo poliol, quando da presença de água no meio reacional, são: a redução e a hidrólise. A competição entre essas duas pode ser facilmente controlada pelo ajuste da razão de hidrólise. A razão de hidrólise é definida como a razão entre o número de mol da água pelo número de mol do metal, $h=nH_2O/nM$. A ausência de água no meio reacional favorece a reação de redução, levando a formação de partículas metálicas. Por outro lado, a presença da água inibe a redução e realça a hidrólise, levando à formação de óxidos.^[51]

1.2.1.4 Adição de passivante

Como visto anteriormente o próprio poliol utilizado para a síntese dos materiais pode atuar como agente passivante. A presença de agente passivante na síntese de nanopartículas em solução se faz necessário para estabilizar as partículas, evitando que elas se agreguem e cresçam descontroladamente.

Há relatos na literatura de outros agentes passivantes que têm sido estudados. Por exemplo, Komarneni e col.^[24] pesquisaram a síntese de nanopartículas de prata, ferro, níquel e cobalto através do método poliol na presença de vários passivantes, poli(vinil) pirrolidona, dodecil amina, ácido oléico, trioctilfosfina. Os autores descreveram que foi possível um controle de tamanho e forma dos diferentes metais, utilizando diferentes passivantes.

Um material que tem sido bastante estudado como passivante é o polímero poli(vinil) pirrolidona (PVP), cuja estrutura está apresentada na Figura 5.

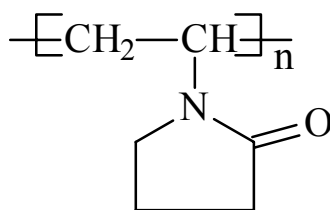


Figura 5: Representação da estrutura química do PVP.

A vantagem de usar este polímero como passivante reside no fato do PVP ter grande afinidade pelo metal, possuir dois pontos de coordenação (O e N), ser solúvel em poliálcoois e suportar altas temperaturas.^[24]

Tsuji e col.^[52] estudaram a influência do comprimento da cadeia do PVP na morfologia do material final obtido, *sheet*, *plate*, *rod* ou *wire*. Os autores perceberam que a forma e o tamanho

das estruturas podem ser controlados mudando o comprimento da cadeia do polímero usado. Os autores notaram que cadeias curtas de PVP têm preferência de adsorção em uma face da prata metálica dando origem a estruturas denominadas de *plate* e *sheet*. Por outro lado, o uso de cadeias longas leva à formação de *rod* e *wire*. Estes resultados mostram que a adsorção preferencial do PVP, na superfície da prata metálica, é dependente do comprimento da cadeia de PVP.

Sun e Xia^[46] sintetizaram nanopartículas de ouro e prata com controle da morfologia das partículas de prata usando PVP como passivante. Os autores notaram que variando a razão entre o PVP (em termos de unidades monoméricas) e nitrato de prata pode levar a obtenção de nanocubos de prata. A Figura 6 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanocubos obtidos. Os autores acreditam que quando o PVP está no meio reacional ocorre a interação seletiva entre o polímero e os planos cristalográficos da prata cúbico de face centrada fazendo com que esta seja obtida na forma de cubos.

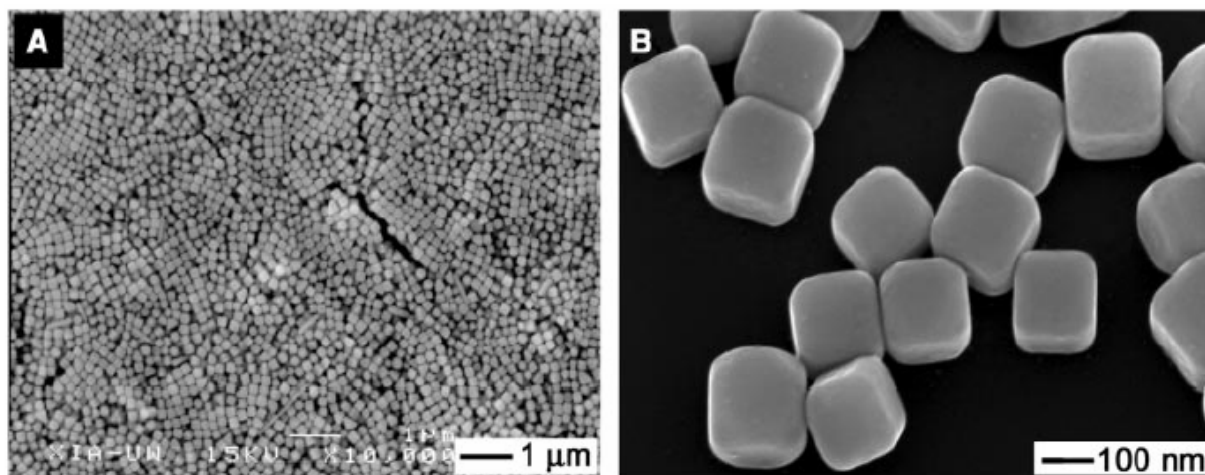


Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocubos de prata obtidos pelo processo poliol: (A) baixa e (B) alta magnificação.^[46]

Silvert e col.^[22] produziram nanopartículas de ouro estabilizadas por PVP. Eles estudaram a influência da quantidade de polímero no tamanho da partícula obtida e determinaram uma quantidade crítica de PVP. Os autores notaram que abaixo da quantidade crítica não há PVP suficiente para recobrir toda a superfície das partículas, e acima o PVP passiva todas as partículas formadas, parando o crescimento e deixando o material com tamanho menor.

1.2.1.5 Efeito de íons OH⁻

O papel dos íons OH⁻ na síntese de nanopartículas metálicas usando o método poliol é bastante interessante. A presença de íons hidroxila tem influência tanto no potencial de redução da reação quanto na estabilidade das partículas formadas.

Ying e col.^[53] prepararam nanopartículas de níquel na presença de íons hidroxila. Os autores perceberam que a alta quantidade de NaOH aumenta a velocidade de reação, pois aumentando a quantidade de hidróxido de sódio a valor do potencial de redução da reação fica mais positivo, tornando a reação mais espontânea.

Yang e col.^[54] estudaram a síntese de nanopartículas de rutênio e platina pelo método poliol. A presença de NaOH no meio de reação leva a formação de maior quantidade de acetato, proveniente da reação de oxidação do aldeído, e esta espécie atua passivando as partículas, tornando-as mais estáveis em uma dispersão. Outro ponto importante observado pelos autores é que na ausência do NaOH as dispersões coloidais formadas são menos estáveis, acarretando em partículas mais aglomeradas.

1.2.1.6 Precursor metálico

Uma das principais características do processo poliol diz respeito ao precursor metálico utilizado. Como visto, sais inorgânicos são facilmente dissolvidos em poliálcoois. Ying e col.^[53] utilizaram nitrato de níquel para a síntese de nanopartículas de níquel. Degen e col.^[23] fizeram uso de acetato de níquel para a obtenção de partículas metálicas.

Poul e col.^[55] estudaram o comportamento de acetato e cloreto de zinco e cobalto dissolvidos em etileno glicol. Através de medidas de XANES e EXAFS em solução, estes autores concluíram que os íons cloreto permanecem coordenados ao cátion metálico na primeira esfera de coordenação. A alta estabilidade do complexo formado aumenta significativamente o potencial de redução pelo etileno glicol. Quando se utiliza íon acetato, a natureza do material formado depende da temperatura e da quantidade de água no meio reacional. A presença de íons acetato, em temperaturas adequadas, favorece a desprotonação parcial do poliálcool, formando um grupamento alcóxido e resultando em um complexo intermediário do tipo alcoxiacetato, onde ambos, os íons acetato e os grupamentos alcóxidos estão coordenados ao cátion metálico. Nesta condição, quando a temperatura é suficientemente alta e o meio reacional está completamente livre de água, o poliol atua como agente redutor levando à formação do metal.

1.3 Mecanismo de formação das Nanopartículas: nucleação e crescimento.

Os estudos das propriedades dependentes do tamanho de nanopartículas metálicas e as suas aplicações para usos no campo de materiais avançados requerem a síntese de partículas com

um controle preciso de forma, tamanho, composição e estrutura. Isto pode ser alcançado através de rotas de síntese química. As características das partículas são obtidas pelo controle das etapas de nucleação e crescimento.^[20]

A etapa de nucleação se inicia quando a solução precursora se torna supersaturada. A supersaturação leva o sistema químico para um mínimo de energia livre em sua configuração. O estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido através da coalescência das espécies presentes no meio reacional, dando origem aos núcleos.^[56] Uma vez formado os núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos formados, iniciando a etapa de crescimento.^[56]

O termo precipitação é usado para descrever estes dois fenômenos que acontecem e têm a tendência em exibir algumas características:

(i) os produtos de reação de precipitação são geralmente espécies pouco solúveis em condições de supersaturação;

(ii) tal condição dita que a nucleação será um passo fundamental no processo de precipitação e que um número grande de partículas pequenas serão formadas;

(iii) processos secundários, como *Ripening de Ostwald* e agregações afetam a morfologia, o tamanho e as propriedades dos produtos;

(iv) as condições de supersaturação são necessárias para induzir a precipitação e usualmente são produtos de reações químicas.^[56]

Dois tipos de nucleação podem ocorrer na reação: a nucleação heterogênea e a nucleação homogênea.^[30] A nucleação heterogênea pode ser alcançada através da formação *in situ* de sementes que servirão de núcleo para o crescimento das partículas desejadas. Estas sementes são os agentes nucleantes.^[30] Xia e col.^[57] usaram sementes de Pt ou de Ag para o crescimento de nanofios de Ag, com aproximadamente 30 a 40 nm de diâmetro e 50 µm de comprimento. Para a

obtenção dos nanofios primeiramente foi feita a síntese das nanopartículas de Pt através do processo poliol, que serviram como sementes para o crescimento dos nanofios de Ag, formados pela redução do AgNO_3 em etileno glicol. A Figura 7 mostra imagem das estruturas das sementes e dos nanofios formados.

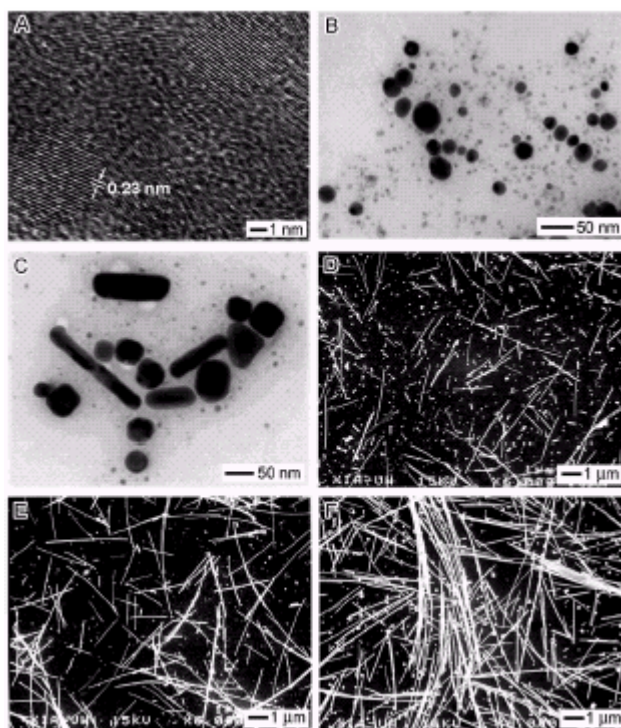


Figura 7: (A) Microscopia eletrônica de transmissão, modo de alta resolução das sementes de platina; (B, C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e (D, E, F) imagens de microscopia eletrônica de varredura para diferentes estágios de crescimento dos nanofios de prata.^[57]

Viau e col.^[20] usaram platina e prata como agentes nucleantes para a síntese de partículas bimetalicas esféricas e não aglomeradas de Co e Ni, e perceberam duas variáveis importantes na síntese: **(i)** a razão molar metais/agente nucleante e **(ii)** a natureza do agente nucleante. No primeiro caso observaram que um aumento da razão molar acarretou em um menor diâmetro das

nanopartículas, e no segundo caso os autores notaram que quando utilizaram as sementes de prata as partículas não ficaram com tamanho muito reduzido.

Para a obtenção de amostras monodispersas é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente, além de se evitar possíveis novas etapas de nucleações que podem ocorrer durante a etapa de crescimento. Este é o modelo clássico proposto por LaMer e Dinegar.^[17] Porém é possível a obtenção de partículas monodispersas ocorrendo nucleação múltipla.^[17] A Figura 8 mostra vários mecanismos para o crescimento de partículas uniformes em solução.

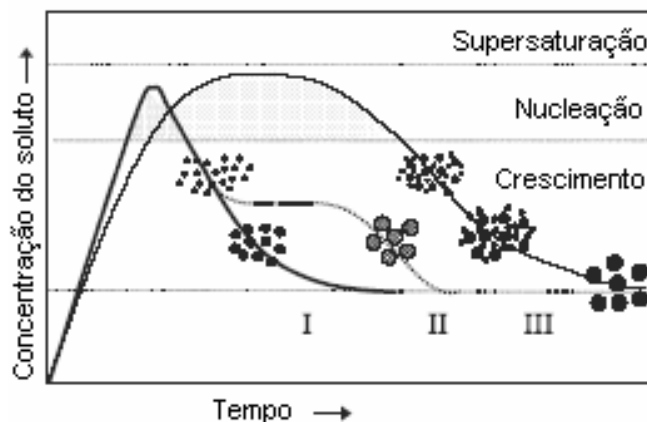


Figura 8: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e *Ripening de Ostwald*.^[17]

Xia e col.^[58] sintetizaram nanotubos de telúrio através do processo poliol e esses nanotubos foram crescidos sobre sementes de Te, também sintetizadas pelo método poliol, ou seja, neste trabalho os autores desenvolvem, através da nucleação homogênea, as sementes para o crescimento dos nanotubos.

A nucleação é uma etapa que tem velocidade suficientemente alta, portanto ocorre por um período curto e é seguida pela etapa de crescimento das partículas a partir dos núcleos formados.^[30]

1.4 Aplicações de nanopartículas metálicas

Uma série de aplicações, nos mais diferentes campos, têm sido proposta para nanopartículas metálicas. A seguir, alguns poucos exemplos que ilustram este comportamento.

Aplicações industriais de nanopartículas magnéticas cobrem várias áreas como selos magnéticos em motores, tintas magnéticas para cheques de banco, mídias gravadoras magnéticas, dentre outras. Cada aplicação potencial exige que as nanopartículas magnéticas tenham propriedades diferentes. Por exemplo, em armazenamento de dados, as partículas precisam ter estabilidade e não ser alteradas através de flutuações de temperatura.^[17]

Partículas de ferro podem ser transportadas pelo corpo humano através do sistema vascular, e ficar concentradas em uma região alvo através de um campo magnético (Figura 9). Esta característica faz com que a utilização de partículas magnéticas para transportar medicamentos ou anticorpos para tecidos ou órgãos doentes tenha sido bastante estudada.^[17]

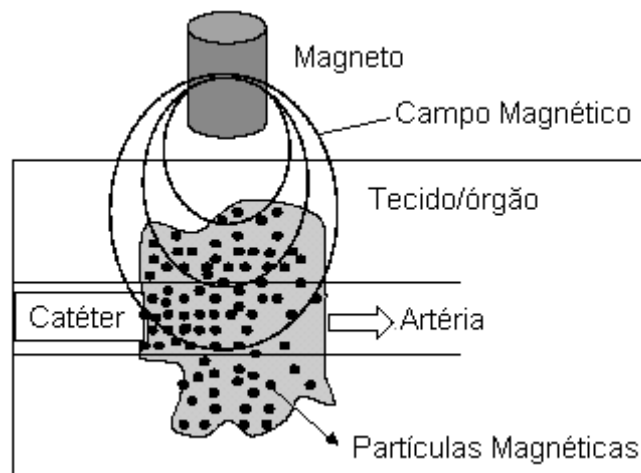


Figura 9: Representação esquemática do transporte dirigido de drogas pelo corpo humano. Um cateter é inserido na artéria e levado à região doente. Um magneto é posicionado sobre o local alvo.^[17]

Nanopartículas têm uma relação área/volume muito próxima, o que as tornam excelentes candidatas para a aplicação em células solares. Um material ideal para células solares deve apresentar alta área superficial para ter uma boa absorção da luz.

A empresa coreana SAMSUNG lançou uma linha de eletrodomésticos utilizando nanopartículas de prata para higienizar o ambiente e purificar o ar (para a linha de ar condicionado), retardar o amadurecimento e aprofundamento dos alimentos, no caso específico de refrigeradores. Nestes produtos as nanopartículas de prata atuam como bactericidas.^[59]

1.5 Nanopartículas de Níquel

O níquel metálico é um material ferromagnético, quando apresenta estrutura cúbica de face centrada, e este metal em escala de tamanho nanométrica tem atraído muita

atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas.^[60,61]

Como o níquel metálico apresenta propriedades magnéticas, há na literatura vários trabalhos explorando esta propriedade em escala de tamanho reduzido. Por exemplo, Yoon e col.^[62] estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel sintetizadas através do processo de troca iônica em filme polimérico, usando uma membrana sulfonada. Os autores realizaram a troca do cátion H^+ pelo Ni^{2+} com subsequente redução do metal por $NaBH_4$. As partículas formadas apresentaram formato esférico, não aglomerado e são formadas homogeneamente dispersas no polímero. A distribuição de tamanho apresentou-se bastante estreita variando entre 1,5-3 nm. As partículas apresentaram características superparamagnéticas, ou seja, cada partícula atuando como um único domínio magnético.

Hou e col.^[19] estudaram a síntese e propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel obtidas através da rota organometálica. As partículas obtidas foram passivadas por hexadecilamina (HDA) e óxido de trioctilfosfina (TOPO). Os autores perceberam que a introdução de HDA no meio reacional (usando mistura de passivantes) faz com que o tamanho das partículas diminua e a distribuição de tamanho fique mais estreita. A presença apenas de TOPO no meio reacional faz com que a superfície das partículas fique com alta energia, enquanto que a associação entre TOPO e HDA torna as partículas mais estáveis e menores. As medidas magnéticas do material indicaram claramente que as partículas são superparamagnéticas.

Chen e col.^[60] sintetizaram nanopartículas de níquel através da redução de cloreto de níquel com hidrazina em solução aquosa de surfactante catiônico. As partículas formadas apresentaram estrutura cristalina cúbico de face centrada, com diâmetro médio variando entre 10-36 nm. Os autores notaram que a razão hidrazina/cloreto de níquel apresenta papel fundamental no tamanho das partículas formadas. Quando a concentração de hidrazina é pequena ocorre a formação de poucos núcleos e a etapa de crescimento inicia-se rapidamente, levando à formação

de partículas maiores. Comportamento oposto ocorre com alta concentração de hidrazina, pois aumentando a concentração do redutor ocorre um aumento na quantidade de núcleos formados, levando à obtenção de partículas menores. As medidas magnéticas obtidas dessas nanopartículas de níquel mostraram claramente que estas são superparamagnéticas.

As nanopartículas de níquel também têm sido bastante estudadas devido às possibilidades de atuarem como catalisadores em reações químicas. Por exemplo, Kin e col.^[63] estudaram a atividade catalítica de nanopartículas de níquel para a preparação de 3-amilpropanonitrila a partir de bromoacetoneitrila e cloreto de benzila. As nanopartículas, com diâmetro de aproximadamente 5 nm, apresentaram alta atividade catalítica devido à alta área superficial que o material apresenta. A ausência de passivante, associado ao tamanho reduzido do material, mostrou que as partículas apresentaram atividade catalítica superior à das partículas com tamanho na ordem de micrometros.

Nagaveni e col.^[64] recobriram partículas de paládio com níquel e aplicaram o material na hidrogenação catalítica do nitrobenzeno a anilina. Os resultados mostraram que a presença de níquel nas partículas de paládio fez com que a reação de hidrogenação tivesse 100% de rendimento e também é mais eficiente que outros catalisadores utilizados.

Wu e col.^[26] sintetizaram nanopartículas de níquel e utilizaram o material como catalisador na decomposição de hidrazina e notaram que esta pôde ser cataliticamente decomposta em nitrogênio e hidrogênio utilizando as nanopartículas como catalisador.

A primeira síntese de nanopartículas de níquel pelo método poliol foi descrita por Fièvet e col.^[42] Os autores utilizaram hidróxido de níquel como precursor metálico para a síntese do material. Este trabalho é bastante importante, pois trata de uma metodologia simples de síntese de nanopartículas de metais de transição. A síntese de níquel metálico não é trivial, pois este tende a se oxidar muito facilmente na presença de oxigênio.^[25] Alguns trabalhos têm sido reportados na

literatura referentes à síntese de nanopartículas de níquel e estudo das variáveis de síntese. Por exemplo, Ying e col.^[53] utilizaram o método poliol para a síntese de nanopartículas de níquel e estudaram a influência da presença de NaOH no meio reacional. Os autores obtiveram sucesso na proposta e perceberam que a presença do NaOH no meio acelera a reação de redução do metal. Wu e col.^[26] estudaram a síntese de nanopartículas de níquel e o efeito de agente redutor extra (hidrazina). Os autores notaram que a razão entre agente redutor/cátion metálico influencia no tamanho das partículas formadas. Kurihara e col.^[21] estudaram a síntese de nanopartículas de vários metais, incluindo níquel, através do processo poliol. Os autores estudaram a influência da temperatura durante a síntese e notaram que quanto maior a temperatura do meio reacional, menor é o tamanho das partículas, pois com o aumento da temperatura aumenta o número de núcleos formados. Hedge e col.^[25] estudaram a síntese de nanopartículas de níquel usando PVP como passivante. O uso deste agente passivante faz com que as partículas apresentassem tamanho bastante reduzido.

Neste trabalho estamos interessados em sintetizar as nanopartículas de níquel, para serem utilizadas como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono, que será mais bem descrito no próximo tópico.

1.6 Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza, podendo ser encontrado em diversas formas alotrópicas como o grafite e o diamante. Além das formas alotrópicas naturais, o carbono apresenta outros alótropos sintéticos, tais como o carbono amorfo, os fulerenos e os

nanotubos de carbono, sendo que suas características são bastante diferentes, o que faz do carbono um elemento bastante interessante.^[65,66] A Figura 10 mostra as estruturas esquemáticas das diferentes formas alotrópicas do carbono.



Figura 10: Algumas formas alotrópicas do carbono.

As estruturas e propriedades dos alótropos de carbono diferem entre si de acordo com o tipo de ligação e a hibridização (sp^3 , sp^2 ou sp) que os átomos de carbono assumem. O grafite é formado por hexágonos de átomos carbono híbridos na forma sp^2 , formando uma estrutura lamelar. Cada lamela individual, conhecida como uma folha de grafeno, interage uma com as outras através de forças de Van der Waals, o que confere ao grafite a propriedade lubrificante.

O diamante apresenta cada carbono ligado covalentemente a quatro outros carbonos híbridos na forma sp^3 , com geometria tetraédrica, dando origem a uma rede tridimensional com ligações cruzadas, o que confere a propriedade de dureza do diamante.

O carbono vítreo apresenta ligações sp , sp^2 e sp^3 e recebe esta denominação devido ao aspecto vítreo que apresenta quando polido. Os fulerenos, descobertos em 1985, são formados por 60 átomos de carbono, com hibridização sp^2 e estrutura similar à de uma bola de futebol, formados por doze pentágonos e vinte hexágonos.^[6, 66]

Além dos alótropos listados anteriormente, algumas estruturas nanométricas de carbono têm sido descritas recentemente. A mais importante delas, descoberta em 1991 por Iijima,^[67] corresponde aos chamados nanotubos de carbono (NTC).

Os nanotubos de carbono são materiais formados por uma folha de grafeno enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca, conforme mostrado na Figura 11. Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 , cujo empilhamento origina a estrutura do grafite.^[66]

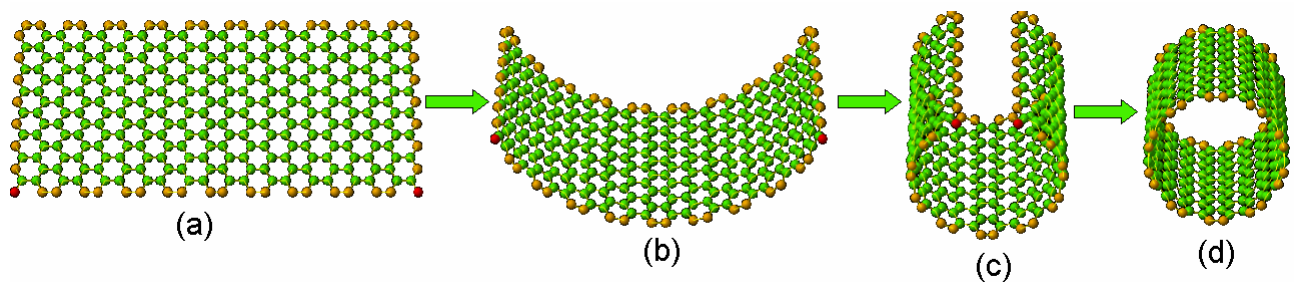


Figura 11: Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado.

Do ponto de vista estrutural os NTC podem ser de dois tipos: (i) nanotubos de parede simples (SWNT *single-walled carbon nanotubes*), que são formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno; e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT – *multi-walled carbon nanotubes*), os quais são formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno, espaçadas por aproximadamente 0,34 nm uma da outra. Tal espaçamento é levemente superior ao espaçamento interlamelar do grafite. A Figura 12 mostra uma representação esquemática das diferentes estruturas dos NTC, e a Figura 13 mostra as imagens de microscopia

eletrônica de transmissão, em modo de alta resolução, dos primeiros MWNT descritos no trabalho original de Iijima.^[66]

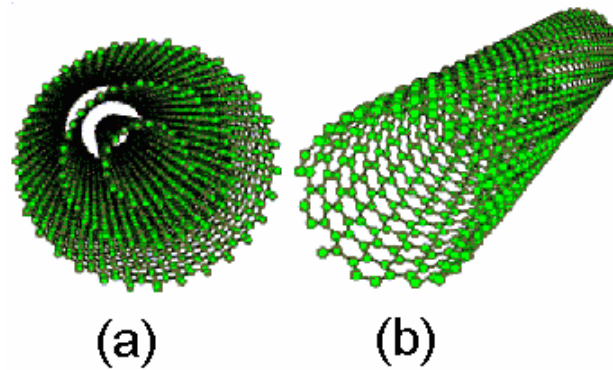


Figura 12: Estrutura básica de um nanotubo de paredes múltiplas (a) e um nanotubo de parede simples (b).

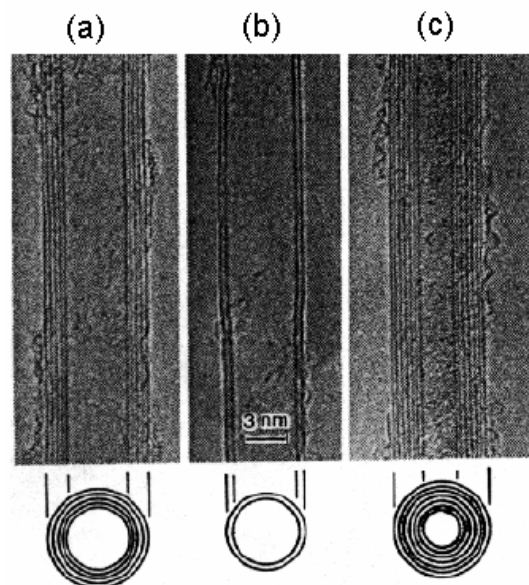


Figura 13: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono: (a) tubos contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro de 6,7 nm; (b) tubos contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm e (c) tubos com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm. Abaixo uma representação esquemática da vista frontal de cada material.^[67]

Há várias formas da folha de grafeno enrolar para dar origem aos nanotubos. Dependendo da largura da folha, esta pode enrolar e dar origem a NTC com propriedades e estruturas distintas. Um nanotubo do tipo SWNT pode apresentar três estruturas diferentes com as seguintes geometrias básicas (representados na Figura 14): *armchair*, *zig-zag* e *chiral*. Através de cálculos teóricos, demonstrou-se que os NTC do tipo *armchair* são metálicos, assim como aproximadamente um terço dos NTC *zig-zag* e *chiral*.^[66]

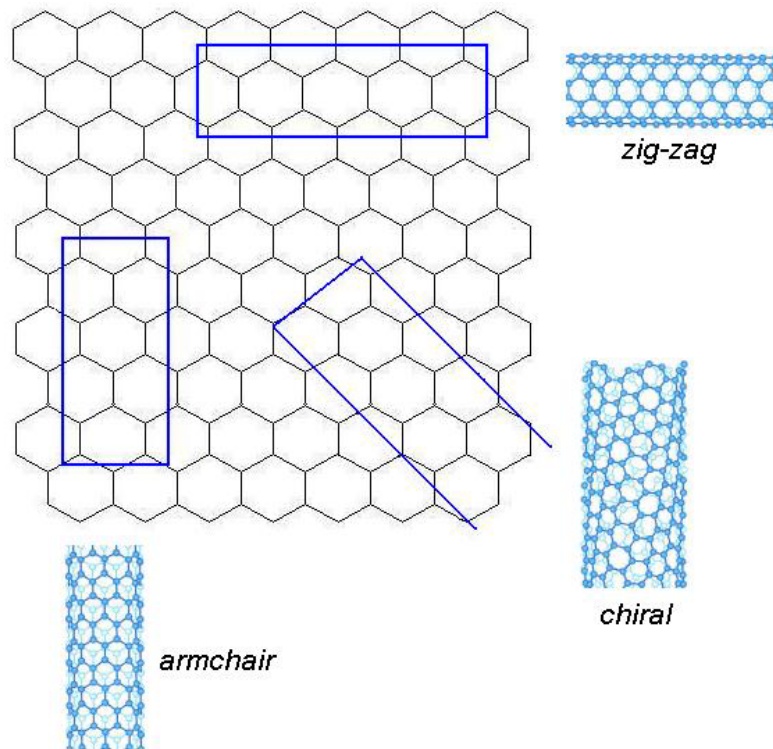


Figura 14: Estruturas geométricas possíveis de SWNT: *armchair*, *zig-zag* e *chiral*.

As diferentes estruturas que os NTC apresentam conferem ao material diferentes propriedades físicas, tais como condutividade, densidade e dureza, e estas propriedades fazem dos NTC estruturas atraentes para aplicações em diversos campos, como em materiais adsorventes de gases, em sensores químicos, como reforços mecânicos, em compósitos, em

eletrônica, em sistemas para armazenamento de hidrogênio, dentre outros.^[6] Desta forma, torna-se crucial o desenvolvimento de rotas de síntese de nanotubos de carbono nas quais se possam obter amostras homogêneas com relação à estrutura (MWNT ou SWNT), pureza, número de camadas (para MWNT), diâmetro médio e orientação dos nanotubos (uns em relação aos outros). Algumas rotas de síntese de NTC serão descritas a seguir.

1.6.1 Métodos de síntese

Desde sua descoberta, em 1991, os NTC vêm sendo sintetizados através de diversas rotas, tais como, arco de corrente, ablação por laser, HiPCO e decomposição catalítica de hidrocarbonetos (CVD).

O princípio do arco de corrente está baseado em uma descarga elétrica gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara de aço contendo um gás inerte. A temperatura de síntese é extremamente alta (3000-4000 °C). O método de arco de corrente foi usado por Iijima^[67] para a síntese dos primeiros nanotubos.

O método de ablação por laser consiste na vaporização de um alvo de grafite através de uma irradiação a laser, na presença de gás inerte, em temperaturas próximas de 1200 °C.^[68]

O método HiPCO (*High pressure CO conversion*) consiste na decomposição de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em altas temperaturas e pressões. O ferro atua como catalisador e promove a decomposição de monóxido de carbono. Esta metodologia produz SWNT com alto grau de pureza.^[69]

Existe ainda um método bastante interessante para a obtenção de NTC, chamado de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.^[70,71] O processo envolve a reação de decomposição

de um precursor de carbono (normalmente um hidrocarboneto insaturado), na presença de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni) em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte.^[6,70] O catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser previamente suportado sobre um substrato adequado. A presença do catalisador metálico é fundamental para a obtenção de NTC e o seu papel será melhor discutido na parte referente ao mecanismo de crescimento dos NTC.

Os procedimentos nos quais os catalisadores são produzidos *in situ* geralmente empregam compostos organometálicos (ferroceno, cobaltoceno, por exemplo) como fonte de metal. Nosso grupo de pesquisa tem trabalhado na utilização de compostos organometálicos como precursores para a obtenção de NTC de paredes múltiplas, pelo método CVD.^[72] Sen e col.^[73] realizaram a decomposição de uma mistura de metallocenos/benzeno para a síntese de nanotubos de paredes múltiplas. As principais variáveis de síntese encontradas foram velocidade de aquecimento do metalloceno, temperatura de pirólise e velocidade do fluxo do gás.

No processo CVD com catalisador suportado ocorre primeiramente a síntese do catalisador metálico, que é posteriormente suportado sobre substrato adequado e levado ao forno. O catalisador pode passar por tratamento sobre aquecimento. A seguir é feita a passagem do precursor de carbono, com o auxílio de um gás de arraste, e a decomposição das moléculas do hidrocarboneto ocorre sobre a superfície das partículas metálicas em temperaturas variando de 500-1200 °C. Na Figura 15 está uma ilustração esquemática do processo.^[74]

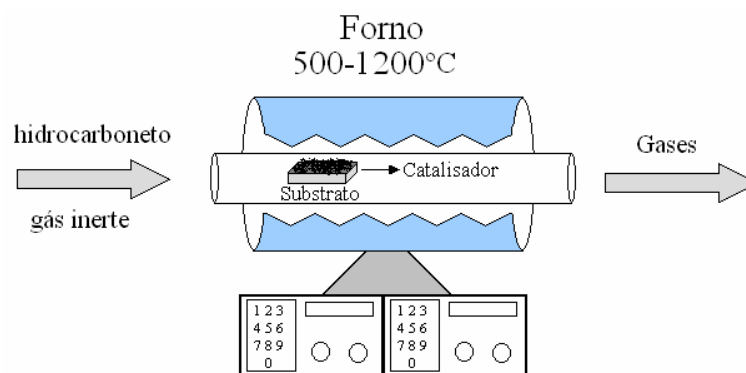


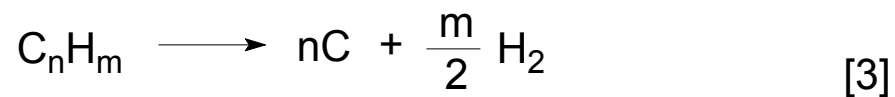
Figura 15: Esquema ilustrativo do processo CVD.

Pan e col. sintetizaram nanotubos de paredes múltiplas utilizando acetileno como fonte de carbono e partículas de ferro suportadas em filmes de sílica. Os NTC obtidos estavam alinhados perpendicularmente à superfície do substrato.^[75] Lee e col.^[76] também prepararam NTC de paredes múltiplas verticalmente alinhados sobre a superfície de um filme fino de SiO_2 , contendo níquel metálico como catalisador. Neste caso a temperatura de síntese variou entre 850-950 °C e a fonte de carbono utilizada foi o acetileno. Wienecke e col.^[77] sintetizaram NTC de paredes múltiplas pelo método CVD usando Ni e Fe metálico como catalisador, e suportados em quartzo e safira. Neste caso o precursor de carbono utilizado foi o etanol, e a temperatura de síntese variou de 700 a 900 °C. Os autores notaram que o diâmetro dos tubos variou dependendo da temperatura utilizada.

Um dos aspectos mais importantes para a síntese de nanotubos de carbono *via* decomposição catalítica de hidrocarbonetos é exatamente o tipo de catalisador utilizado, cujos detalhes serão melhor descritos a seguir.

1.6.2 Mecanismo de crescimento de NTC

A formação dos NTC através do método CVD só é possível na presença de um catalisador metálico. O precursor de carbono, em contato com o catalisador e em altas temperaturas, sofre decomposição de acordo com a reação mostrada abaixo:



Esta decomposição dá origem a átomos de carbono que se difundem pelo metal, levando à formação de carbeto metálico como intermediário de reação. O NTC começa a crescer a partir do carbeto meta – estável formado. No caso de uso de catalisador suportado, a interação que ocorre entre o metal e o substrato tem um papel determinante no mecanismo de crescimento. Quando a interação entre metal e substrato é forte, ocorre o crescimento conhecido como *root-growth*, ou seja, o NTC cresce a partir da partícula do catalisador que permanece aderida ao substrato. Quando a interação entre o catalisador e o substrato é fraca, o crescimento dos nanotubos se dá *via* o processo conhecido como *tip-growth*, ou seja, os NTC se formam entre o catalisador e o substrato. Os dois tipos de crescimento estão esquematizados na Figura 16.^[74,78]

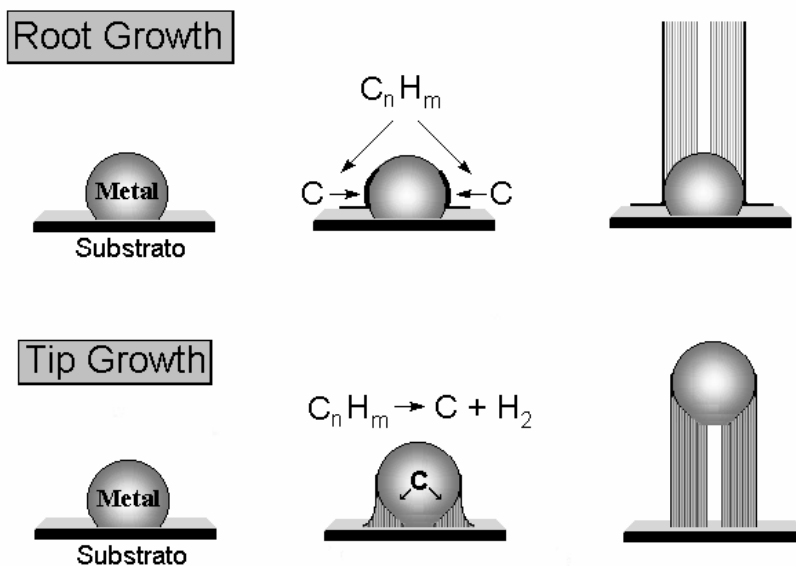


Figura 16: Representação esquemática dos dois tipos possíveis de formação de NTC através da decomposição de hidrocarbonetos sobre nanopartículas metálicas.^[74,78]

Os metais mais eficientes para a síntese dos NTC são ferro, cobalto e níquel. Esta habilidade está relacionada com uma combinação de características que estes metais apresentam.^[74,78] A primeira ação do catalisador é fazer uma ligação entre sua superfície e as moléculas do hidrocarboneto usado como fonte de carbono. O hidrocarboneto, agora adsorvido à superfície do catalisador, interage com o metal através de doação de densidade eletrônica. A estrutura do hidrocarboneto é mudada de tal maneira que a dissociação da molécula possa acontecer.^[74,78]

Os metais de transição apresentam orbitais d vazios e, portanto, são capazes de interagir com os hidrocarbonetos. Mais precisamente, as propriedades dos metais que contribuem com a habilidade de fazer e romper as ligações do precursor de carbono são: **(i)** a localização do centro da banda d; **(ii)** o grau de desocupação das bandas d e **(iii)** o acoplamento que ocorre entre os orbitais do hidrocarboneto e a banda d do metal. Portanto a habilidade do metal catalisar a

dissociação do hidrocarboneto está diretamente ligada à sua estrutura eletrônica. Este fato explica porque foi observado que o ferro é melhor catalisador que o cobalto e o níquel.^[74,78]

Há especulações de que o *overlap* que ocorre entre os orbitais d do metal e os orbitais do hidrocarboneto não tenha importância apenas na dissociação das moléculas de hidrocarboneto, mas também tenha um papel essencial na fase inicial de formação dos NTC.^[74,78]

Como visto anteriormente os átomos de carbono formados pela decomposição do hidrocarboneto difundem no metal, portanto a solubilidade do carbono no metal tem um papel importante no processo de crescimento do nanotubo. Quando os átomos de carbono se difundem no metal ocorre a supersaturação, e esse processo leva à formação de carbetos. Acredita-se que é a partir dessa estrutura intermediária que ocorre o crescimento do nanotubo de carbono.^[74,78]

De acordo com os relatos até o momento, o crescimento dos nanotubos se dá sobre a superfície do catalisador. Suas características e propriedades, portanto, serão diretamente dependentes do tamanho, forma, dispersão, estrutura e propriedades superficiais do catalisador empregado no processo.^[79] O tamanho da partícula do catalisador é o fator determinante para o diâmetro do tubo que será formado, ou seja, o diâmetro do tubo obtido será aproximadamente o mesmo diâmetro apresentado pela partícula catalisadora. Por exemplo, Sato e col. preparam MWNT alinhados pelo método CVD, suportando nanopartículas de níquel (tamanho médio de 5,1 nm) sobre substrato de sílica. Os autores notaram que as partículas não coalesceram durante a síntese, e o diâmetro dos tubos formados eram diretamente dependentes do diâmetro das partículas.^[80]

1.6.3 Propriedades e Aplicações dos Nanotubos de Carbono

O interesse em estudar os nanotubos de carbono se dá devido as excelentes propriedades que esses materiais apresentam.

Como visto anteriormente os nanotubos de carbono apresentam ligações químicas C-C como as observadas em uma camada de grafeno. Essas ligações são, provavelmente, as mais fortes conhecidas na natureza, o que faz com que os NTC sejam considerados como um dos materiais com a maior resistência mecânica conhecida.^[68,81]

A condutividade térmica do diamante e do grafite é bem conhecida e com valor bastante elevado. Entretanto a condutividade dos NTC é muito superior. Hoje se sabe que os NTC são os materiais que apresentam a maior condutividade térmica conhecida.^[68,81]

As propriedades eletrônicas dos NTC são dependentes do diâmetro e da quiralidade que os tubos apresentam. A maneira como a folha de grafeno foi enrolada influencia diretamente na posição da banda de valência e da banda de condução, fazendo com que os NTC apresentem comportamento metálico ou semicondutor.^[68,81]

As propriedades não usuais apresentadas pelos NTC fazem com que esses materiais apresentem uma série de aplicações, tais como dispositivos de emissão de campo, sensores moleculares, armazenamento de gases, sondas para microscopia de força atômica, dispositivos eletrônicos, dentre outros.

A maior aplicação comercial de NTC de paredes múltiplas refere-se à exploração de suas propriedades elétricas obtendo compósitos formados por nanotubos de carbono e matrizes poliméricas. Dependendo da matriz polimérica utilizada pode ocorrer um aumento na condutividade do material.^[82]

Devido às excelentes propriedades mecânicas os NTC podem ser utilizados para aumentar a resistência de diversos materiais. A dispersão uniforme de nanotubos de carbono em uma matriz polimérica faz com que haja um reforço mecânico no polímero. Por exemplo, a adição de pequenas porcentagens de NTC em polivinilálcool e poliestireno aumentaram em cerca de 40% a tensão elástica e 25% a resistência à tração.^[83]

Pode-se fazer uso dos nanotubos como sensores. Por exemplo, os NTC que apresentam estrutura *chiral* têm se mostrado um sensível detector de diferentes gases, por exemplo, poucas quantidades de NO₂ causam aumento na condutividade do material.^[6] Recentemente, um sensor muito sensível para detecção de amônia foi desenvolvido usando nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas.^[84]

Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Os objetivos deste trabalho estão inseridos dentro da linha de pesquisa do Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, relacionado com o desenvolvimento de rotas de obtenção, caracterização, estudo de propriedades e aplicações de materiais em escala nanométrica. Neste contexto, pretende-se estudar a síntese de nanopartículas de níquel e a viabilidade de sua utilização como catalisadores para a obtenção de nanotubos de carbono.

2.2 Objetivos específicos

Especificamente este trabalho visa os seguintes objetivos

- (i) síntese de nanopartículas de níquel através do método poliol;
- (ii) estudo das variáveis de síntese, tais como, temperatura, adição de agente redutor, adição de passivante, tipo de precursor metálico e pH do meio reacional;
- (iii) estudo do comportamento térmico das nanopartículas de níquel produzidas, tanto em atmosfera ambiente quanto em atmosfera inerte;
- (iv) avaliar as melhores amostras preparadas e estudar sua utilização como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono, utilizando-se benzeno como precursor;
- (v) estudo das melhores condições experimentais para a síntese de nanotubos de carbono, como massa de catalisador utilizada;

(vi) caracterização das amostras obtidas e medida de propriedades magnéticas.

Experimental

A parte experimental deste trabalho foi dividida em quatro partes, a saber:

- (3.1) síntese de nanopartículas de níquel;
- (3.2) tratamento térmico das amostras obtidas;
- (3.3) estudo de utilização das nanopartículas de níquel como catalisadores para a síntese de nanotubos de carbono;
- (3.4) caracterização física das amostras obtidas.

3.1 Síntese de nanopartículas de níquel

Para a síntese das nanopartículas de níquel foi utilizado o método poliol e foram feitos estudos sobre as variáveis de síntese:

3.1.1. Efeito do precursor metálico

Para o estudo da influência do precursor metálico foram utilizados dois diferentes sais de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec). A síntese das nanopartículas de níquel foi realizada através da adição, em um balão de fundo redondo, de 20 mL de solução $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do sal precursor de níquel em etileno glicol. Ao balão foi adaptado um sistema de refluxo e a solução foi aquecida em três temperaturas diferentes: 80 °C, 140 °C e 196 °C. Em

cada temperatura foi mantido o aquecimento por um período de 2 horas, sob vigorosa agitação magnética. Decorrido este tempo o aquecimento foi desligado e quando da formação de um produto sólido, este foi separado do meio reacional por centrifugação, lavado três vezes com etanol e seco em atmosfera ambiente. As amostras obtidas, e os detalhes experimentais estão apresentados na Tabela I. A nomenclatura de cada amostra indica o tipo de precursor (**NiCl** para o cloreto de níquel e **NiAc** para o acetato de níquel), seguido da temperatura de tratamento.

Tabela I: Condições experimentais para a obtenção das amostras a partir dos diferentes precursores.

Amostra	Precursor metálico	Temperatura (°C)	Observações Experimentais
NiCl-80	NiCl ₂	80	Solução verde
NiCl-140	NiCl ₂	140	Solução verde
NiCl-196	NiCl ₂	196	Solução verde
NiAc-196	Ni(CH ₂ COO) ₂	196	Sólido preto

3.1.2. Efeito da presença de íons OH.

O procedimento experimental utilizado nesta etapa do trabalho foi muito similar ao empregado no procedimento anterior, contudo foi utilizado somente o cloreto de níquel hexahidratado como precursor metálico. Ao balão contendo a solução precursora foi feita a adição de NaOH de duas maneiras: (i) através da adição de 1 mL de uma solução aquosa de NaOH, de concentração 1 mol L⁻¹ ou 0,5 mol L⁻¹; (ii) através da adição de 0,04 g de NaOH sólido. O balão foi adaptado a um sistema de refluxo, elevando a temperatura até 196 °C. O aquecimento e agitação durou 2 ou 24 horas. Após este tempo o aquecimento foi desligado e o

sólido formado foi separado por centrifugação, lavado três vezes com etanol e seco em atmosfera ambiente. A Tabela II mostra as condições de síntese utilizada nesta etapa de trabalho.

Tabela II: Condições experimentais para a obtenção das amostras utilizando-se hidróxido de sódio.

Amostra	Tempo (h)	NaOH	Observações Experimentais
NiCl-196-OHaq1-24	24	Aquoso (1 mL, 1,0 mol L ⁻¹)	Sólido preto
NiCl-196-OHaq1-2	2	Aquoso (1 mL, 1,0 mol L ⁻¹)	Solução verde
NiCl-196-OHs-24	24	Sólido	Sólido preto
NiCl-196-OHs-2	2	Sólido	Sólido preto
NiCl-196-OHaq0,5-24	24	Aquoso (1 mL, 0,5 mol L ⁻¹)	Sólido preto

A nomenclatura das amostras segue o mesmo padrão anterior, mas indicando a utilização de hidróxido de sódio (**OH**), em solução aquosa (**aq**) ou sólido (**s**). Para as amostras contendo adição de solução aquosa o número que segue ao **aq** (**1** ou **0,5**) indica a concentração da solução. Os números **2** ou **24** referem-se ao tempo reacional.

3.1.3: Efeito da adição de NaBH₄ como agente redutor.

Nesta etapa foi utilizado somente o NiCl₂.6H₂O como precursor metálico. Ao balão de três bocas contendo a solução precursora foi adaptado um sistema de refluxo, e assim que a temperatura desejada foi atingida (80, 140 ou 196 °C), adicionou-se o agente redutor, boro-

hidreto de sódio (NaBH₄). Esta adição foi realizada de duas maneiras: **(i)** através da injeção rápida de 3 mL de uma solução aquosa recém preparada de NaBH₄ de concentração 0,9 mol L⁻¹ e **(ii)** através de adição de 0,18 g de NaBH₄ sólido. Após a adição do agente redutor o sistema permaneceu sob aquecimento e agitação magnética por duas horas. Decorrido este tempo, os sólidos formados foram separados do meio reacional por centrifugação, lavados três vezes com etanol e secos em atmosfera ambiente. As condições de síntese estão resumidas na Tabela III. A nomenclatura das amostras segue o mesmo padrão anterior, mas indicando a utilização de boro-hidreto de sódio (**BH**), em solução aquosa (**aq**) ou sólido (**s**).

Tabela III: Condições experimentais para a obtenção das amostras utilizando-se boro-hidreto de sódio.

Amostra	Temperatura (°C)	NaBH ₄	Observações Experimentais
NiCl-80-BHaq	80	Aquoso	Sólido preto
NiCl-196-BHaq	196	Aquoso	Sólido preto magnético
NiCl-80-BHs	80	Sólido	Sólido preto
NiCl-140-BHs	140	Sólido	Sólido preto magnético
NiCl-196-BHs	196	Sólido	Sólido preto magnético

3.1.4 Presença de passivante (PVP) na ausência de boro-hidreto de sódio.

Nesta etapa foi utilizado Ni(CH₃COO)₂·4H₂O como precursor metálico. Ao balão contendo a solução precursora foi adicionado 0,10 g de poli(vinil)pirrolidona (PVP) e adaptado um sistema de refluxo. O sistema foi mantido sob agitação até a completa dissolução do

polímero. A seguir a amostra foi aquecida à 140 °C. Após duas horas de reação não houve mudanças significativas no meio reacional, levando a formação da amostra **NiAc-140-PVP**.

3.1.5 Presença de passivante (PVP) e boro-hidreto de sódio.

Nesta etapa foi utilizado tanto o cloreto como o acetato de níquel como precursores metálicos. Ao balão contendo a solução precursora foram adicionadas diferentes quantidades de PVP, de acordo com a Tabela IV. As soluções foram mantidas sob agitação até a completa dissolução do polímero. A seguir, adaptou-se um sistema de refluxo e a solução foi aquecida até a temperatura de 140 °C. Assim que o sistema atingiu a temperatura de 140 °C foi feita adição de 0,18 g de NaBH₄ sólido, sendo que o sistema foi mantido nesta temperatura, sob agitação magnética por 2 horas. De acordo com a razão Ni:PVP, a amostra final apresentou dois aspectos distintos: (i) formação de um sólido preto, que foi isolado por centrifugação, lavado três vezes com etanol e seco à temperatura ambiente; (ii) formação de uma dispersão coloidal, de coloração escura, que não foi possível ser separada por centrifugação. Para estas amostras foi adicionado 50 mL de acetona, para a precipitação do sólido disperso, que foi separado por centrifugação, lavado três vezes com acetona e seco em atmosfera ambiente. Na sigla adotada para cada amostra, a razão numérica corresponde à razão Ni:PVP utilizada (massa/massa).

Tabela IV: Condições experimentais para o preparo das amostras contendo PVP e reduzidas com boro-hidreto de sódio.

Amostra	Precursor	Massa de PVP (g)	Razão Ni:PVP	Observações Experimentais
NiCl-140-BHs-PVP1:10	NiCl ₂	0,9510	1:10	Dispersão coloidal
NiCl-140-BHs-PVP1:5	NiCl ₂	0,4755	1:5	Dispersão coloidal
NiCl-140-BHs-PVP1:1	NiCl ₂	0,0951	1:1	Dispersão coloidal
NiCl-140-BHs-PVP1:0,5	NiCl ₂	0,0475	1:0,5	Dispersão coloidal
NiCl-140-BHs-PVP1:0,1	NiCl ₂	0,0095	1:0,1	Sólido preto magnético
NiAc-140-BHs-PVP1:1	Ni(CH ₂ COO) ₂	0,0995	1:1	Dispersão coloidal

3.2 Tratamento térmico das amostras

O tratamento térmico das amostras foi realizado em atmosfera ambiente e atmosfera de argônio. O aquecimento ao ar foi realizado a partir de aproximadamente 2 mg de cada amostra. A amostra foi acondicionada em cadinhos de porcelana e colocada em um forno tipo mufla à temperatura ambiente. O forno foi aquecido até a temperatura de 900 °C, sendo mantido nesta temperatura por 30 min. Decorrido este período o forno foi desligado e deixado resfriar até temperatura ambiente, quando a amostra resultante foi retirada. As mesmas condições foram utilizadas para o aquecimento sob fluxo de argônio. Neste caso, um fluxo constante de argônio (600 mL min⁻¹) foi passado pelo forno contendo a amostra durante 10 min, na temperatura ambiente. A seguir, ainda sob fluxo constante de argônio o forno foi aquecido (50 °C min⁻¹) até 900 °C, mantido nesta temperatura por 30 min e desligado, esperando atingir a temperatura ambiente, quando o fluxo de argônio foi interrompido e a amostra retirada do forno.

As amostras resultantes do tratamento térmico realizado sob atmosfera ambiente serão denominadas com um sufixo **AA**, enquanto que aquelas resultantes do tratamento sob argônio receberão o sufixo **Ar**. Por exemplo, a amostra **NiCl-196-BHs-AA** indica o resultante do tratamento térmico da amostra **NiCl-196-BHs** sob atmosfera ambiente, enquanto que a amostra **NiCl-196-BHs-Ar** é devido à mesma amostra aquecida sob atmosfera de argônio.

3.3 Síntese dos Nanotubos de Carbono

Para a síntese dos nanotubos de carbono foram preparados filmes das nanopartículas de níquel sob substrato de quartzo (1x1x0,1 cm), previamente limpos com detergente à quente e enxaguado várias vezes com água e acetona. As amostras de nanopartículas utilizadas para esta etapa de trabalho foram a **NiCl-196-BHs**, **NiCl-140-BHs-PVP1:1** e **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**. Os filmes foram preparados a partir de uma dispersão de uma massa controlada de cada amostra em 1 mL de isopropanol. Esta dispersão foi mantida em banho de ultra-som por 1 min, e a seguir foi retirada uma alíquota de 15 μL , que foi gotejada sobre o substrato de quartzo. Após a evaporação do solvente (aproximadamente 4 h), o substrato estava recoberto com um filme relativamente homogêneo da amostra. Diferentes filmes foram preparados com diferentes quantidades de catalisador, de acordo com a Tabela V. A massa do substrato antes e após a deposição do filme foi controlada.

Tabela V: Massa dos diferentes catalisadores usada para preparar os filmes para utilização na síntese dos nanotubos de carbono.

Amostra de catalisador	Massa de NPs de Ni usada para dispersão em 1mL de isopropanol (mg)	Massa final de NPs de Ni sobre o substrato (mg)
NiCl-196-BHs	5,1	0,12
	10,1	0,23
	11,3	1,80
NiCl-140-BHs-PVP1:1	2,5	0,13
	4,9	0,18
	20,7	1,54
NiCl-140-BHs-PVP1:0,1	2,1	0,10
	3,9	0,19
	9,5	1,33

Para a síntese dos nanotubos de carbono, um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro de 750 mm de comprimento) foi introduzido em um forno tubular, contendo em seu interior os catalisadores preparados de acordo com a descrição anterior. A este tubo de quartzo foi adaptado um sistema para o fluxo de argônio. Um fluxo de 600 mL min⁻¹ foi passado pelo sistema durante 10 min na temperatura ambiente, seguido de aquecimento, na taxa de 50 °C min⁻¹, até a temperatura de 900 °C. Uma vez atingida esta temperatura, vapor de benzeno foi introduzido no forno, através da passagem de um fluxo controlado de argônio (150 mL min⁻¹) por um frasco lavador contendo 40 mL de benzeno, cuja saída estava previamente conectada à entrada do tubo de quartzo inserido no forno. O vapor de benzeno foi passado pelo sistema por 30 min, quando o sistema foi fechado e o forno desligado, sendo resfriado até a temperatura ambiente, ainda sob atmosfera de argônio. As placas de quartzo contendo o filme do catalisador foram recobertas por

um depósito preto no final do processo. A Figura 17 mostra uma representação ilustrativa do aparato experimental utilizado para a síntese dos nanotubos de carbono.

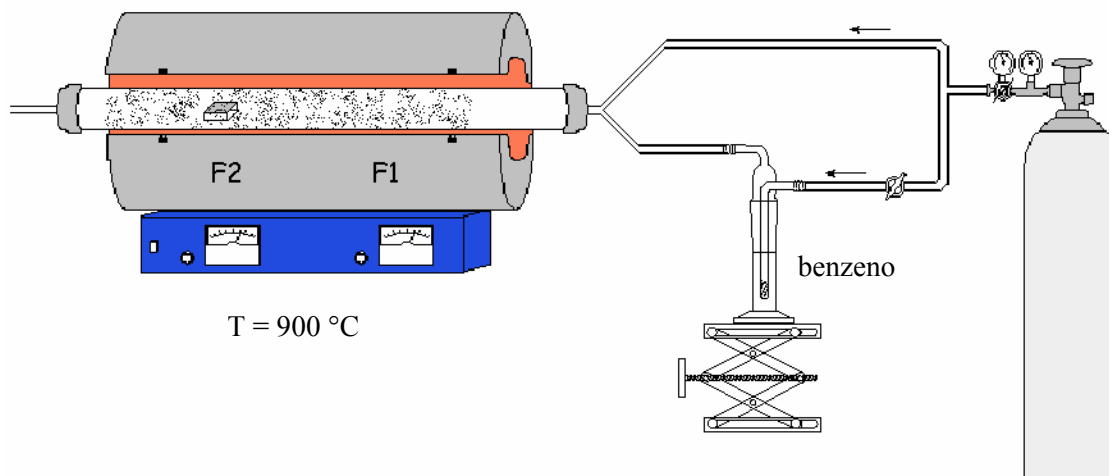


Figura 17: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para a síntese dos NTC.

3.4 Métodos Físicos de Caracterização

3.4.1 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento BioRad FTS3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 acumulações por espectro, utilizando-se pastilhas de KBr.

3.4.2 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 KV, corrente 40 mA, velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras foram preparadas a partir da amostra sólida em porta amostra de vidro.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 100 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota de uma dispersão das amostras em etanol, sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguido da secagem do solvente.

3.4.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1\mu\text{m}$, na região de 180 a 3000 cm^{-1} , tendo como fonte de excitação um laser de argônio ($\lambda=514 \text{ nm}$).

3.4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica

Os espectros de XPS foram obtidos no equipamento VG Microtech MultiLab ESCA 3000, operando com filamento de $MgK\alpha$ (1253,6 eV) e $AlK\alpha$ (1486,6 eV), corrente 20 mA e voltagem 15 kV.

3.4.6 Medidas de Magnetização

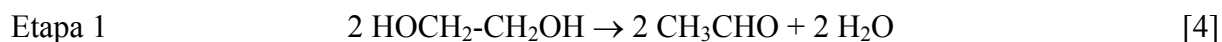
As curvas de magnetização *versus* campo magnético foram realizadas utilizando um Magnetômetro de Força Gradiente (AGFM-*Alternating Gradient Force Magnetometer*), operando à temperatura de 300 K. As amostras foram depositadas sobre uma lâmina de vidro utilizando graxa para fixar o sólido sobre o vidro.

As medidas de SQUID foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade da UFSCar.

Resultados e Discussão

4.1 Síntese das nanopartículas de níquel

A obtenção de nanopartículas de níquel através do método poliol é baseada na redução do íon metálico precursor, de acordo com as seguintes reações:^[31]



Esta rota apresenta bastante sucesso na obtenção de nanopartículas de Fe, Co, Cu, Pb, Pd, Ag e Pt.^[21] No caso de obtenção de nanopartículas de níquel, existem alguns relatos na literatura que demonstram que a redução do Ni^{2+} pelo etileno glicol é dificultada (quando comparada com outros metais),^[26] motivo pelo qual existem relativamente poucos trabalhos utilizando esta rota na síntese de nanopartículas de níquel. Além disso, os trabalhos existentes apresentam dados bastante descontraídos, e não há um estudo sistemático sobre a influência das variáveis de síntese sobre o tipo de material formado, o que incentivou a realização da primeira parte deste trabalho.

4.1.1 Efeito do precursor metálico

Como visto, para o estudo da influência do precursor metálico foram utilizados dois sais de níquel. A tentativa de reduzir os íons Ni^{2+} diretamente pelo etileno glicol utilizando cloreto de níquel como precursor não apresentou resultado satisfatório. Após duas horas de reação não houve mudanças significativas no meio de reação, e as soluções precursoras continuaram com coloração verde. Os espectros UV-Vis destas soluções estão presentes na Figura 18.

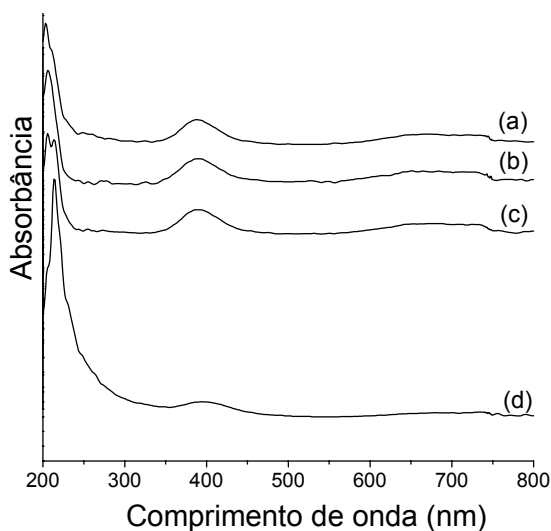


Figura 18: Espectros UV-Vis da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etileno glicol utilizada como precursora (a), e das soluções resultantes após o processo de preparação das amostras **NiCl-80** (b), **NiCl-140** (c) e **NiCl-196** (d).

Analisando os espectros podemos perceber a presença de uma banda de absorção correspondente à transição d-d características de íons Ni^{2+} em coordenação octaédrica.^[85,86]

A utilização do acetato de níquel como precursor metálico levou à formação de um sólido preto após duas horas de reação. O sólido formado ficou aderido à barra de agitação magnética, o

que corresponde a um primeiro indício de que houve a formação de níquel metálico. Na Figura 19 está presente o difratograma de raios-X da amostra **NiAc-196**.

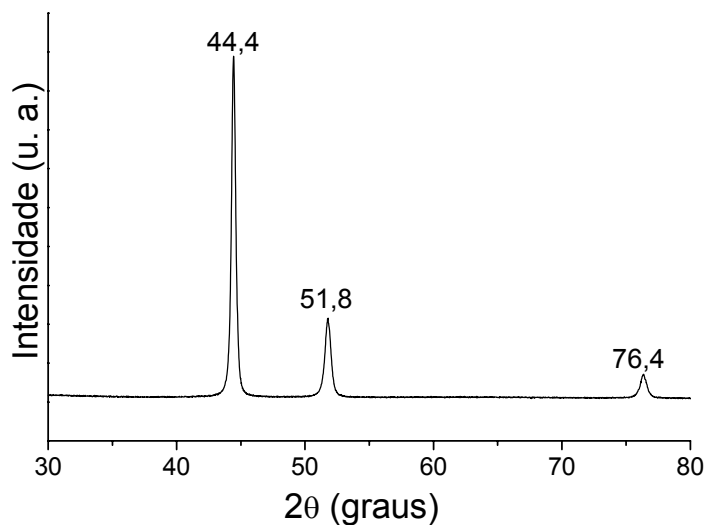


Figura 19: Difratograma de raios-X da amostra **NiAc-196**.

Analisando este difratograma podemos observar claramente a presença de picos indexados à níquel metálico na fase cúbico de face centrada, de acordo com as atribuições mostradas na Tabela VI, como único produto de reação.

Tabela VI: Atribuição tentativa dos picos observados no difratograma de raios-X da amostra **NiAc-196**.^[87]

2θ	d (Å)	I/I₀	h k l	Atribuição/Tentativa
44,4	2,04	100	1 1 1	Ni (cfc)
51,8	1,76	42	2 0 0	Ni (cfc)
76,4	1,25	21	2 2 0	Ni (cfc)

As análises por DRX permitem também estimar uma importante característica de nanomateriais, que é o diâmetro médio das partículas formadas, através da Lei de Scherrer^[66], que é representada da seguinte maneira:

$$d = (k.\lambda) / (\beta.\cos \theta) \quad (\text{Equação 1})$$

sendo: d = diâmetro da partícula

λ = comprimento de onda dos raios-X

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de Bragg do pico com 100% de intensidade

Esta lei relaciona a largura a meia altura do pico de raios-X com o diâmetro médio das partículas e sabe-se que quanto mais alargado estão os picos do difratograma menor é o tamanho médio das partículas.

Apesar do sucesso na obtenção de níquel metálico utilizando-se acetato de níquel como precursor, os picos intensos e finos do difratograma da Figura 19 indicam claramente que este material não foi obtido em escala nanométrica como desejado, pois a largura a meia altura é pequena, indicando tamanho de partícula grande.

Como visto anteriormente, há poucos dados na literatura sobre a influência do precursor metálico na formação das nanopartículas de níquel. A extrema diferença de comportamento apresentado pelos ânions cloreto e acetato podem ser compreendidos de acordo com o trabalho de Poul e col.^[55] Ao analisar soluções de cloreto e acetato de zinco e cobalto, através das técnicas de XANES e EXAFS, os autores relacionaram que a dificuldade de reduzir o cátion metálico

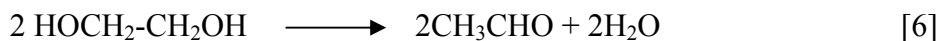
proveniente de soluções de cloreto é devido à formação de um complexo intermediário, no qual os íons cloreto permanecem coordenados ao cátion metálico dificultando a redução. Por outro lado, a utilização do acetato como ânion faz com que ocorra a formação de um complexo do tipo alcoxiacetato que facilita a redução. Nesta condição, quando a temperatura é suficientemente alta, e o meio de reação está completamente livre de água, o poliálcool atua como agente redutor levando à formação do metal.

Apesar da ausência de evidências que elucidem o tipo de interação que ocorra entre os ânions, cloreto e acetato, com os cátions níquel do nosso sistema podemos aproximar os resultados obtidos por Poul e col. para tentar explicar o comportamento extremamente diferente apresentado pelo cloreto e acetato de níquel no meio de reação. A não redução dos cátions Ni^{2+} , provenientes do cloreto de níquel, por etileno glicol, pode ter sido provocado devido à coordenação dos íons cloreto com o cátion metálico, pois uma vez que os ânions cloreto podem permanecer mais fortemente coordenados ao cátion Ni^{2+} , este está com maior densidade eletrônica, dificultando a redução pelo etileno glicol. Já no caso da amostra utilizando acetato de níquel como precursor, devido à formação do complexo intermediário, tipo alcoxiacetato, ocorre a redução dos cátions Ni^{2+} , na ausência de água (amostra feita a alta temperatura) ocorre a redução do cátion levando à formação do metal.

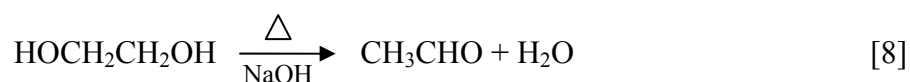
4.1.2 Efeito da presença de íons OH⁻.

Alguns trabalhos têm sido publicados na literatura relacionando a importância da presença de íons OH^- no meio de reação durante a preparação de diferentes materiais pelo método poliálcool. Além da evidente alteração do potencial redox do sistema, os íons OH^- podem atuar no

mecanismo de formação das nanopartículas, como por exemplo, no mecanismo proposto para a formação de nanopartículas de rutênio, de acordo com as reações abaixo:^[54]



Outra alteração que a presença de íons OH^- causa no meio de reação diz respeito com a formação de aldeído, espécie que atua reduzindo o metal, de acordo com a reação abaixo:^[88]



Com o aumento da formação de aldeído no meio de reação, a redução do metal ocorre mais rapidamente, ou seja, os íons OH^- influenciam na velocidade da reação.^[88]

A importância dos íons OH^- também foi verificada em nosso sistema, através da realização de diferentes reações com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor, na presença de íons OH^- . Antes do início da formação de sólido preto, a solução precursora ficou turva, provavelmente devido à formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no meio de reação, através da reação do precursor metálico com a base adicionada no meio, de acordo com a reação abaixo.



Todas as amostras contendo NaOH no meio de reação levaram à formação de sólido que ficou fortemente aderido à barra de agitação magnética. Na Figura 20 estão presentes os difratogramas de raios-X das amostras.

Analisando os difratogramas das amostras podemos perceber a presença de picos atribuídos à níquel cúbico de face centrada (cfc), de acordo com as atribuições mostradas na Tabela VI.

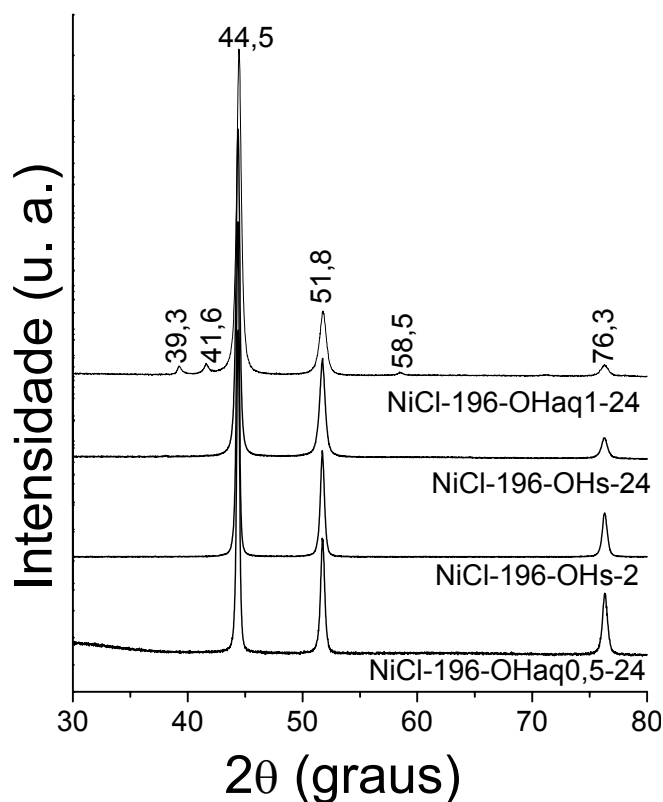


Figura 20: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas com a presença de OH^- no meio de reação.

Observando com mais detalhe o difratograma da amostra **NiCl-196-OHaq1-24** notamos que além dos picos referentes à fase cfc, ocorre a presença de picos referentes à fase hexagonal, em baixa intensidade. Resultados similares foram obtidos por Hinotsu e col,^[89] utilizando $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursor e por Ying e col,^[53] que reduziram $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a níquel metálico em etileno glicol. Tais resultados indicam que a presença de íons OH^- não apresenta influência apenas na velocidade da reação, mas também no produto final obtido, uma vez que na síntese houve a formação de duas fases cristalinas.

Um ponto bastante importante no estudo da influência de NaOH no meio de reação diz respeito à concentração da solução utilizada. Em todos os casos estudados, a quantidade de matéria de OH^- adicionada ao meio é muito superior que a correspondente de íons Ni^{2+} . Entretanto a amostra sintetizada usando a solução de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (solução menos concentrada) levou à formação de níquel metálico. Contudo a solução sobrenadante apresentou coloração verde após o término da reação. A Figura 21 apresenta o espectro UV-Vis desta solução. Analisando os espectros percebemos a presença da banda referente ao Ni^{2+} , no espectro da solução sobrenadante, indicando que não houve a redução completa dos íons níquel presentes no meio de reação. Estudos mais aprofundados são necessários para entender o comportamento do OH^- nesse processo.

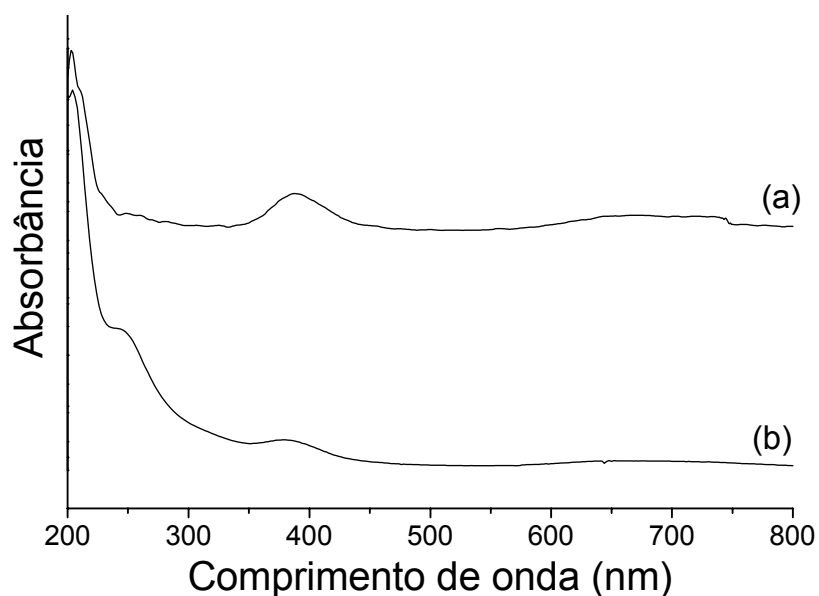
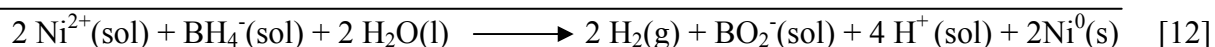
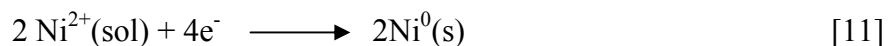


Figura 21: Espectros UV-Vis da solução precursora de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etileno glicol (a) e da solução sobrenadante após 24 horas de reação com solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (b).

Apesar de todas as amostras terem levado à formação de Ni metálico, as largas à meia altura dos picos dos difratogramas de raios-X fornece um indício de que as amostras não foram formadas em tamanho nanométrico.

4.1.3: Efeito da adição de NaBH_4 como agente redutor.

Para que a redução dos íons Ni^{2+} ocorra mais rapidamente pode-se adicionar ao meio de reação um composto que vai atuar como agente redutor extra. Esta estratégia foi utilizada por Wu e col.^[26] para a obtenção de níquel a partir de cloreto de níquel em etileno glicol, utilizando hidrazina como agente redutor. Até nosso conhecimento, não há relatos na literatura abordando a utilização de boro-hidreto de sódio como agente redutor para quaisquer metais pelo método poliol. As reações de redução dos cátions Ni^{2+} pelo boro-hidreto de sódio podem ser representadas da seguinte maneira:



No estudo realizado neste trabalho, o boro-hidreto de sódio foi adicionado à reação de duas maneiras: em solução aquosa e sólido. Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas estão mostrados na Figura 22, e na Tabela VII estão presentes as atribuições dos picos observados. De acordo com os difratogramas da Figura 23, as amostras **NiCl-80-BH₄aq** e **NiCl-**

80-BHs correspondem a óxido de níquel. As amostras **NiCl-196-BH_{aq}** e **NiCl-140-BHs** são formadas por uma mistura entre níquel metálico e óxido de níquel e a amostra **NiCl-196-BHs** é formada apenas por níquel metálico. Como pode ser visto, as amostras preparadas nas menores temperaturas (80 °C) produziram somente NiO e aquelas preparadas em temperatura intermediária (140 °C) produziram uma mistura de Ni⁰ e NiO. Dentre as amostras obtidas na temperatura de ebulição do etileno glicol, somente aquela preparada com adição de boro-hidreto de sódio sólido formou níquel metálico como única fase, evidenciando a importância da água neste processo.

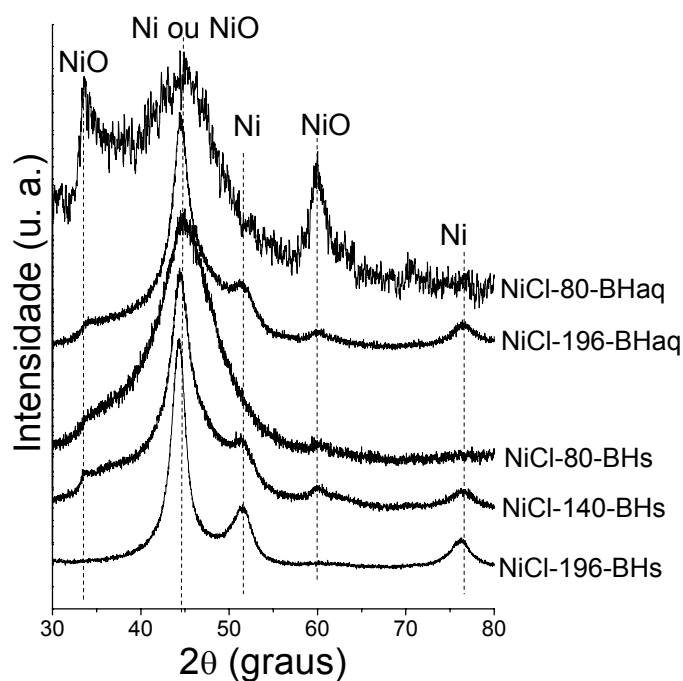


Figura 22: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas utilizando NaBH₄ como agente redutor

Como visto na introdução, a presença de água no meio de reação faz com que ocorra a reação de hidrólise. Esta reação favorece a formação de óxido metálico. Cabe salientar que a temperatura tem um papel fundamental, pois se a temperatura for suficientemente alta e

conseguir eliminar toda a água do meio de reação a redução é favorecida levando à formação de partículas metálicas.^[51] Esta é exatamente a situação da amostra **NiCl-196-BHs**.

As amostras **NiCl-80-BHq** e **NiCl-196-BHq** apresentam razão de hidrólise (nH_2O/nM) igual a 850. Isso indica a presença de alta quantidade de água no meio, inibindo a reação de redução e levando à formação de NiO. A amostra **NiCl-196-BHq** foi precipitada em alta temperatura, ou seja, após a introdução da solução aquosa de boro-hidreto de sódio, a água foi gradativamente sendo evaporada do meio até ser totalmente eliminada, favorecendo a redução, motivo pelo qual a amostra é formada por uma mistura de níquel metálico e óxido de níquel.

Tabela VII: Atribuição tentativa dos picos observados no difratograma de raios-X da Figura 22.^[90]

2 θ	d (Å)	I/I ₀	h k l	Atribuição/Tentativa
34,2	2,62	68	1 1 1	NiO
44,4	2,04	100	1 1 1	Ni (cfc)
45,1	2,01	99	2 0 0	NiO
51,8	1,76	42	2 0 0	Ni (cfc)
60,4	1,53	44	2 2 0	NiO
76,3	1,25	21	2 2 0	Ni (cfc)

A formação de NiO nas amostras **NiCl-80-BHs** e **NiCl-140-BHs** pode ser devido à presença de água no etileno glicol, uma vez que o solvente não passou por nenhum tratamento prévio. Outras fontes de água nestes sistemas são, respectivamente, o precursor metálico (uma vez que o sal de níquel usado é um sal hidratado) e a reação de formação do aldeído (primeira reação do processo poliols, reação 4) que tem água como subproduto de reação.

Analisando com maior detalhe o difratograma de raios-X da amostra **NiCl-196-BHs** notamos a presença de picos alargados, o que pode indicar que o material formado está em escala de tamanho nanométrico.

Um resultado bastante interessante observado nessa mesma amostra é sua estabilidade ao ar. É bem conhecido que o Ni^0 é facilmente oxidado a NiO na presença do ar e este efeito é mais pronunciado em nanopartículas.^[25] Após 120 dias de síntese foi realizado uma análise de difração de raios-X e os difratogramas estão mostrados na Figura 23.

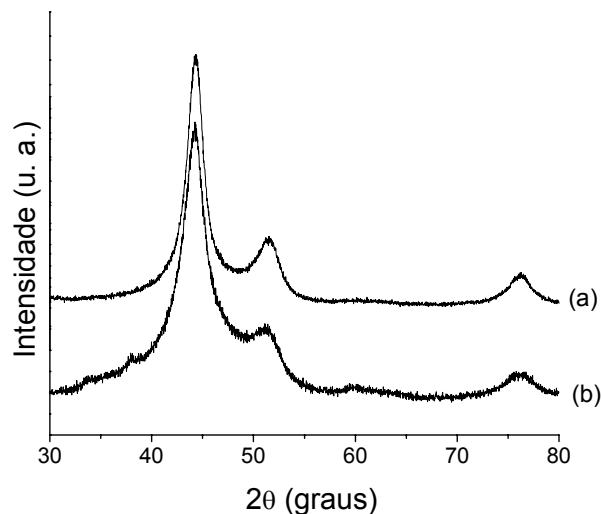


Figura 23: Difratoograma de raios-X da amostra **NiCl-196-BHs** (a) recém sintetizada e (b) 120 após a síntese.

Analisando os difratogramas percebemos que após 120 dias a amostra apresenta os mesmos picos do níquel metálico com as mesmas larguras de linhas, mas também se observa picos de baixa intensidade referentes a óxido de níquel.

De uma maneira geral, apesar da detecção de alguns sinais devido ao óxido de níquel, o resultado ilustrado na Figura 23 indica que as nanopartículas obtidas são bem estáveis. Esta estabilidade pode se dar devido à passivação do etileno glicol na superfície das nanopartículas atuando como uma capa protetora das mesmas. A presença de etileno glicol nas amostras foi

confirmada por espectroscopia infravermelho, como ilustrado na Figura 24. A Tabela VIII traz as atribuições/tentativas das bandas do etileno glicol.

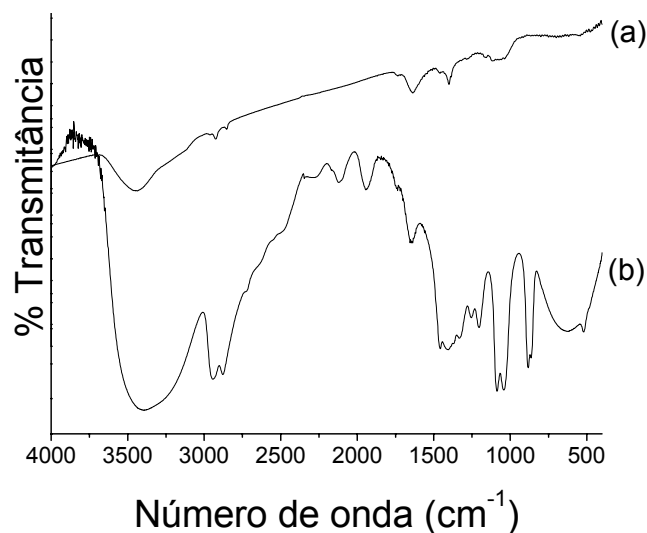


Figura 24: Espectros Infravermelho: (a) amostra NiCl-196-BHs, (b) etileno glicol puro.

Tabela VIII: Bandas observadas nos espectros IV do etileno glicol livre, e respectivas atribuições /tentativas. ^[91]

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição/tentativa	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição/tentativa
3392	ν O-H	1255	τ C-H ₂
2939	ν C-H antissimétrico	1203	ρ C-H ₂ -O
2878	ν -CH simétrico	1086	ν C-O simétrico
1458	δ C-H simétrica no plano	1039	ν C-O antissimétrico
1408	δ C-O-H	862	ν C-C
1323	γ C-H ₂	517	δ C-C-O antissimétrico

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra NiCl-196-BHs estão ilustradas na Figura 25. Pode-se perceber que as nanopartículas são esféricas, apresentando

diâmetro médio na ordem de 8,6 nm e tendem a se aglomerar devido às propriedades magnéticas apresentadas pelo níquel metálico.

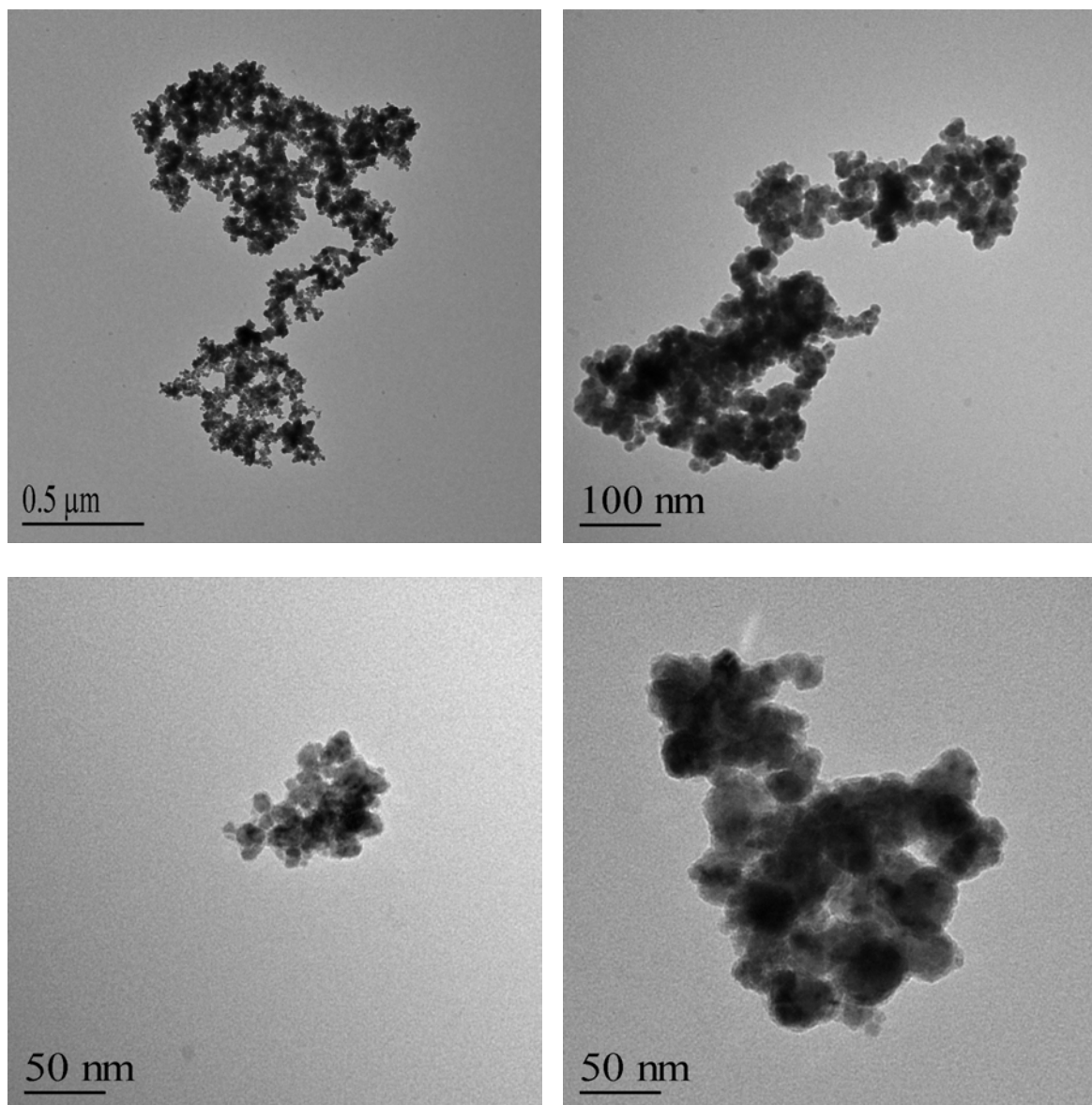


Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NiCl-196-BHs.

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que através de uma combinação adequada de variáveis como tipo de precursor metálico, temperatura, presença ou ausência de água e presença de agente redutor foi possível controlar o tipo do material obtido.

As amostras que formaram níquel metálico cfc como única fase foram as **NiCl-196-OHs-24**, **NiCl-196-OHs-2**, **NiCl-196-OHaq0,5-24**, **NiAc-196** e **NiCl-196-BHs**. Destas, somente a última foi obtida como partículas nanométricas. Este fato pode ser compreendido através do modelo de La Mer e Dinegar (Figura 26). Com a adição rápida dos reagentes ao meio de reação (como no caso da introdução de boro-hidreto de sódio sólido para a síntese da amostra **NiCl-196-BHs**) ocorre a formação concomitante de um grande número de núcleos e a concentração do cátion metálico na solução cai abaixo da linha limite de nucleação. Isto significa que a etapa de nucleação é bastante rápida e que todos os núcleos são formados de uma só vez, seguido da etapa de crescimento sobre os núcleos já formados.^[92]

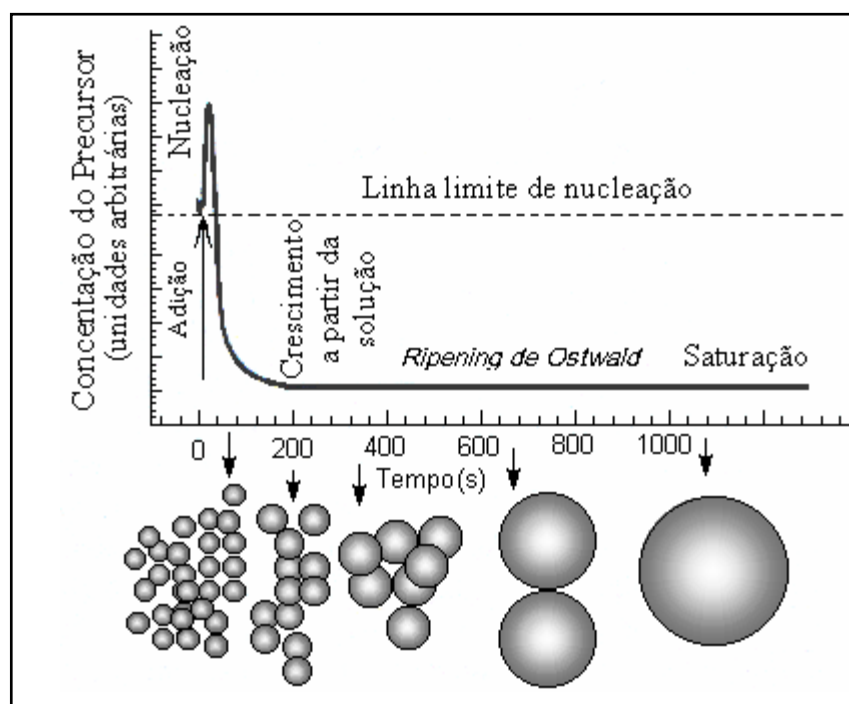


Figura 26: Esquema mostrando as etapas de nucleação e crescimento durante a formação de um sólido.^[92]

No caso das amostras **NiCl-196-OHs-24**, **NiCl-196-OHs-2**, **NiCl-196-OHaq0,5-24** e **NiAc-196**, o processo de nucleação ocorre lentamente o que permite que as partículas formadas tenham um crescimento maior.

As nanopartículas formadas na amostra **NiCl-196-BHs**, entretanto, apresentam forte tendência de aglomeração e precipitam da solução assim que são formadas. Como o interesse nestas nanopartículas está voltado para sua aplicação como catalisadores na síntese de nanotubos de carbono, é fundamental que possam ser depositadas, de maneira organizada, sobre substratos adequados, na forma de filmes. Para tal, faz-se necessário que estas possam se comportar como uma dispersão coloidal homogênea. Visando amostras com essas características, partimos para o estudo da síntese de níquel na presença de um passivante.

4.1.4 Presença de passivante (PVP) na ausência de boro-hidreto de sódio

O primeiro enfoque utilizado foi o de tentar sintetizar amostras sem o agente redutor ou íons OH^- , usando o acetato de níquel como precursor, juntamente com o PVP. A síntese da amostra **NiAc-140-PVP** não levou à mudanças significativas no meio de reação, indicando que não ocorreu a redução dos íons Ni^{2+} pelo etileno glicol, na presença do PVP. A não-redução pode ter sido provocada pela interação que pode ocorrer entre os íons Ni^{2+} e o PVP. Para tentar compreender esta interação, a solução precursora ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{PVP}$ em etileno glicol) foi analisada por espectroscopia infravermelho. A Figura 27 mostra os espectros da solução precursora, juntamente com os espectros do PVP e do etileno glicol, e também um detalhe da região compreendida entre 2000 e 1500 cm^{-1} .

Analisando os espectros podemos perceber que a solução precursora apresenta bandas tanto do PVP quanto do etileno glicol. Entretanto observando em detalhe a banda em 1663 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do PVP, podemos perceber um deslocamento de 23 cm^{-1} , para menor energia, no espectro da solução precursora. Este deslocamento pode ser referente à interação do PVP com os cátions Ni^{2+} através dos átomos de oxigênio, *via* transferência de

elétrons para orbitais vazios do níquel, levando à formação de um complexo PVP:Ni²⁺, que impediria que o Ni²⁺ fosse reduzido pelo etileno glicol. A Figura 28 mostra uma proposta de interação entre o Ni²⁺ e o PVP. Modelos similares de interação têm sido descritos na literatura para íons Ag⁺.^[93]

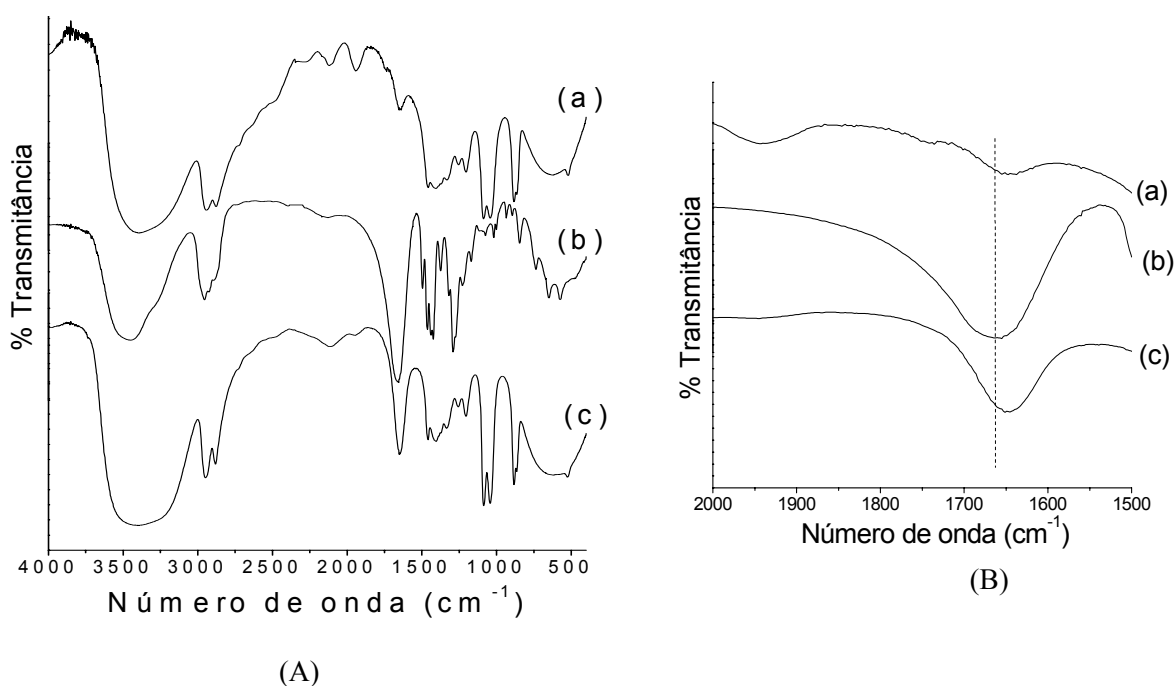


Figura 27: (A) Espectros infravermelho: (a) etilenoglicol, (b) PVP e (c) solução precursora; (B) detalhe da região compreendida entre 2000 e 1500 cm⁻¹.

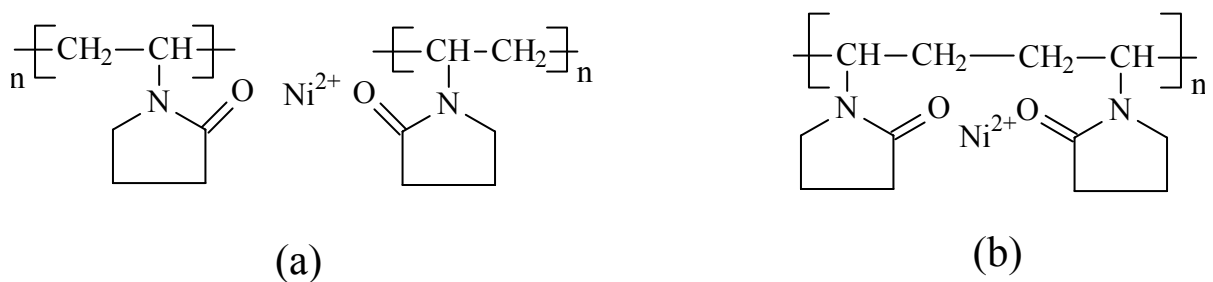


Figura 28: Modelo de interação entre os cátions Ni²⁺ e o PVP (a) interação através de grupos carbonila de duas cadeias poliméricas diferentes e (b) interação entre grupos carbonila da mesma cadeia polimérica.

Frente à não-redução dos íons Ni^{2+} na presença do passivante, foram realizadas sínteses adicionando NaBH_4 sólido como redutor, na presença de PVP. Foram preparadas várias amostras variando a relação Ni:PVP, e a temperatura de utilizada foi 140 °C, visando garantir que não houvesse nenhuma degradação do polímero. As sínteses realizadas nesta etapa levaram à formação de uma dispersão coloidal estável. A Figura 29 mostra uma foto da dispersão coloidal obtida e também de uma dispersão similar feita com a amostra **NiCl-196-BHs**, ou seja, sem o PVP.

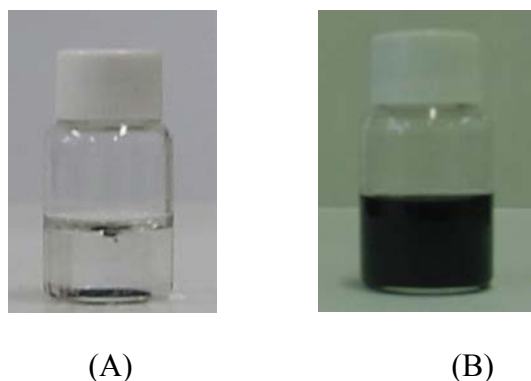


Figura 29: Imagens de dispersões de nanopartículas de níquel em etileno glicol: (A) amostra **NiCl-196-BHs** e (B) amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1**.

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas estão presentes na Figura 30. Analisando os difratogramas podemos notar que todas as amostras apresentam picos referentes a níquel metálico, além de indícios de um pico referente ao óxido de níquel (marcado com um asterisco na Figura 30). Um resultado bastante interessante é que os picos estão bastante alargados, sendo isso um primeiro indicativo de que as partículas foram obtidas com tamanho reduzido. A Tabela IX mostra a largura a meia altura dos picos de raios-X das amostras contendo polímero.

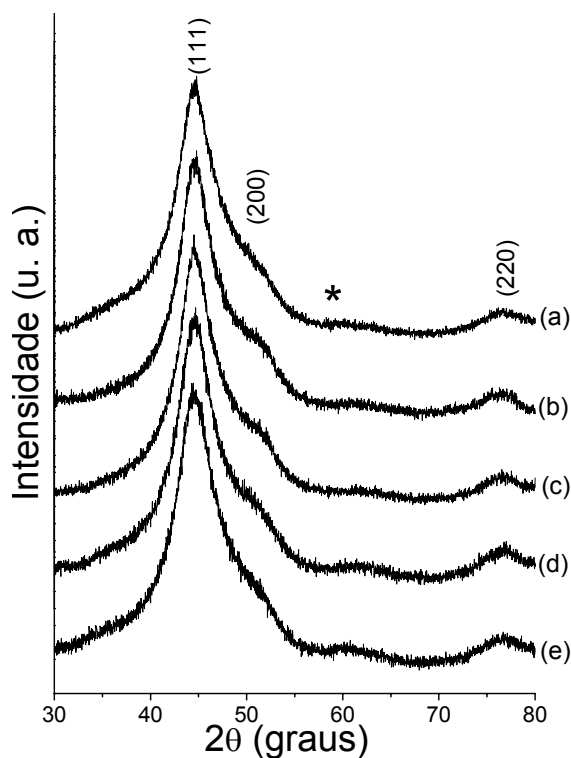


Figura 30: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas contendo PVP como passivante: (a) NiCl-140-BHs-PVP1:5, (b) NiCl-140-BHs-PVP1:1, (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5, (d) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1, (e) NiAc-140-BHs-PVP1:1.

Tabela IX: Largura à meia altura do pico (111) nos difratogramas de raios-X.

Amostra	Largura (2θ)
NiCl-140-BHs-1:5	4,63
NiCl-140-BHs-1:1	4,41
NiCl-140-BHs-1:0,5	4,38
NiCl-140-BHs-1:0,1	4,25
NiAc-140-BHs-1:1	5,12

De acordo com a Lei de Scherrer^[66] quando o pico de raios-X está com a maior largura à meia altura, menor é o tamanho do cristalito formado. O cálculo dos valores de tamanho de

partícula não foi possível porque, como pode ser observado nos difratogramas, os picos (111) e (200) estão sobrepostos, o que dificultaria a obtenção de dados confiáveis para a largura à meia altura do pico principal. Entretanto, visando à comparação entre as amostras através da realização de deconvolução de maneira reprodutível, este dado é válido. Um exemplo de deconvolução matemática realizada nos difratogramas da Figura 30, que deram origem aos dados presentes na Tabela IX, encontram-se ilustrado na Figura 31.

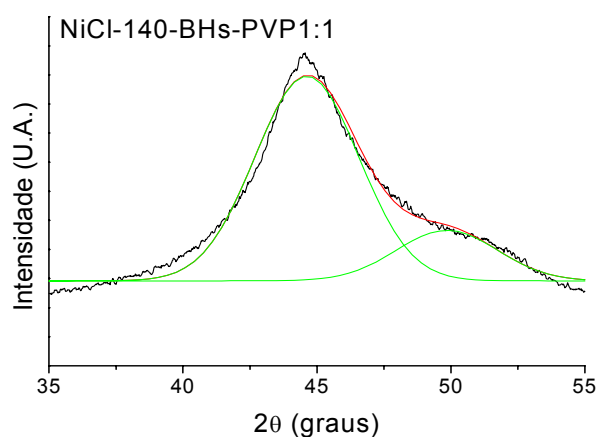


Figura 31: Exemplo de deconvolução matemática dos picos (111) e (200) do difratograma de raios-X da amostra NiCl-140-BHs-PVP1:1.

Na Figura 32 temos um gráfico que relaciona a largura à meia altura dos picos de difração de raios-X com a quantidade de polímero inicialmente presente no meio. Como se pode perceber, uma maior quantidade de polímero faz com que as nanopartículas fiquem com tamanho menor. Este fato é esperado, uma vez que quanto maior a quantidade de polímero no meio, mais rapidamente a superfície das partículas em crescimento fica totalmente recoberta levando à interrupção de agregações e crescimento.

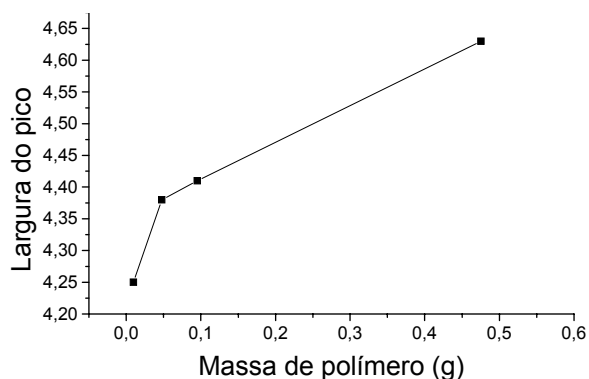


Figura 32: Relação da largura à meia altura do pico (111) do níquel metálico em relação à massa inicial de PVP na síntese.

Os espectros no infravermelho das amostras estão mostrados na Figura 33, juntamente com o espectro do polímero puro. A Tabela X traz as atribuições/tentativa das bandas do PVP.

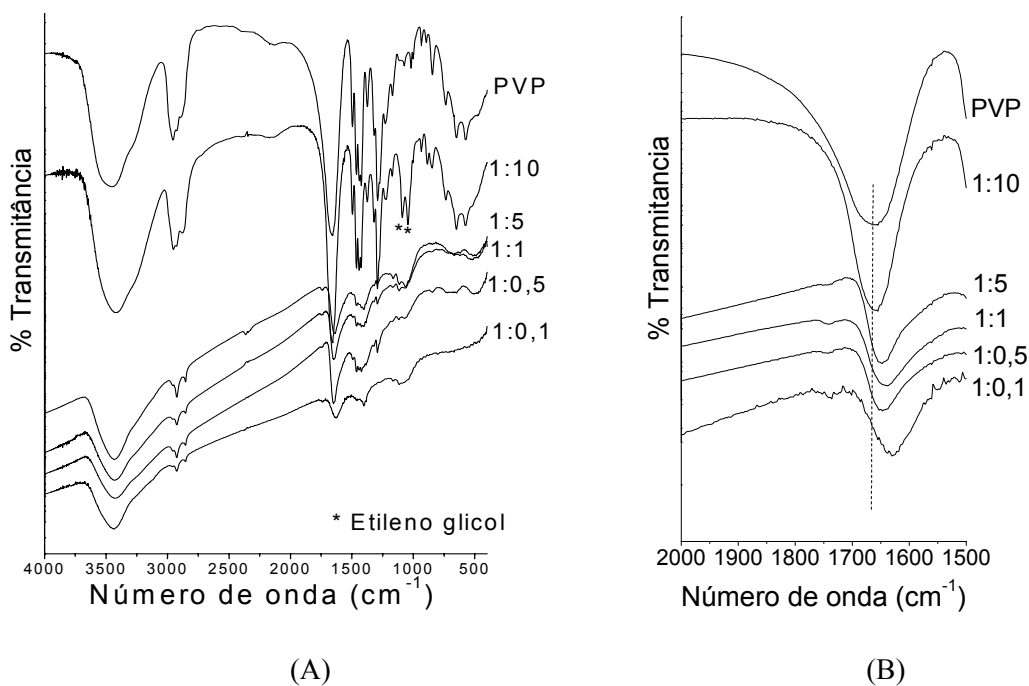


Figura 33: (A) Espectros infravermelho das amostras NiCl-140-BHs-PVP. As relações Ni:PVP que diferenciam cada amostra estão representadas na Figura; (B) detalhe dos espectros na região entre 2000 e 1500 cm^{-1} .

Analisando os espectros da Figura 33 podemos notar, em uma primeira análise, que as bandas que aparecem nos espectros das nanopartículas são similares às do PVP puro, indicando que o polímero faz parte do material final obtido. Notamos também, a presença de bandas características do etileno glicol^[91], em 1086 e 1039 cm^{-1} (marcado com asterisco na Figura 33), o que pode indicar que além do PVP, as nanopartículas podem também estar sofrendo algum tipo de passivação pelo etileno glicol.

Com uma análise mais detalhada dos espectros, pode-se notar que a banda 1661 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O do PVP, está deslocada para menores energias nos espectros das nanopartículas (Figura 33 (B)). Este deslocamento pode ter sido causado devido à interação que ocorre entre o PVP e o níquel, indicando que o polímero estaria passivando as nanopartículas metálicas através dos átomos de oxigênio.^[93] Nota-se que este deslocamento é mais evidente quanto menor a quantidade de polímero na amostra, corroborando sua interpretação, uma vez que uma passivação mais efetiva é observada com menores quantidades de polímero.

Tabela X: Atribuições /tentativas para algumas bandas observadas no espectro infravermelho do PVP.^[94]

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição/Tentativa
3450	v O-H
2955	v C-H
2922	v C-H
2874	v C-H
1656	v C=O
1495	δ C-H anel
1462	δ C-H anel
1441	δ C-H anel
1423	δ C-H anel
1375	v C-C anel
1290	v C-N amida terciária

Visando compreender melhor o tipo de interação existente entre o polímero e as nanopartículas, bem como a composição da superfície das mesmas, algumas amostras foram estudadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). As amostras selecionadas foram **NiCl-196-BHs** e **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**. A Figura 34 apresenta os espectros estendidos destas duas amostras. Analisando os espectros podemos notar a ocorrência de picos referentes a níquel, oxigênio e carbono. A presença de picos referentes à O1s e C1s confirma a presença do PVP e possivelmente de moléculas de etileno glicol na superfície das nanopartículas.

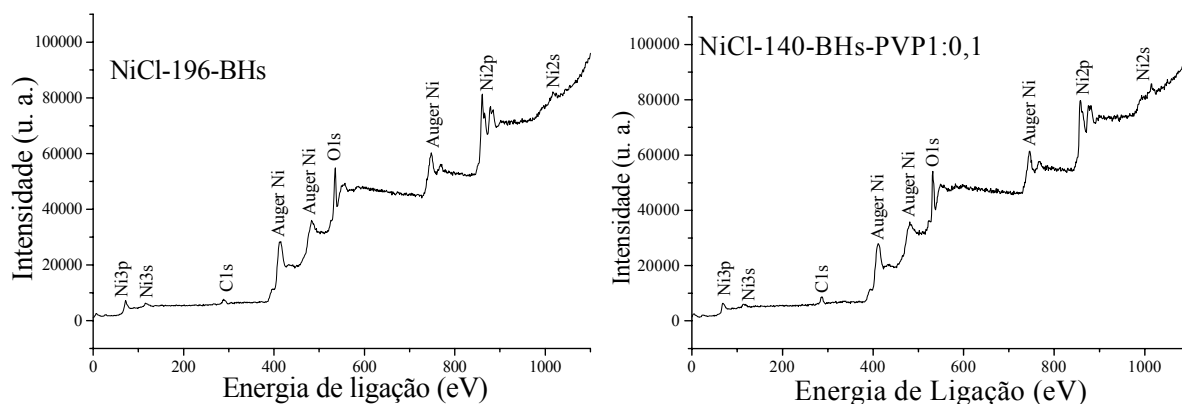


Figura 34: Espectros de XPS das amostras de nanopartículas de níquel.

Para ambas as amostras, foram obtidos espectros em alta resolução nas regiões dos vários elementos de interesse (Ni, O e C). Espectros de amostras de níquel metálico e PVP puros, para comparação, também foram coletados e os resultados serão apresentados a seguir.

A Figura 35 apresenta os espectros de XPS na região 2p do níquel das duas amostras de nanopartículas, juntamente com os espectros dos padrões de óxido de níquel e de níquel *bulk* para comparação. A intensidade e fundamentalmente a posição do pico do Ni 2p_{3/2} são muito informativas a respeito do estado de oxidação do níquel. O níquel metálico é caracterizado por um pico em aproximadamente 853,2 eV,^[95] exatamente como observado no espectro da Figura 36. Picos acima desta energia são atribuídos à presença de Ni²⁺.^[96] Nota-se que os espectros das

amostras **NiCl-140-BHs-PVP1:1** e **NiCl-196-BHs** são dominados basicamente por picos relacionados à Ni^{2+} , embora o pico em 853,2 eV devido ao níquel metálico apareça em ambos os espectros, em baixa intensidade. Este último pico, relativo à presença de níquel metálico, aumenta significativamente de intensidade quando as amostras são bombardeadas por íons de argônio (Figura 36). Estes resultados indicam que os átomos de níquel da superfície das nanopartículas encontram-se oxidados. Este é um comportamento comum em amostras de diferentes metais, nanoparticulados ou não. Um fato bastante interessante observado na Figura 35 é que as energias dos picos $\text{Ni } 2p_{3/2}$ diferem em ambas as amostras, que por sua vez diferem do esperado para o óxido de níquel. Este comportamento pode ser atribuído às interações entre os passivantes e a superfície das nanopartículas, que alteram a densidade eletrônica sobre os átomos de níquel e conseqüentemente as energias necessárias para ejetar os elétrons.

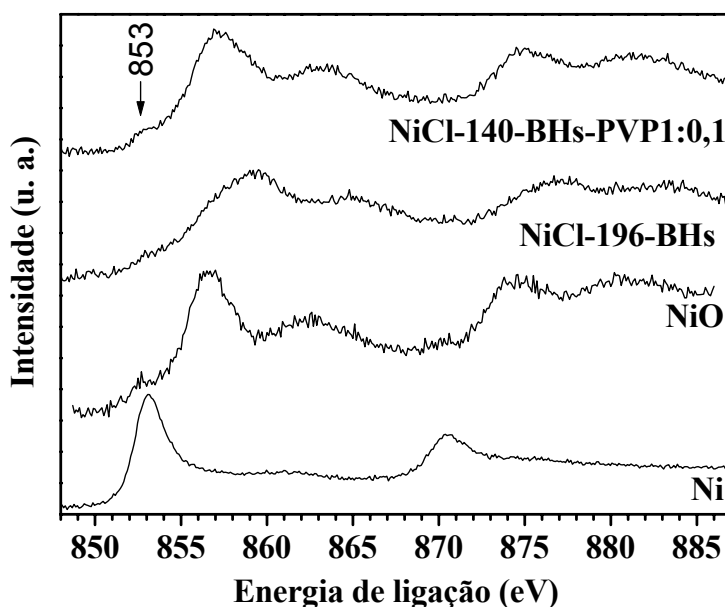


Figura 35: Espectros de XPS na região do $\text{Ni } 2p_{3/2}$.

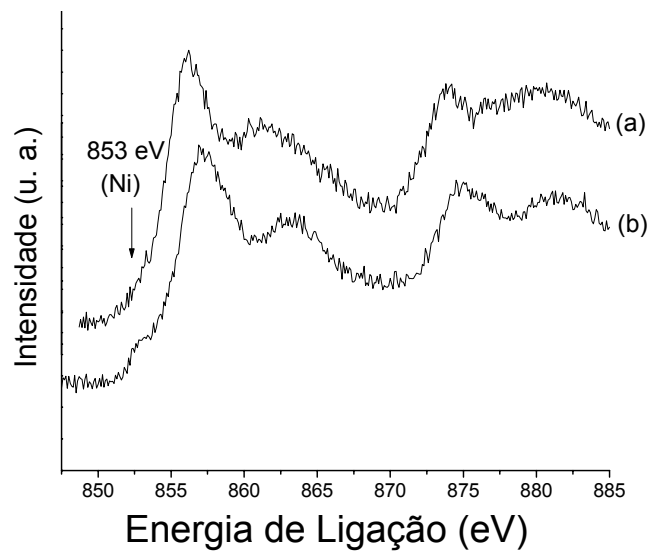


Figura 36: Espectros XPS da amostra NiCl-140-BHs-PVP1:0,1. (a) sem limpeza da superfície e (b) com bombardeamento de argônio durante 45 minutos.

Os espectros de XPS em alta resolução na região do carbono (C1s) do PVP puro e das amostras estão mostrados na Figura 37.

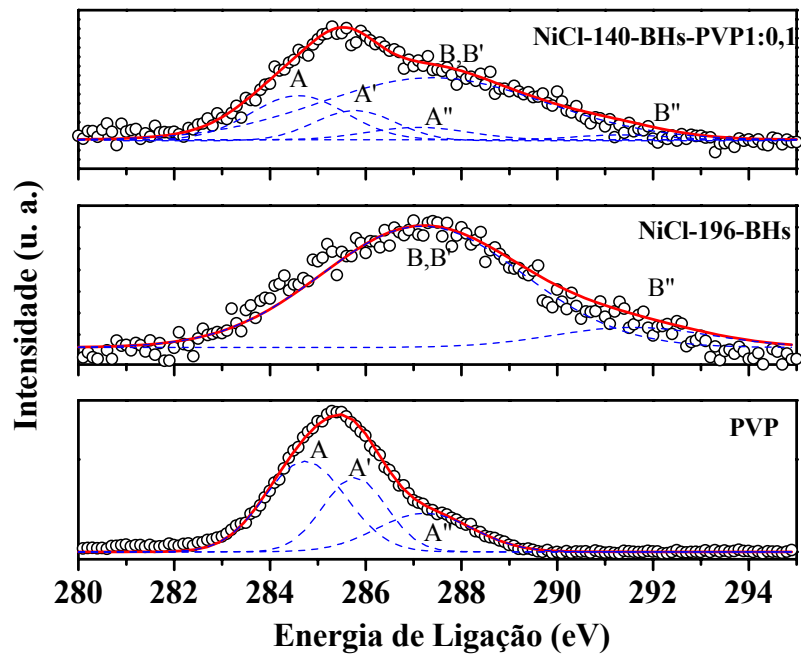


Figura 37: Espectro XPS na região do C1s.

Analisando inicialmente os espectros na região do carbono, podemos observar que o espectro do PVP puro apresenta três picos em 284,7, 285,5 e 287,7 eV (marcados respectivamente por A, A' e A'' na Figura 38). A presença do pico em mais alta energia é atribuído ao carbono da carbonila, enquanto que os picos em energias mais baixas correspondem aos outros átomos de carbono da estrutura polimérica de acordo com o representado esquematicamente na Figura 38.^[96,97] As intensidades relativas dos picos A, A' e A'' são proporcionais às quantidades de cada átomo de carbono na molécula do PVP.

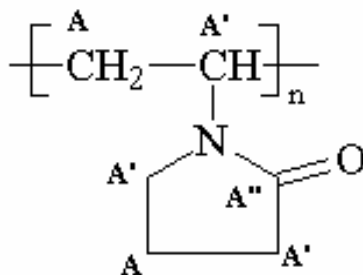


Figura 38: Representação dos diferentes ambientes químicos dos átomos de carbono do PVP.

O espectro da amostra **NiCl-196-BHs** (Figura 37) apresenta dois picos de carbono, em 287,2 e 291,8 eV, diferentes dos observados no PVP, devido aos átomos de carbono do etileno glicol que atua passivando as nanopartículas. O pico em 287,2 eV pode ser deconvolvido em dois, dando origem ao par BB' (mostrado na Figura 37) e pode ser atribuído ao etileno glicol ligado à superfície do níquel metálico. A presença de dois picos nesta região (BB') pode indicar que o etileno glicol está atuando como um ligante monodentado, ou seja, se liga à superfície da nanopartícula metálica através de um único grupo OH (estes dados foram confirmados pelos espectros na região do oxigênio, discutidos a seguir). O pico em maior energia (B'') pode ser atribuído a presença de etileno glicol livre. O espectro da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1** apresenta quatro picos de carbono com as energias relativas aos picos observados no PVP e na

amostra passivada somente por etileno glicol, confirmando que parte da passivação nesta amostra ocorre através do etileno glicol.

Os dados mais interessantes obtidos pela espectroscopia XPS dizem respeito aos espectros de oxigênio (O1s), mostrados na Figura 39.

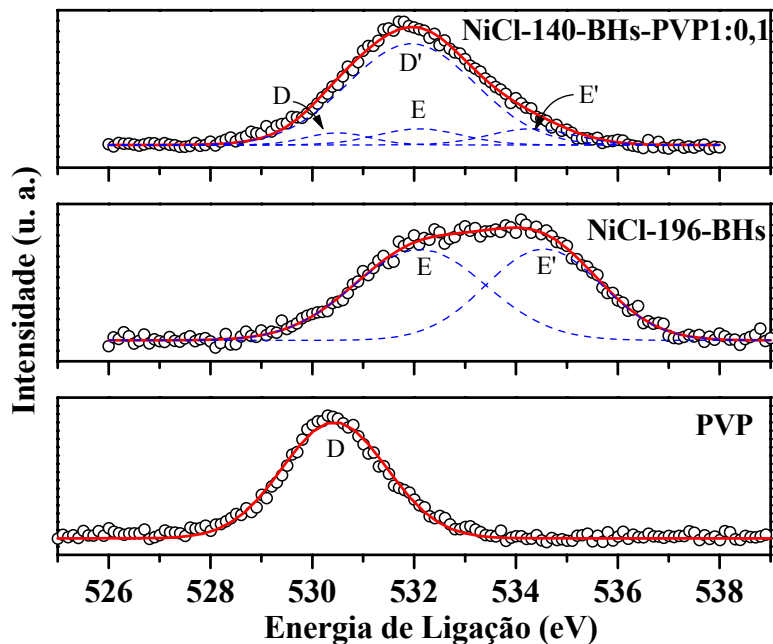


Figura 39: Espectro XPS na região do O1s.

Como esperado, o PVP possui somente um pico, em 530,4 eV (pico D). O espectro da amostra **NiCl-196-BHs** apresenta dois picos em 532,1 e 534,6 eV, devido à presença de etileno glicol passivando as partículas, bem como devido à presença de óxido na superfície do material. O pico em energia mais baixa pode ser relacionado com o oxigênio do grupo OH, que não está atuando como ligante, e o pico em mais alta energia pode ser referente ao átomo de oxigênio que atua como ligante do metal, confirmando que cada molécula de etileno glicol está coordenado à superfície das nanopartículas por um único átomo de oxigênio. As intensidades de cada pico (E e E') são bastante próximas, indicando, como esperado, uma quantidade equivalente de oxigênio

“ligante” e “não ligante” na amostra. No caso do espectro da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**, nota-se a presença dos picos do oxigênio do etileno glicol (E e E’), confirmando definitivamente a presença desta espécie co-passivando as nanopartículas. Nota-se também, em baixa intensidade, o pico relativo ao oxigênio do PVP livre (pico D), provavelmente devido a um excesso de polímero não-ligado à superfície das nanopartículas. Entretanto, o maior componente deste espectro é um pico em 531,61 eV (pico D’ no espectro). Este pico pode ser atribuído aos átomos de oxigênio do PVP coordenados à superfície das nanopartículas de níquel. Neste caso (e também para a passivação do etileno glicol), a passivação ocorre *via* transferência de densidade eletrônica do átomo de oxigênio para a superfície do metal, fazendo com que a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio diminua e a retirada de um elétron fique mais dificultada, deslocando o pico no espectro para maiores valores de energia. O grande deslocamento observado para o oxigênio do PVP (1,2 eV) indica uma interação bastante forte, corroborando os dados previamente obtidos por espectroscopia infravermelho.

O pico referente à ejeção do elétron do N 1s é afetado pela linha Auger KLL do níquel, quando se utiliza a radiação de Mg K α para obtenção dos espectros. Para possibilitar o estudo da região do N 1s, foram realizadas análises utilizando a radiação de Al K α , do PVP puro e da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1**. Os espectros estão mostrados na Figura 40. Como esperado o PVP apresenta apenas um pico referente ao nitrogênio da cadeia polimérica, em energia de 400 eV. O espectro da amostra passivada por PVP apresenta o pico referente ao átomo de nitrogênio do PVP exatamente na mesma energia que o do PVP puro, indicando que os átomos de nitrogênio não estão interagindo com as nanopartículas de níquel. Esses dados comprovam definitivamente que a passivação do PVP nas partículas de níquel ocorre somente através dos átomos de oxigênio.

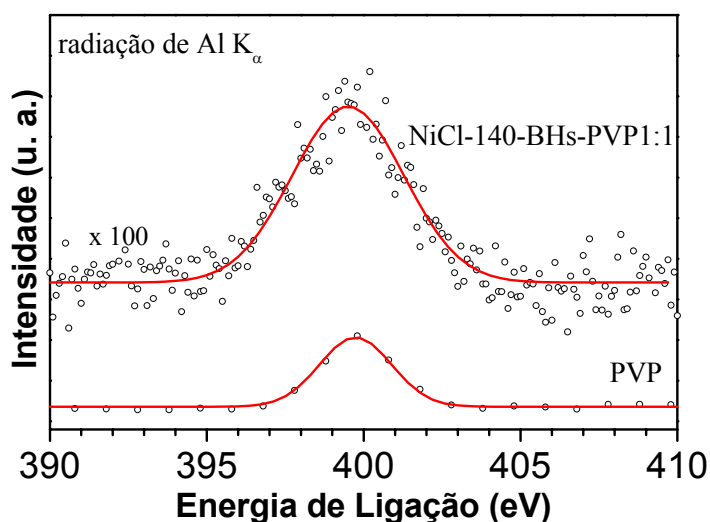


Figura 40: Espectro XPS na região do Ni1s.

Os dados obtidos por XPS das diferentes amostras estão sumarizados na Tabela XI.

Tabela XI: Valores de energia de ligação para o PVP puro, Ni puro, NiO e para as amostras **NiCl-196-BHs** e **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**.

Amostra	Energia de Ligação (eV)		
	Ni 2p	C1s	O1s
PVP		284,7 (A) 285,5 (A') 287,7 (A'')	530,4 (C)
Ni puro	853,2		
NiO	856,6		
NiCl-196-BHs	853,2 859,20	287,2 (BB') 291,8 (B'')	532,1 (D) 534,6 (D')
NiCl-140-BHs-1:0,1	853,2 857,2	284,7 (A) 285,5 (A') 287,7 (A'') 287,2 (BB') 291,8 (B'')	530,4 (C) 532,1 (D) 534,6 (D') 531,6 (C')

Frente aos dados de caracterização obtidos pelo conjunto de técnicas demonstrados até aqui, a Figura 41 apresenta uma proposta da constituição das nanopartículas de níquel obtidas,

sendo que estas podem apresentar a superfície parcial ou totalmente recobertas por uma fina camada de óxido de níquel.

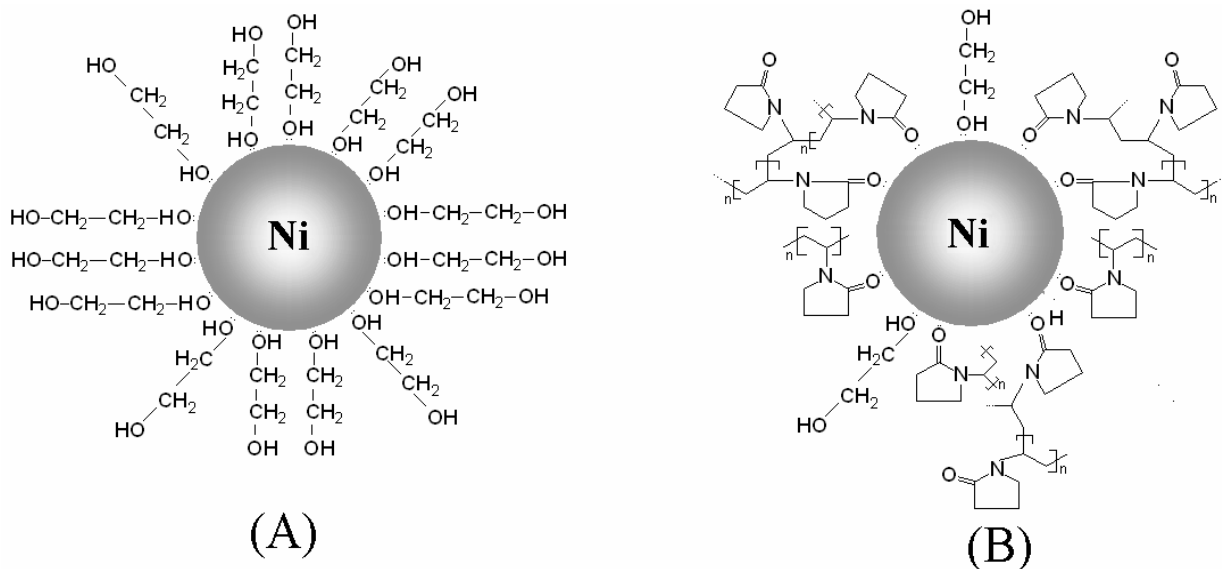


Figura 41: Proposta de interação dos passivantes com as nanopartículas de níquel. (A) amostra NiCl-196-BHs e (B) amostra NiCl-140-BHs-PVP1:0,1.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1**, estão ilustradas na Figura 42, juntamente com a distribuição de tamanho das nanopartículas. Nota-se que as partículas têm aspecto homogêneo, apresentam formato esférico e estão isoladas umas das outras, muito provavelmente devido à passivação pelo polímero. Podemos perceber, também, que a amostra apresenta uma grande massa de polímero que, aparentemente, não atuou passivando as partículas. A distribuição de tamanho está estreita e o diâmetro médio das nanopartículas está em torno de 3,8 nm.

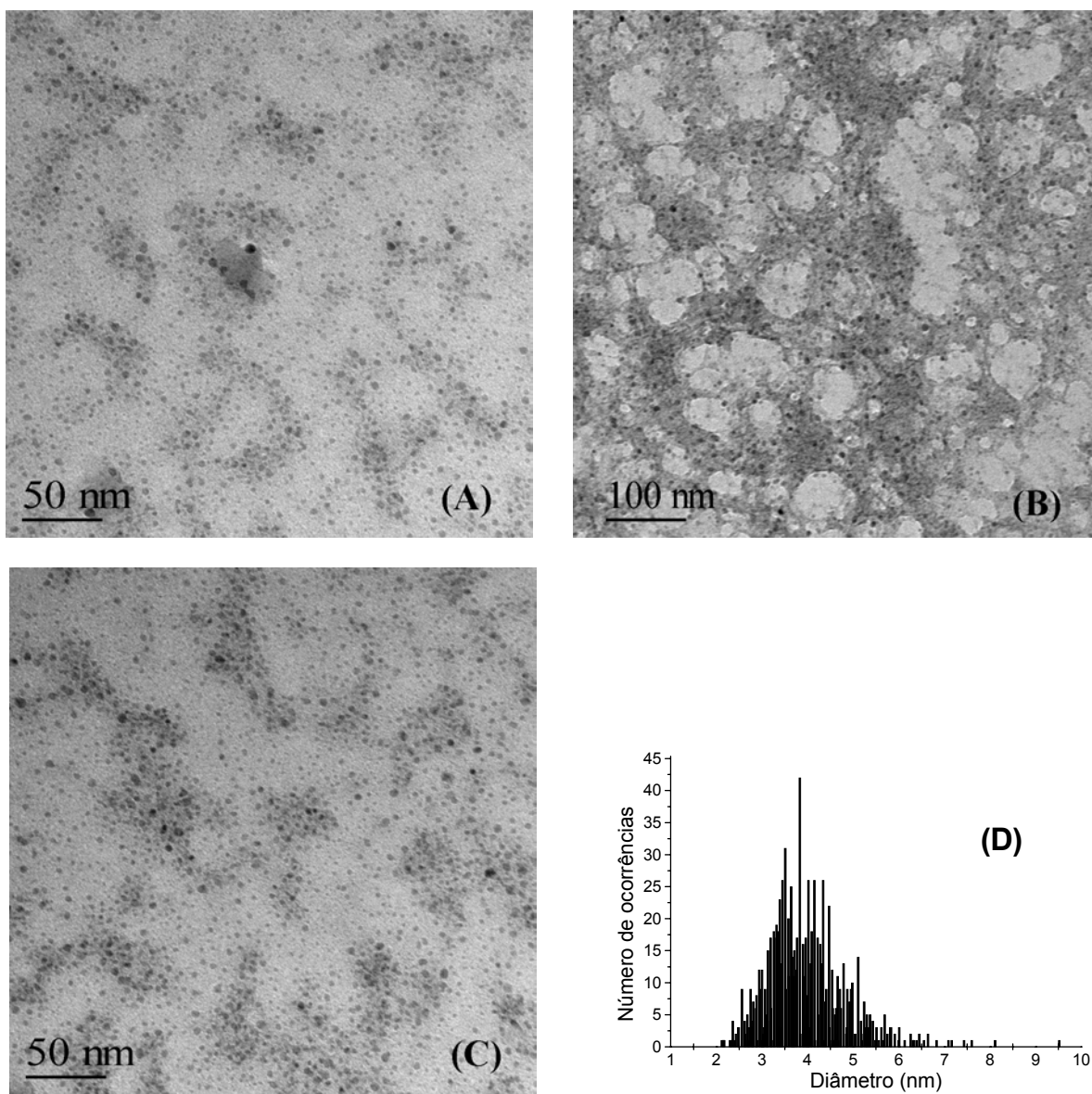


Figura 42: (A). (B), (C) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1** e (D) histograma da distribuição de tamanhos desta amostra.

Para nanopartículas com diâmetro médio de 3,8 nm, pode-se estimar o número de átomos por partícula da seguinte maneira: **i)** volume de cada partícula: $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot (1,8 \times 10^{-9} \text{ m})^3 = 2,9 \times 10^{-26} \text{ m}^3$; **ii)** densidade do níquel = 8900 Kg.m³; **iii)** massa de cada partícula = d.V = $8900 \cdot 2,9 \times 10^{-26} = 2,55 \times 10^{-22} \text{ Kg}$; **iv)** massa de cada átomo de níquel: $9,8 \times 10^{-26} \text{ Kg}$; **v)** número de

átomos de Ni em cada partícula = massa da partícula/ massa de cada átomo, portanto, $2,55 \times 10^{-22} / 9,8 \times 10^{-26} \cong 2.600$ átomos.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **NiAc-140-BHs-PVP1:1** estão ilustradas na Figura 43, juntamente com a distribuição de tamanho das nanopartículas.

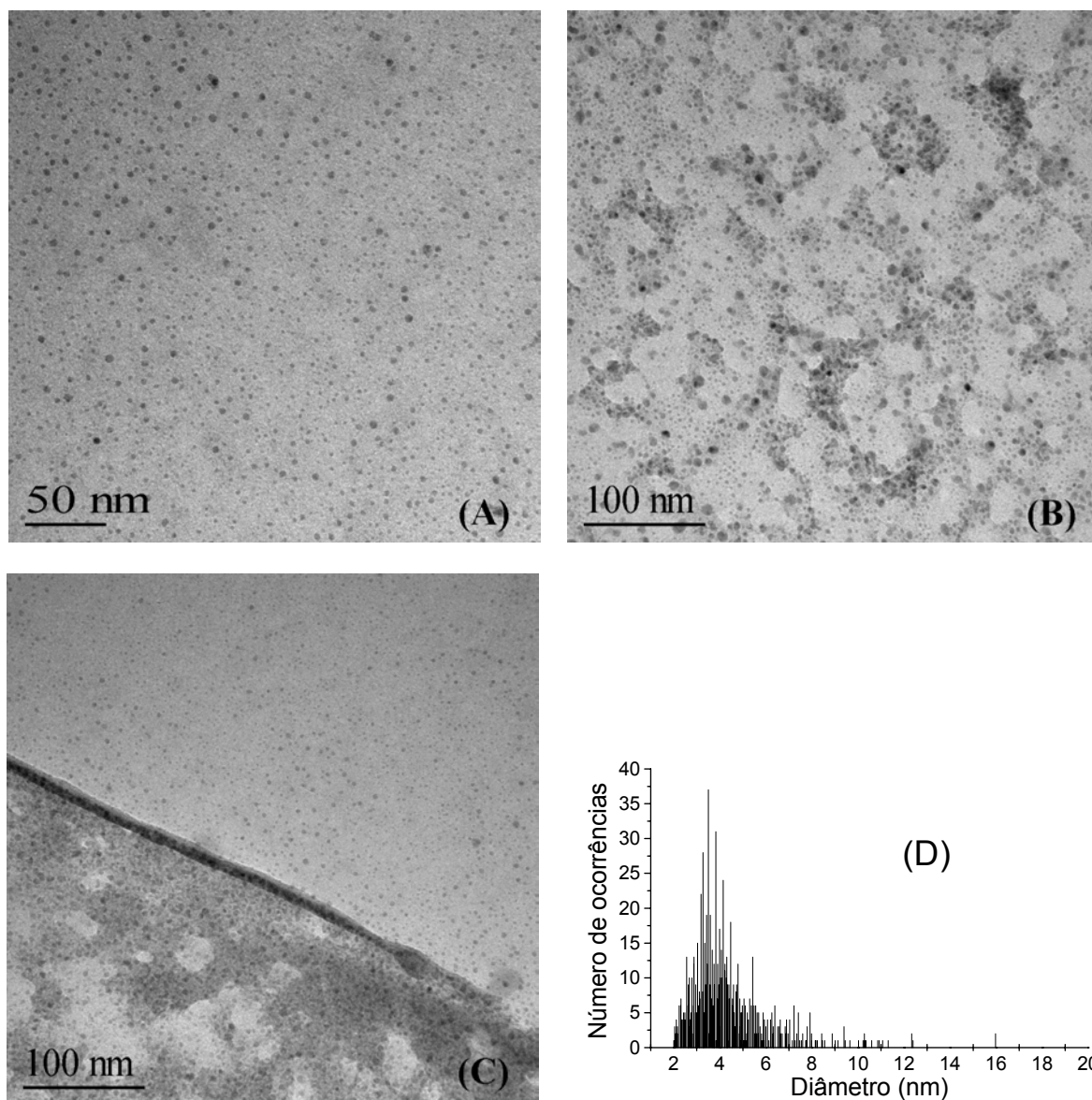


Figura 43: (A), (B), (C) Imagens microscopia eletrônica de transmissão da amostra **NiAc-140-BHs-PVP1:1** e (D) histograma da distribuição de tamanhos desta amostra.

As imagens mostram um comportamento muito similar à amostra anterior (**NiCl-140-BHs-PVP1:1**), com partículas esféricas e isoladas. A distribuição de tamanho mostra partículas com tamanho médio em torno de 3,5 nm.

4.2 *Estudo da solução sobrenadante*

Como visto, o método poli-ol é bastante versátil e uma das principais características que este apresenta reside no fato de que os subprodutos de reação permanecem solúveis no poliálcool utilizado, neste caso o etileno glicol. Após as duas horas de reação, em todas as sínteses contendo agente redutor, a solução sobrenadante apresentou uma forte coloração amarela. Visando uma caracterização dos produtos em solução o solvente foi retirado sob pressão reduzida e o sólido resultante foi caracterizado por difratometria de raios-X, conforme Figura 44.

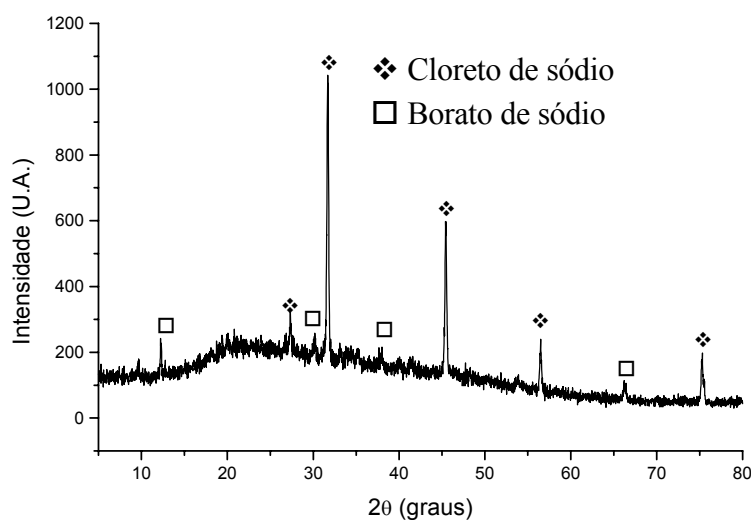


Figura 44: Difratograma de raios-X do sólido obtido após a destilação do solvente da solução amarela.

Os picos presentes nos difratogramas estão indexados à NaCl^[98] cúbico de face centrada, subproduto formado durante a reação tendo o ânion proveniente do precursor metálico e o cátion proveniente do agente redutor. Nota-se, além dos picos do NaCl, outros picos referentes à presença de borato de sódio^[98] proveniente da reação de oxi-redução do boro-hidreto de sódio com o Ni²⁺ (equação 12).

Este resultado é importante no sentido de que confirma que todos os subprodutos da reação permanecem solúveis na solução sobrenadante, não fazendo parte do sólido formado como produto principal.

4.3 Estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas de níquel

O níquel metálico apresenta propriedade magnética. O comportamento de materiais com estas propriedades frente a um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza de interação entre eles. O dipolo magnético é responsável pelas características magnéticas do material e tem sua origem no momento angular orbital e no spin dos elétrons.^[6]

Para materiais ferromagnéticos (materiais que apresentam magnetização intrínseca) os dipolos magnéticos individuais de grandes grupos de átomos se mantêm alinhados entre si devido a um forte acoplamento, mesmo na ausência de campo exterior. Esses grupos se denominam *domínios magnéticos*. Os domínios se formam para minimizar a energia magnética entre eles (Figura 45). A forma e o tamanho dos domínios são determinados pela condição de menor energia. A fronteira entre os domínios não é brusca, pois caso contrário haveria uma energia de

interação entre as diferentes orientações muito grande. Por isso na fronteira existe a formação de uma camada onde a orientação dos domínios magnéticos varia gradualmente, minimizando a energia de interação necessária para manter tal configuração. Essa fronteira é chamada de parede do domínio. Essas paredes de domínio se movimentam quando a amostra está sob a ação de um campo magnético externo.^[6]

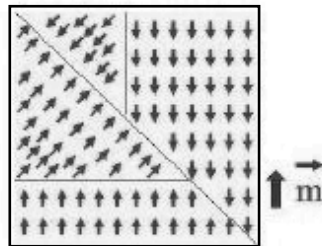


Figura 45: Figura mostrando um material com quatro domínios magnéticos. As setas cinza dentro de cada domínio indicam os dipolos magnéticos do material.

Quando o material apresenta um tamanho bastante reduzido os domínios se fundem em um único, gerando uma partícula mono-domínio. O tamanho para o qual um material nanoestruturado passa de multi-domínio para mono-domínio depende de cada material, sendo conhecido como tamanho crítico. Caso a partícula formada seja esférica, chama-se diâmetro crítico. Quando o material apresenta o diâmetro maior que o diâmetro crítico, este se apresenta como multi-domínio; se o diâmetro for menor que o crítico a partícula se apresenta mono-domínio. A Figura 46 traz a representação de partículas multi e mono-domínio dependentes do diâmetro crítico que o material apresenta.

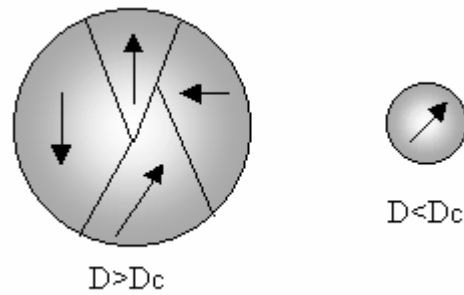


Figura 46: Representação de uma partícula multi-domínio ($D > D_c$) e mono-domínio ($D < D_c$). Sendo D_c diâmetro crítico e D diâmetro do material.

Devido ao níquel metálico apresentar características magnéticas, foram realizadas medidas de magnetização das nanopartículas preparadas neste trabalho. As amostras escolhidas para esta etapa do trabalho são: **NiCl-196-BHs**, **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**, **NiCl-140-BHs-PVP1:1** e **NiCl-140-BHs-PVP1:5**. A Figura 47 mostra uma imagem da amostra **NiCl-196-BHs** sendo atraída por um magneto.

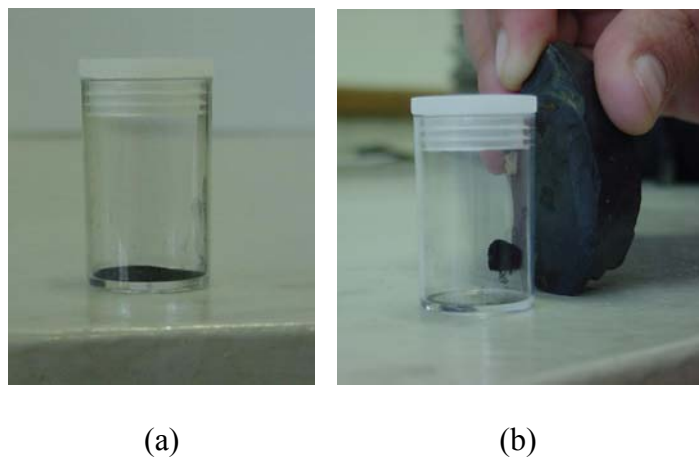


Figura 47: Fotografias da amostra **NiAc-196**, (a) antes e (b) depois da aproximação do magneto.

As medidas de magnetização de um material são feitas aplicando um campo magnético e medindo a resposta que é denominada de magnetização. A Figura 48 traz uma representação indicando que acontece com os domínios magnéticos quando se aplica um campo magnético externo na amostra. Em campos inicialmente nulos (Figura 48-1), os domínios magnéticos estão distribuídos aleatoriamente no material e o valor de magnetização é zero. O campo é aumentado gradativamente (Figura 48, 1 → 2), a magnetização do material é aumentada e os domínios vão ficando alinhados, até o ponto onde o valor de magnetização não mais se altere (Figura 48-3). Este ponto corresponde à magnetização de saturação (M_s). Neste caso os domínios estão todos alinhados em uma dada direção. Na direção oposta o valor de campo é reduzido até atingir novamente o valor nulo (Figura 48-4). Neste caso, a magnetização apresentada pelo material com valor de campo nulo é diferente de zero (Figura 48-4) e é denominada de Magnetização Remanente ou Remanência (M_R). A remanência é o valor de magnetização provocada devido à presença de domínios que permanecem alinhados. O sentido do campo é, então, invertido e vai sendo aumentado (em módulo) mais uma vez. O campo reverso necessário para que o valor de magnetização seja nulo novamente é denominado de Campo Coercivo ou Coercividade (H_C). A coercividade é o valor de campo necessário para desmagnetizar o material, ou seja, para fazer com que os domínios magnéticos fiquem de forma aleatória novamente (Figura 48-5). O campo continua sendo aumentado (Figura 48, 5 → 6) até novamente o material alcançar a magnetização no sentido inverso (Figura 48-7). O campo posteriormente é reduzido e invertido até fechar o ciclo.^[6,99,100]

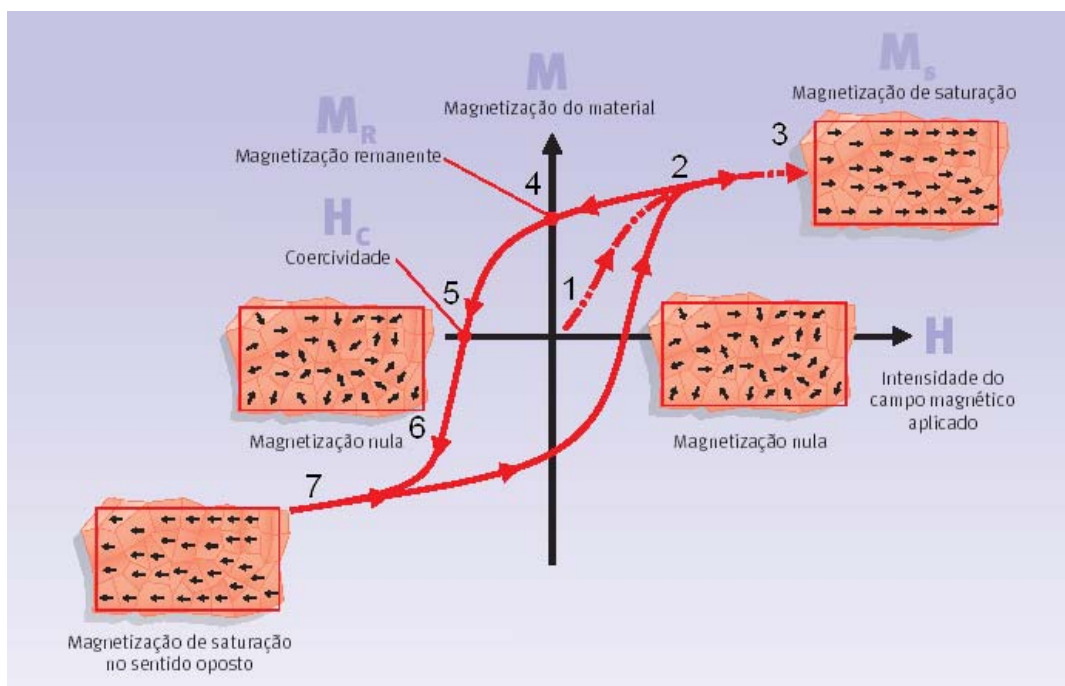


Figura 48: Ciclo de histerese de um material magnético.^[99]

As curvas de magnetização das amostras, feitas a 300 K, estão mostradas na Figura 49, juntamente com a curva do Ni *bulk* para ser usado como padrão.

Analisando as curvas de magnetização podemos observar que as nanopartículas não apresentam magnetização de saturação até 4000 Oe. Este comportamento é característico de materiais superparamagnéticos, podendo ser atribuído ao fato de cada nanopartícula se comportar como um único domínio magnético.^[26] No regime superparamagnético não ocorre saturação magnética do material devido à oscilação que ocorre com os dipolos magnéticos do material, não permitindo que os domínios se alinhem.^[6,99] Comportamento completamente diferente ocorre com o níquel *bulk*, onde podemos perceber que este apresenta magnetização de saturação em campo de aproximadamente 1600 Oe.

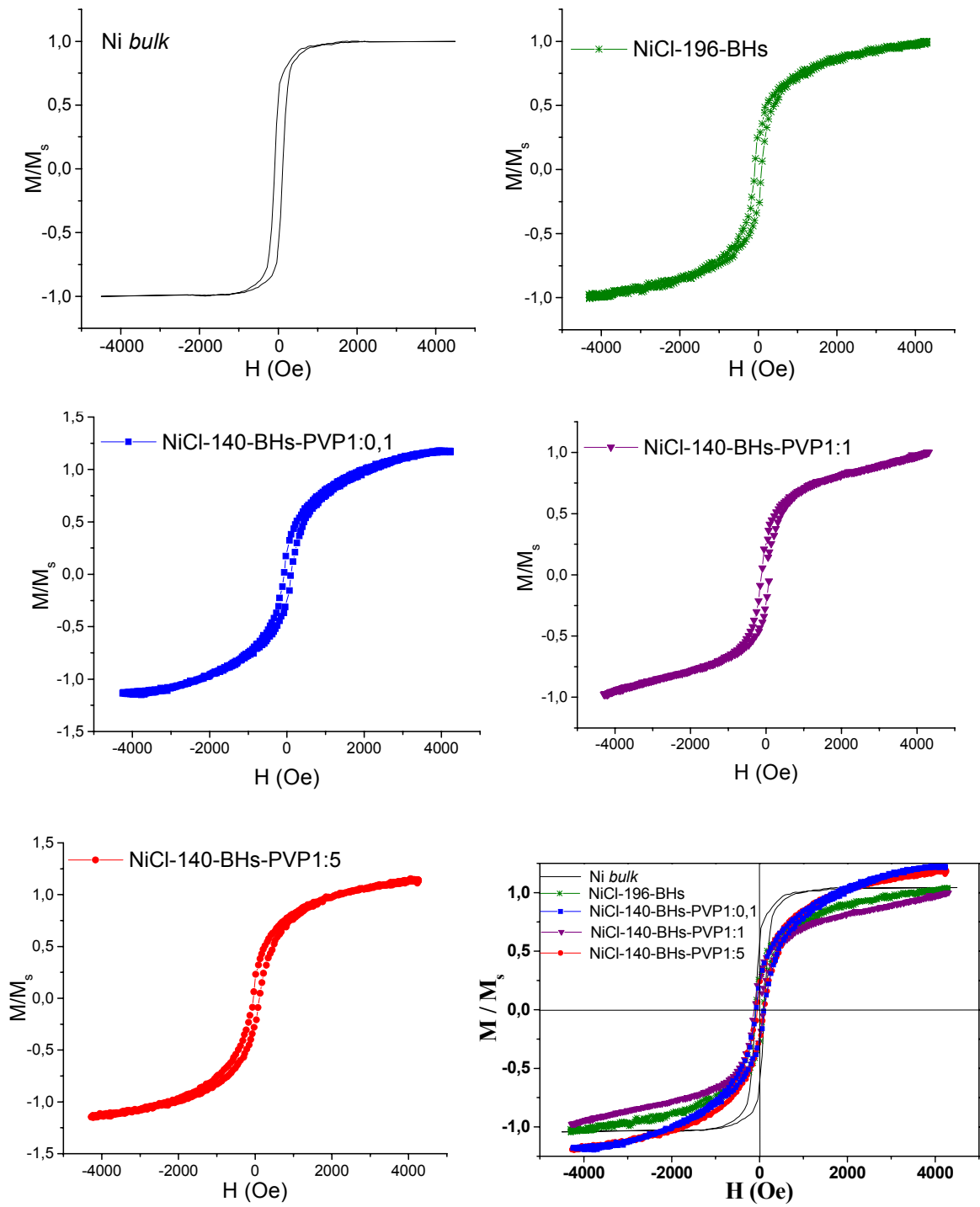


Figura 49: Curvas de magnetização das amostras. Abaixo, à direita, a figura contém as curvas de todas as amostras conjuntamente, a visa de comparação.

Analisando com mais detalhe a região de histerese (Figura 50) podemos observar, também, que as curvas para as amostras apresentam ainda um pouco de histerese e valor de magnetização remanente (ver Tabela XII), em comportamento característico de materiais ferromagnéticos multi-domínios. A presença de coercividade e remanência diferentes de zero indica que existe um momento magnético residual nas amostras em comportamento que a princípio estaria em contradição para o esperado em amostras mono domínios. Este comportamento, entretanto, pode ser explicado levando-se em consideração a proximidade entre as nanopartículas mono-domínios, fazendo com que ocorram acoplamentos dipolo-dipolo entre partículas (ou seja, ocorram interações entre domínios de partículas vizinhas). Observações similares foram recentemente descritas para nanopartículas de cobalto.^[101] Podemos perceber que o valor de magnetização remanente e campo coercivo são menores para a amostra com maior quantidade de polímero, indicando que as nanopartículas estão mais isoladas umas das outras, fazendo com que a influência do domínio de uma partícula sobre o domínio de outra seja menor.

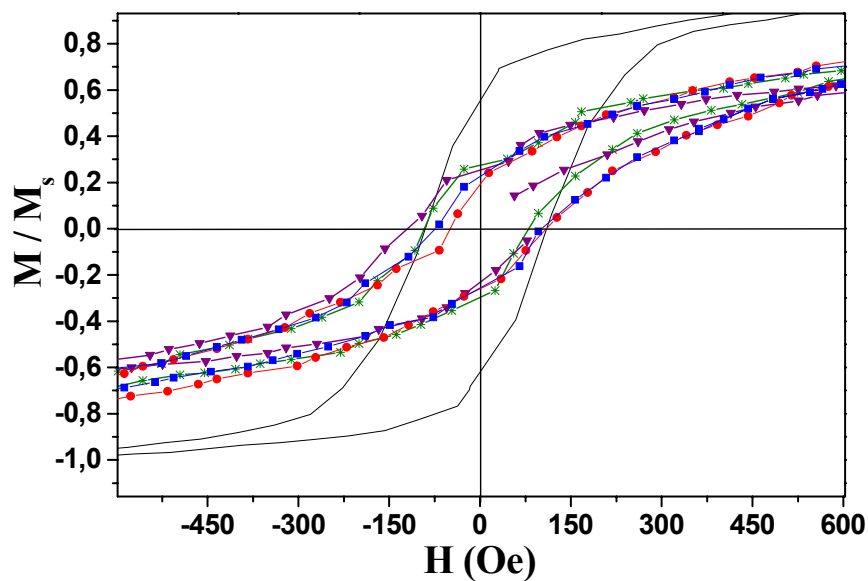


Figura 50: Detalhe das medidas magnéticas na região de histerese.

Tabela XII: Valores de magnetização remanente (M_r/M_s) e campo coercivo (H_c) das amostras de Ni *bulk* e nanopartículas de níquel

Amostra	M_r/M_s	H_c (Oe)
Ni <i>bulk</i>	0,531	62,49
NiCl-196-BHs	0,263	87,06
NiCl-140-BHs-PVP1:0,1	0,216	73,98
NiCl-140-BHs-PVP1:1	0,253	116,26
NiCl-140-BHs-PVP1:5	0,183	49,18

Para amostras superparamagnéticas uma magnetização nula somente pode ser obtida em casos onde o campo aplicado seja suficientemente alto para vencer a interação dipolar entre partículas vizinhas e levar à saturação magnética, o que não é o caso das medidas apresentadas na Figura 49 (onde, conforme mencionado anteriormente, não houve saturação até o limite máximo de campo aplicado, aproximadamente 4000 Oe). Visando confirmar este fato, a amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1** foi analisada em um magnetômetro SQUID que possibilitou a aplicação de altos valores de campo magnético, até que a saturação magnética completa pudesse quase ser obtida. Os resultados desta análise encontram-se na Figura 51, onde se nota claramente a ausência quase total de histerese na curva $M \times H$, realizada à 300 K. confirmando definitivamente o caráter superparamagnético desta amostra.

Na Figura 51 encontra-se também a curva $M \times H$ da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1** à 1,8 K. Neste caso, baixa temperatura faz com que ocorra bloqueio de magnetização, resultando em uma forte remanência (0,015 emu) e um forte campo coercivo (1440 Oe).

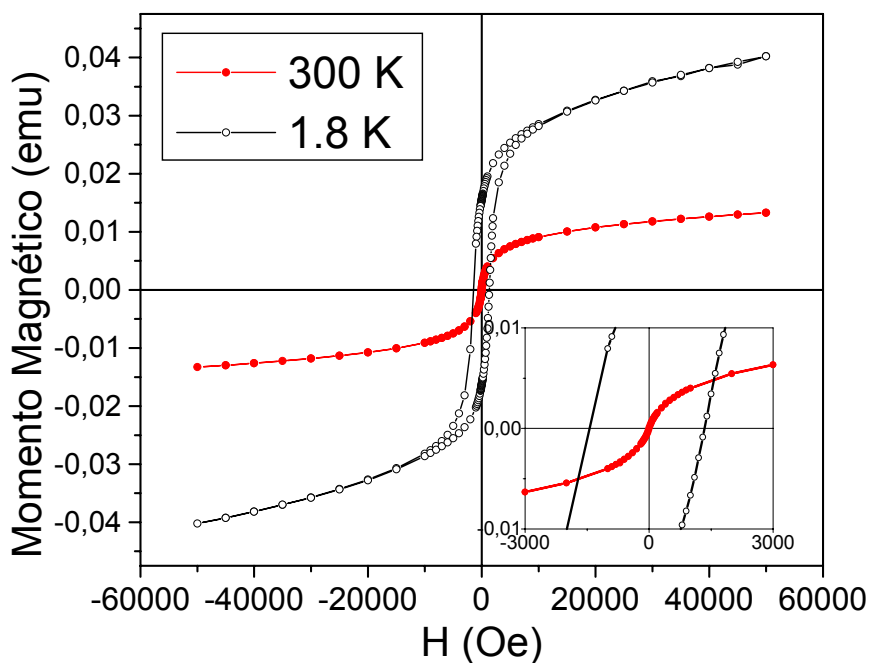


Figura 51: Curvas SQUID $M \times H$ da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1**, à 300 K e 1,8 K. No detalhe, uma ampliação da região próxima de $H = 0$.

A interpretação anterior é completamente corroborada pelos dados obtidos pelas medidas de magnetização em função da temperatura, através das chamadas curvas FC (*field cooling*) e ZFC (*zero field cooling*). A curva FC consiste em resfriar a amostra, inicialmente desmagnetizada, sob ação de um campo fraco. A curva de ZFC é obtida com o aquecimento da amostra a partir de uma temperatura mínima, sob ação do mesmo valor de campo.

As curvas FC e ZFC, sob campo de 100 Oe, da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1** estão presentes na Figura 52. Tipicamente, para amostras superparamagnéticas que não apresentam interação dipolar entre as partículas, a magnetização na curva ZFC aumenta gradualmente com a temperatura (devido à re-orientação das nanopartículas para um melhor alinhamento com o campo externo), resultando em um máximo a partir do qual a magnetização diminui gradualmente, pois a energia térmica é suficiente para eliminar o acoplamento entre o campo

aplicado e a partícula. O máximo do pico de magnetização nesta curva é a chamada temperatura de bloqueio (T_B) de nanopartículas superparamagnéticas.^[101]

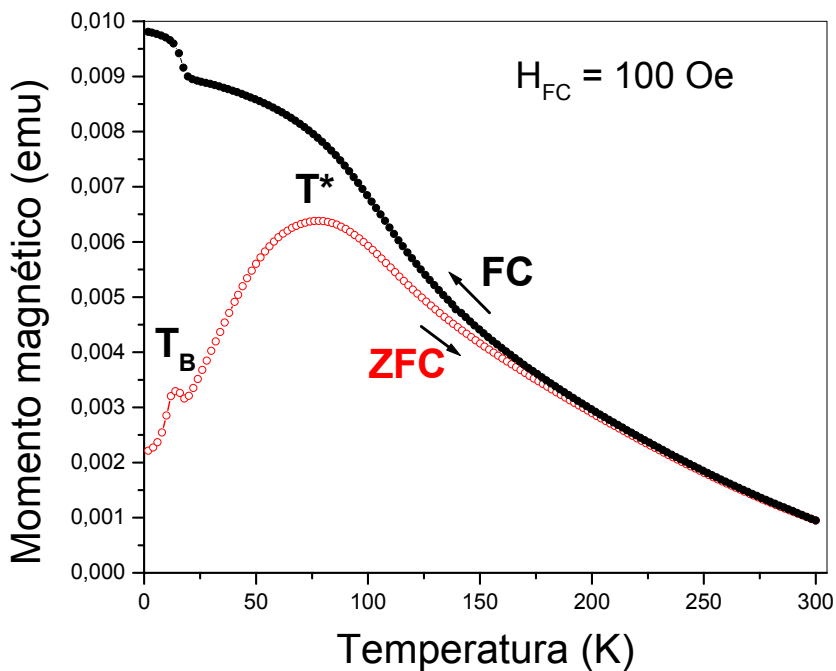


Figura 52: Curvas FC e ZFC da amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1**, sob campo aplicado de 100 Oe.

Como pode ser observado, na Figura 52, o pico correspondente à temperatura de bloqueio na amostra **NiCl-140-BHs-PVP1:1** pode ser claramente observada em 12 K. Entretanto, em temperaturas maiores que T_B , a magnetização aumenta até 77 K, dando origem a outro máximo (T^*), quando começa depois novamente a diminuir. A ocorrência de magnetização acima de T_B é devida à interação magnética dipolar entre as partículas, confirmando os dados obtidos e discutidos anteriormente para as curvas $M \times H$.

4.4 Tratamento térmico das amostras

Como citado anteriormente, estamos interessados na utilização das nanopartículas de níquel como catalisador na síntese de nanotubos de carbono. A síntese desse material é realizada à temperatura de 900 °C e, para tentar compreender a estabilidade das nanopartículas frente ao aquecimento, foi realizado um estudo do comportamento térmico das amostras. Os aquecimentos foram realizados tanto em atmosfera ambiente quanto em atmosfera de argônio.

Os difratogramas de raios-X das amostras resultantes do aquecimento sob atmosfera ambiente estão presentes na Figura 53.

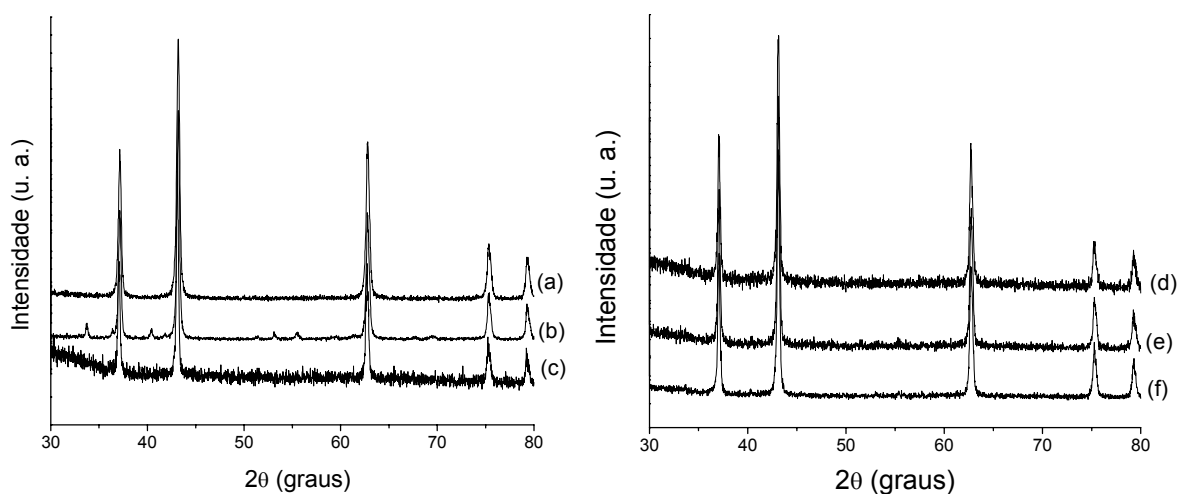


Figura 53: Difratogramas de raios-X das amostras aquecidas sob atmosfera de oxigênio: (a) NiCl-196-BHsAA, (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1AA, (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5AA, (d) NiCl-140-BHs-PVP1:1AA, (e) NiCl-140-BHs-PVP1:5AA e (f) NiAc-140-BHs-PVP1:1AA.

Os difratogramas de todas as amostras apresentam somente picos relacionados ao óxido de níquel (ver Tabela XIII), indicando uma total oxidação do níquel metálico pelo oxigênio do ar, como esperado.

Tabela XIII: Atribuição/Tentativa dos picos dos DRX mostrados na Figura 51.^[102]

2θ	d (Å)	I/I_0	$h k l$	Atribuição/tentativa
37,1	2,42	67	1 1 1	NiO
43,0	2,10	99	2 0 0	NiO
62,7	1,48	43	2 2 0	NiO
75,3	1,26	14	3 1 1	NiO
79,4	1,21	10	2 2 2	NiO

A formação de óxido de níquel em todas as amostras foi confirmada por espectroscopia Raman, de acordo com os espectros mostrados na Figura 54.

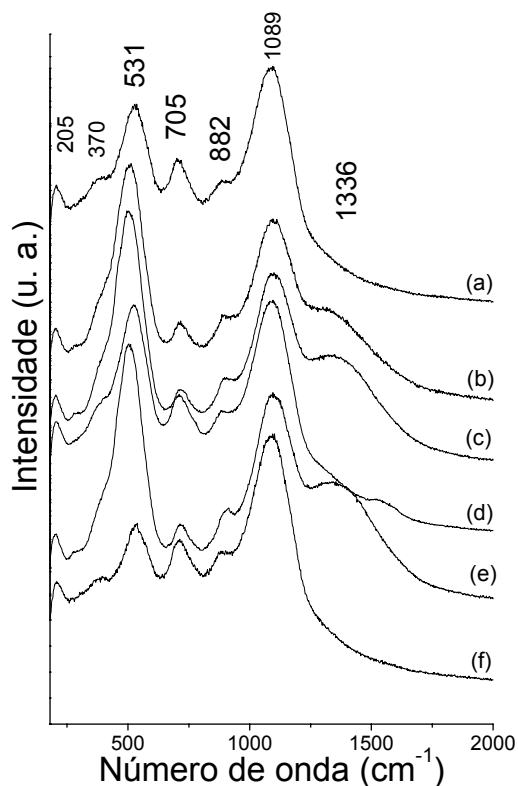


Figura 54: Espectros Raman das amostras aquecidas ao ar: (a) NiCl-196-BHsAA, (b) NiCl-140-BHs-PVP1:1AA, (c) NiCl-140-BHs-PVP1:5AA, (d) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5AA, (e) NiAc-140-BHs-PVP1:1 e (f) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1AA.

Analisando os espectros podemos perceber a presença de cinco bandas em 370, 531, 705, 882 e 1089 cm^{-1} , características de óxido de níquel em fase cúbica de face centrada. As bandas em 370 e 531 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de fônon óptico transversal (TO) e óptico longitudinal (LO) respectivamente. As bandas em 705 e 1089 cm^{-1} são atribuídas a modos de combinação 2TO + 2LO e a banda em 882 cm^{-1} aparece devido ao modo 2LO. [103,104]

Os difratogramas de raios-X das amostras aquecidas sob fluxo de argônio estão presentes na Figura 55. Para todas as amostras os difratogramas são formados majoritariamente por picos de níquel metálico, sendo que picos de óxido de níquel puderam também ser detectados em algumas amostras, provavelmente devido à presença de oxigênio no cilindro de argônio comercial utilizado, que acarreta em uma oxidação parcial do níquel nas amostras. Picos relacionados com uma fase ainda não identificada foram também observados nos difratogramas de algumas amostras (asterisco na Figura 55).

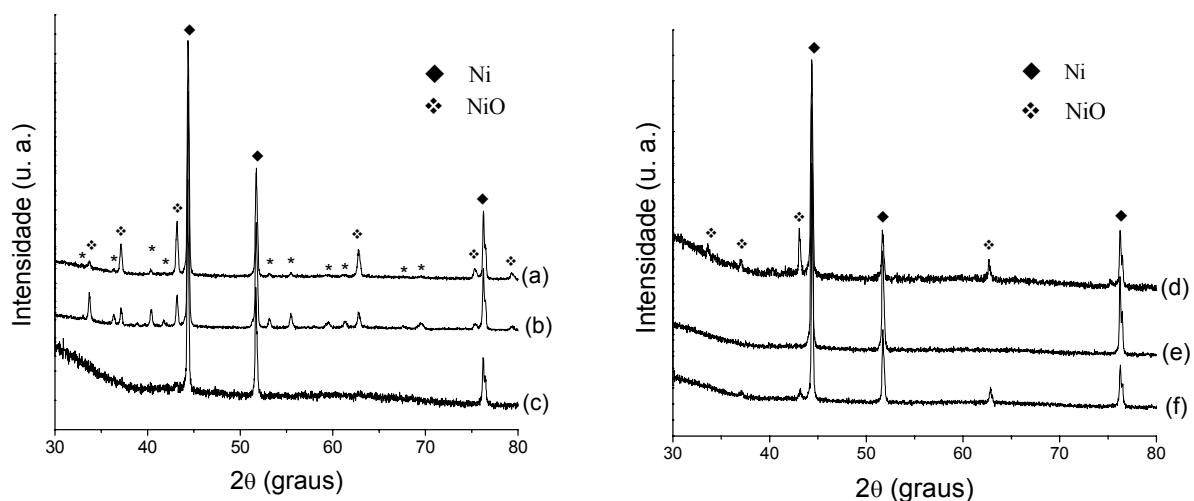


Figura 55: Difratogramas de raios-X das amostras aquecidas sob atmosfera de argônio: (a) NiCl-196-BHsAr, (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1Ar, (c) NiCl-140-BHs-PVP1:0,5Ar, (d) NiCl-140-BHs-PVP1:1Ar, (e) NiCl-140-BHs-PVP1: 5Ar e (f) NiAc-140-BHs-PVP1:1Ar.

É bem conhecido que vários polímeros são excelentes precursores para formação de materiais à base de carbono, através de sua pirólise em atmosfera deficiente de oxigênio.^[66] Desta forma, no aquecimento das amostras de nanopartículas de níquel passivadas por PVP, sob atmosfera de argônio, seria de se esperar que a decomposição do PVP levasse à formação de carbono como produto. A ocorrência deste fato foi confirmada por espectroscopia Raman. A Figura 56 apresenta os espectros de duas amostras resultantes do tratamento térmico, sob atmosfera de argônio, de nanopartículas de níquel passivadas por PVP. Nota-se claramente que os espectros são formados por duas bandas intensas, em 1350 e 1606 cm^{-1} , características de carbono desordenado com hibridização sp^2 (como carbono amorfo e carbono vítreo). Cabe ressaltar que, além das bandas referentes à carbono desordenado, podemos perceber a presença de bandas características de NiO, que pode ter sido formado devido à presença de oxigênio no cilindro de argônio.

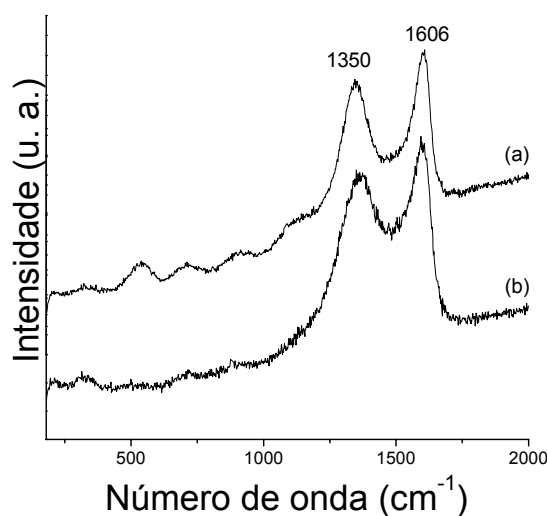


Figura 56 Espectros Raman das amostras aquecidas sob atmosfera de argônio: (a) NiCl-140-BHs-PVP1:5Ar (b) NiCl-140-BHs-PVP1:0,1Ar.

Uma vez obtido sucesso na preparação de nanopartículas de níquel estáveis, partiu-se para a próxima etapa do trabalho, que consistiu no estudo da viabilidade da utilização destas nanopartículas como catalisadores para o crescimento de nanotubos de carbono. Os resultados serão apresentados na próxima seção.

4.5 Síntese de Nanotubos de Carbono

A viabilidade da utilização das nanopartículas de níquel como catalisadores para a formação de nanotubos de carbono foi testada para três amostras. Uma amostra passivada somente por etileno glicol (**NiCl-196-BHs**) e duas amostras passivadas por PVP em diferentes razões massa/massa Ni/PVP (**NiCl-140-BHs-PVP1:1** e **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**). Foram realizados três experimentos com cada amostra, variando a quantidade de catalisador em cada filme.

Em todos os experimentos, após a etapa de pirólise do benzeno (precursor de carbono), os substratos de quartzo contendo o filme de catalisador encontravam-se recoberto com um depósito preto, característico de carbono. As massas de catalisador utilizado e a de carbono formado em cada experimento estão sumarizadas na Tabela XIV.

As amostras de carbono formadas em todos os experimentos foram caracterizadas por difratometria de raios-X e espectroscopia Raman, diretamente sob o substrato, exatamente na forma pela qual foram formadas.

Tabela XIV: Massas de catalisador e de carbono usadas na síntese de NTC.

Catalisador	Massa de catalisador (mg)	Massa de carbono formado (mg)	Nome da amostra
NiCl-196-BHs	0,12	0,57	C1
	0,23	0,98	C2
	1,80	1,91	C3
NiCl-140-BHs-PVP1:1	0,13	0,61	C-PVP1:1-1
	0,18	0,88	C-PVP1:1-2
	1,54	1,52	C-PVP1:1-3
NiCl-140-BHs-PVP1:0,1	0,10	0,83	C-PVP1:0,1-1
	0,19	1,05	C-PVP1:0,1-2
	1,33	1,38	C-PVP1:0,1-3

Os difratogramas de raios-X das amostras estão presentes nas Figuras 57, 58 e 59. Analisando os difratogramas obtidos podemos perceber a presença de picos intensos e finos referentes à níquel metálico, indicando que, após a síntese, o catalisador não sofreu alteração na sua estrutura, como esperado. A presença do halo amorfo indica a formação de carbono desordenado durante a etapa de síntese dos NTC. Podemos perceber, também, a ocorrência de um pico em $2\theta = 26,7^\circ$ ($d = 0,33$ nm), similar ao observado para os planos (002) do grafite. Este pico é um indicativo da formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) e é referente ao espaçamento entre as camadas de grafeno que deram origem ao nanotubo.

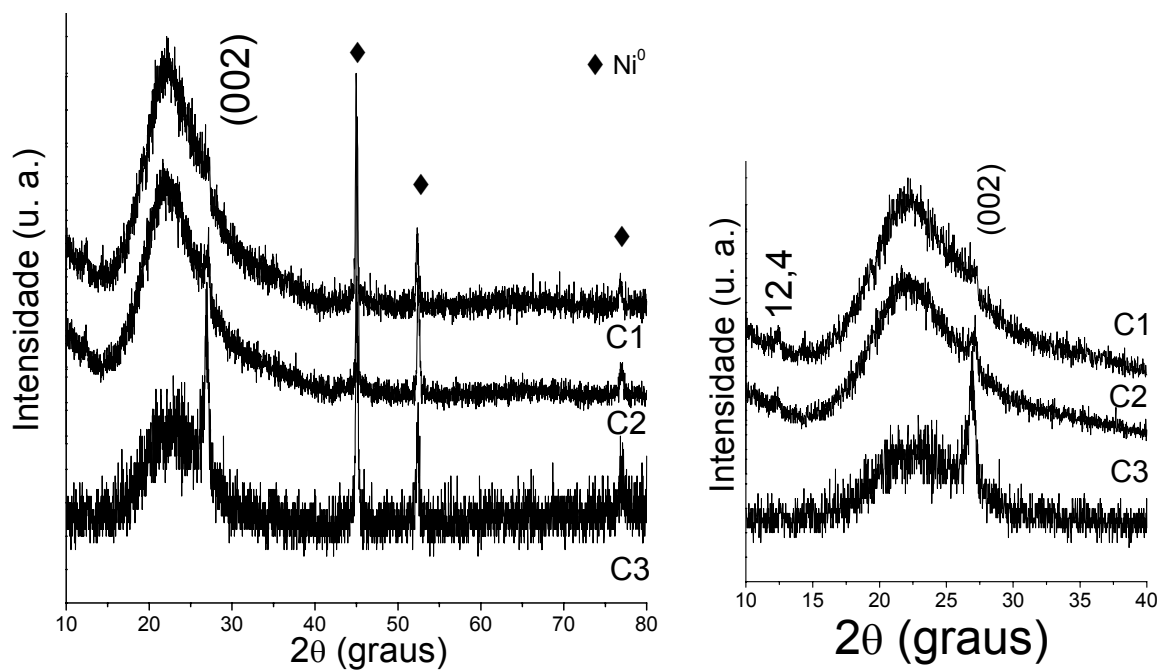


Figura 57: Difratoograma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador NiCl-196-BHs.

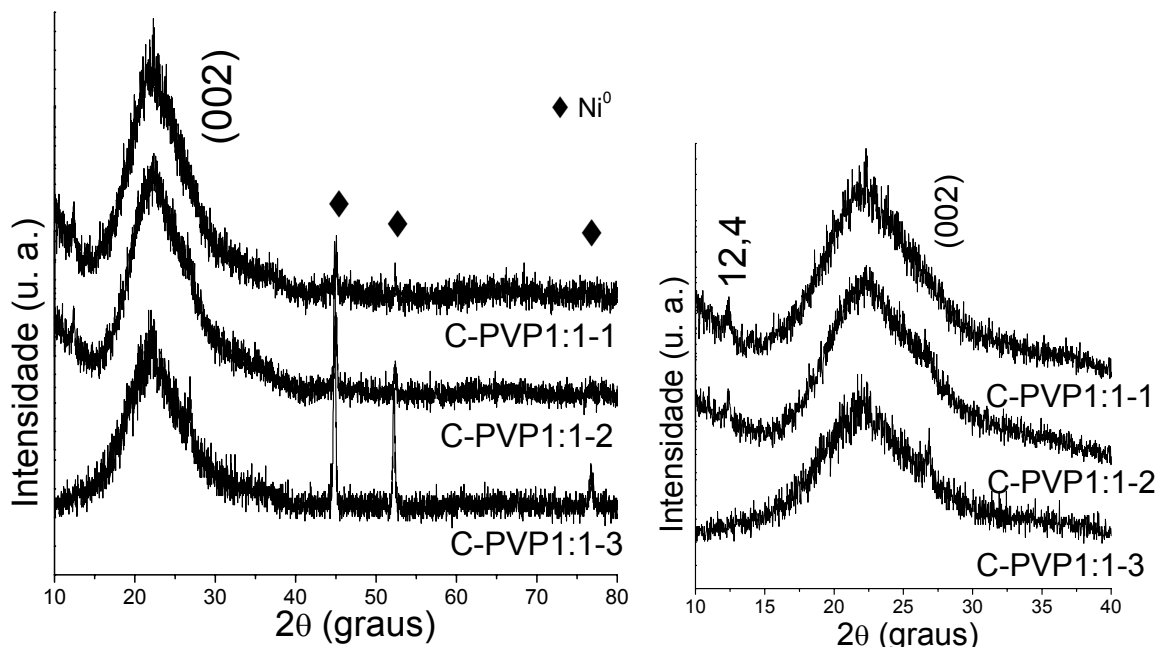


Figura 58: Difratoograma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador NiCl-140-BHs-PVP1:1.

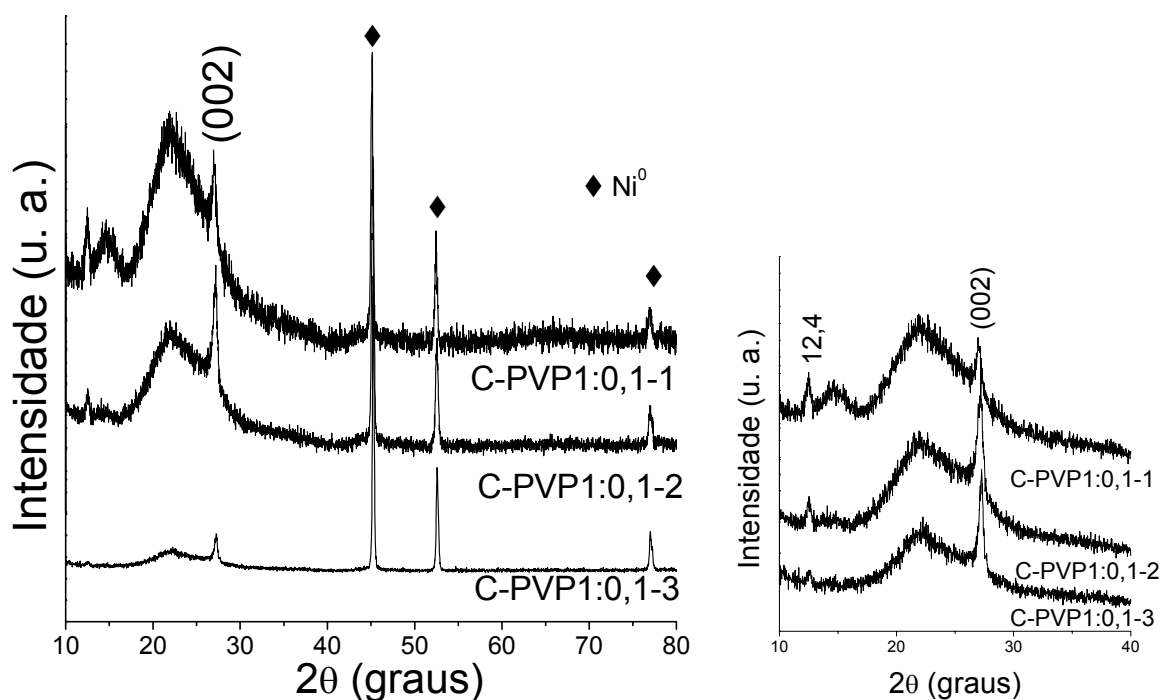


Figura 59: Difratoograma de raios-X das amostras obtidas a partir do catalisador **NiCl-140-BHs-PVP1:0,1**.

Apesar de os difratogramas apresentarem um comportamento comum para todas as amostras preparadas (picos de níquel metálico, presença de halo devido a carbono amorfo e pico de difração característico de MWNT), algumas diferenças podem ser observadas, principalmente quando se compara as diferentes amostras preparadas com o mesmo catalisador. De uma maneira geral, pode-se notar claramente que a intensidade do pico (002) aumenta significativamente (quando comparado com a intensidade do halo amorfo) com o aumento da massa de catalisador utilizada. Este comportamento indica que a proporção de nanotubos formados (ainda comparando com a quantidade de carbono amorfo) é diretamente dependente da quantidade de nanopartículas catalisadoras presentes, conforme esperado. Uma representação esquemática da preparação de MWNT e de carbono amorfo em amostras contendo diferentes quantidades de nanopartículas está presente na Figura 60. Como pode ser observado, os MWNT só crescem a partir das nanopartículas, e em regiões entre partículas adjacentes, o precursor (benzeno) se decompõe

originando carbono amorfo. Desta forma, quanto maior a quantidade de catalisador, menor será a área do substrato exposta sem a presença do catalisador, e portanto menor será a quantidade de carbono amorfo presente.

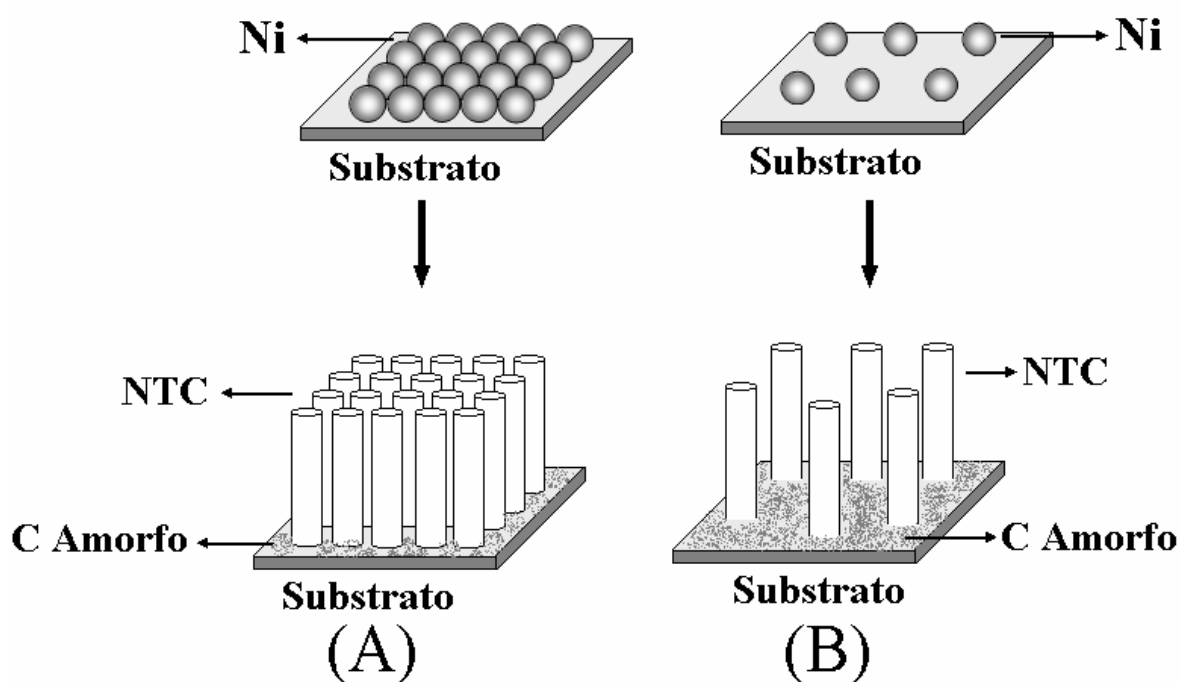


Figura 60: Representação esquemática das amostras de carbono obtidas pela pirólise de benzeno sobre nanopartículas de níquel: (A) amostra com maior massa de catalisador e (B) amostra com menor massa de catalisador.

Quando comparados os difratogramas das diferentes amostras obtidas com os diferentes catalisadores, observamos que mesmo para maiores quantidades de catalisador, a intensidade do pico (002) da amostra **C-PVP1:1-3** é muito inferior às observadas para as amostras **C3** e **C-PVP1:0,1-3** este fato também é esperado, uma vez que partindo-se de catalisadores contendo a maior quantidade de PVP, uma boa fração de carbono amorfo seria esperada, oriunda da própria decomposição do PVP.

A maioria dos difratogramas apresenta, ainda, um pico em $2\theta = 12,4^\circ$. Apesar de que a origem deste pico não foi ainda totalmente elucidada, este pode estar relacionado à estruturas devidas à organização dos nanotubos alinhados em bandos. Vários trabalhos descrevendo este tipo de estrutura, para nanotubos de paredes simples, têm sido publicados na literatura.^[105]

Outra técnica bastante aplicada para caracterização de materiais à base de carbono é a espectroscopia Raman. Esta permite identificar os tipos de ligação e fornece o grau de desordem da rede cristalina.^[68,106-115] Para o estudo de nanotubos de carbono a espectroscopia Raman tem se mostrado uma poderosa ferramenta de caracterização sendo que as principais bandas que aparecem no espectro são as seguintes

(i) modos RBM (*Radial Breating Modes*): este modo aparece em número de ondas menores que 200 cm^{-1} e é característico de nanotubos de paredes simples. Esta banda tem simetria A_{1g} e refere-se às vibrações de todos os átomos de carbono em fase, na direção radial (Figura 61),^[68,106-115]

(ii) banda D: esta banda aparece em aproximadamente 1340 cm^{-1} e sua origem tem sido atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede cristalina e/ou ao tamanho reduzido que o material apresenta. Esta banda é espectralmente proibida, sendo que sua manifestação se dá devido a uma quebra na regra de seleção, ocasionada devido ao relaxamento na simetria provocada devido ao tamanho reduzido dos cristais, o que acarreta no chamado *efeito de borda*. A intensidade da banda D está relacionada com a quantidade de defeitos presente no material, portanto, quanto maior a intensidade desta banda maior o número de defeitos na rede cristalina do material,^[66,68,106-115]

(iii) banda G: esta banda ocorre em número de onda entre $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ e está associada aos modos de vibração dos átomos de carbono no plano ao longo do eixo do nanotubo de carbono (Figura 61). Para nanotubos de paredes simples esta banda pode ser usada para prever o diâmetro

do tubo, diferenciar se o nanotubo é metálico ou semicondutor, estudar a transferência de carga provocada por *dopping* do nanotubo de parede simples e estudar as regras de seleção do processo de espalhamento Raman; [68,106-115]

(iv) banda G': esta banda aparece em números de onda próximos de 2700 cm^{-1} . Esta banda é característica de nanotubos de carbono, e o aparecimento no espectro é considerado como um indício da formação desta estrutura. Esta banda pode ser denominada de $2xD$, fazendo referência por se tratar de um *overtone* da banda D. A intensidade de banda G' está relacionada com o grau de organização estrutural dos nanotubos, ou seja, quanto maior a intensidade menor é o número de defeitos na estrutura dos tubos; [68,106-115]

(v) os espectros dos nanotubos de carbono apresentam, ainda, duas bandas de baixa intensidade, em regiões entre 2440 e 2930 cm^{-1} referentes ao segundo harmônico de uma banda em 1220 cm^{-1} e da Banda G, respectivamente. Dados da literatura mostram que estas bandas são características de nanotubos de paredes múltiplas. [68,106-115]

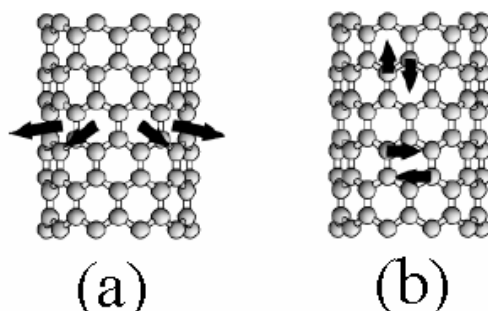


Figura 61: Ilustrações referentes à: (a) modos RBM e (b) Banda G. [68]

Os espectros Raman das amostras encontram-se nas Figuras 62, 63 e 64 e a posição de cada banda encontra-se na Tabela XV.

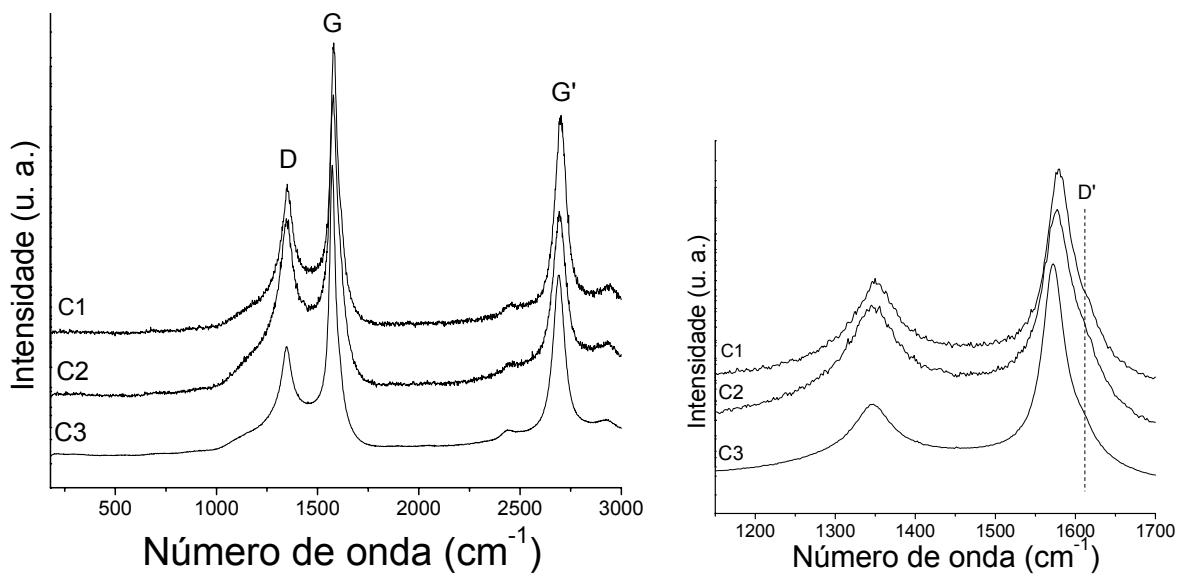


Figura 62: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador NiCl-196-BHs. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} .

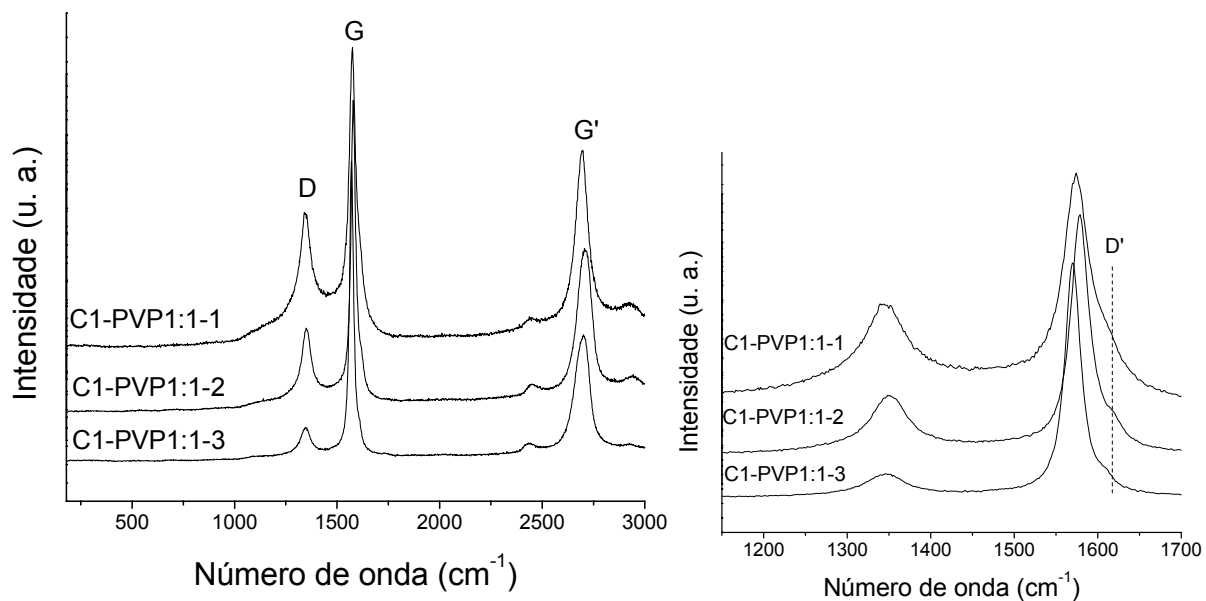


Figura 63: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador NiCl-140-BHs-PVP1:1. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} .

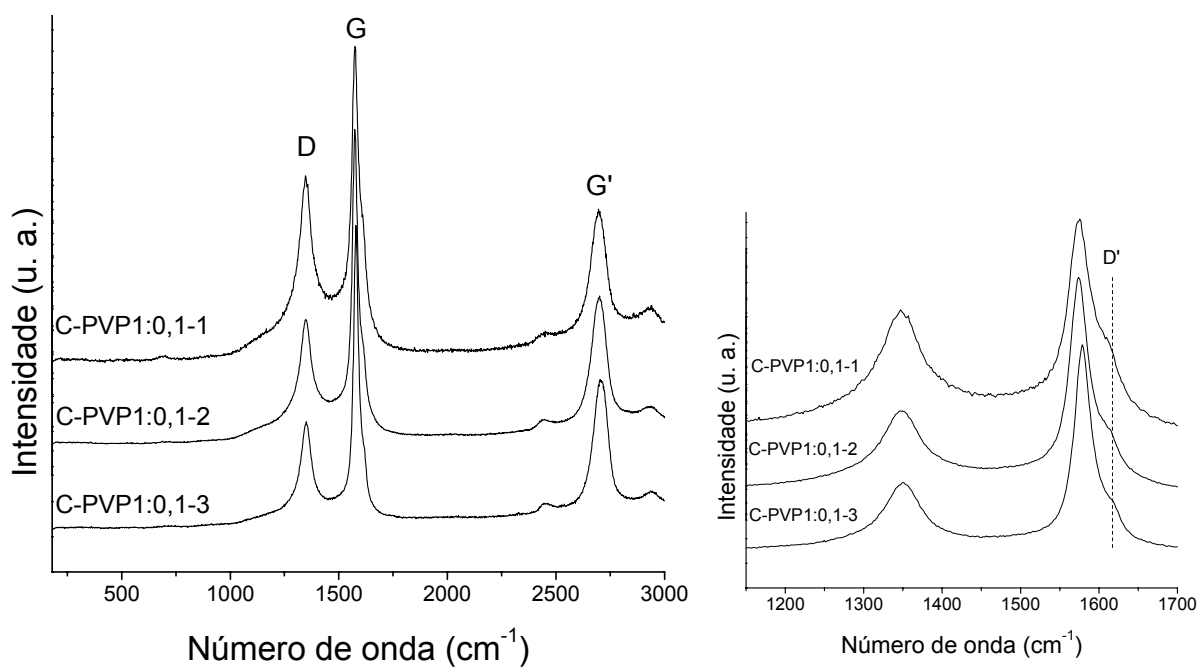


Figura 64: Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono sintetizadas a partir do catalisador NiCl-140-BHs-PVP1:0,1. Detalhe na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} .

Tabela XV: Dados obtidos por espectroscopia Raman das amostras de nanotubos de carbono.

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda em $\sim 2440 \text{ cm}^{-1}$	Banda G' (cm^{-1})	Banda em $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$
C1	1349	1579	2442	2697	2938
C2	1349	1574	2439	2695	2930
C3	1349	1571	2439	2694	2924
C-PVP1:1-1	1351	1574	2439	2695	2924
C-PVP1:1-2	1354	1579	2449	2710	2939
C-PVP1:1-3	1349	1570	2439	2700	2924
C-PVP1:0,1-1	1347	1575	2448	2697	2932
C-PVP1:0,1-2	1349	1574	2438	2697	2932
C-PVP1:0,1-3	1350	1579	2446	2708	2935

Em todas as amostras nota-se a ocorrência de todas as bandas descritas anteriormente, características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, o que confirma a formação desta espécie.

Analisando com mais detalhe os espectros apresentados nas Figuras 60, 61 e 62, na região entre 1150 e 1700 cm^{-1} , podemos notar que além das bandas D e G aparece uma banda em aproximadamente 1620 cm^{-1} . Esta banda, denominada na literatura como banda D', tem sido atribuída à desordem na estrutura cristalina do material.^[116] Nota-se que, para as três diferentes amostras de catalisador, esta banda é mais intensa no material obtido a partir das menores massas de catalisador, e praticamente desaparece nas amostras formadas a partir das maiores massas. Estes dados podem indicar que o material formado a partir das maiores massas é mais estruturalmente organizado.

O grau de grafitação de nanotubos de paredes múltiplas é um indicador da desordem na estrutura do NTC, e pode ser estimado através da razão entre as intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G).^[66] Sabe-se que, quanto menor o valor da razão I_D/I_G , maior o grau de grafitação dos nanotubos, ou seja, menos defeito estruturais os nanotubos possuem. Os valores de I_D/I_G das amostras obtidas neste trabalho estão mostrados na Tabela XVI.

Como podemos observar pela Tabela XVI, os menores valores de razão I_D/I_G referem-se às amostras obtidas a partir das maiores quantidades de catalisador, sendo este resultado concordante com a discussão relativa à ocorrência da banda D' feita anteriormente. As maiores razões I_D/I_G obtidas das amostras formadas a partir das baixas quantidades de catalisador provavelmente estão também relacionadas com as maiores quantidades de carbono amorfo presentes nestas amostras (como já discutido e representado esquematicamente na Figura 60).

Tabela XVI: Valores de I_D/I_G para as amostras de nanotubos de carbono.

Amostra	I_D/I_G
C1	1,38
C2	1,19
C3	0,93
C-PVP1:1-1	2,83
C-PVP1:1-2	1,61
C-PVP1:1-3	0,51
C-PVP1:0,1-1	0,95
C-PVP1:0,1-2	0,84
C-PVP1:0,1-3	0,74

Como visto na introdução, para que ocorra a formação de nanotubos de carbono é essencial e fundamental a presença de partículas metálicas. Logo, se houver regiões sem catalisador no substrato, ocorre o depósito de carbono amorfo. Quando a massa de catalisador é menor o substrato contendo o filme de catalisador metálico possui um número maior de regiões sem partículas metálicas, fazendo com que haja formação de bastante carbono amorfo, o que intensifica o sinal da banda D, gerando uma razão I_D/I_G maior. Comportamento oposto ocorre quando o substrato possui bastante catalisador, pois as regiões que não possuem partículas metálicas são bem menores, fazendo com que haja menor produção de carbono amorfo, diminuindo a intensidade da banda D e gerando uma razão I_D/I_G menor. Novamente, a participação do carbono amorfo resultante da pirólise do PVP não pode ser descartada. De fato, os maiores valores observados de I_D/I_G são exatamente aqueles provenientes da amostra resultante da utilização do catalisador metálico contendo a maior quantidade de PVP.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho nos permitiram concluir que o método poliol se mostrou eficiente na síntese de níquel metálico (nanoparticulado ou não) e de óxido de níquel, utilizando-se como precursores acetato e cloreto de níquel, em diferentes condições experimentais. A utilização de boro-hidreto de sódio como agente redutor foi descrita com sucesso e pela primeira vez neste trabalho. Os sub-produtos formados na reação puderam ser identificados por difratometria de raios-X, o que permitiu que as reações de formação do níquel metálico, utilizando-se cloreto de níquel como precursor e boro-hidreto de sódio como agente redutor, pudessem ser confirmadas. No que diz respeito a este sistema, concluiu-se que em condições de alta temperatura (196 °C) e na ausência de água no meio reacional, ocorre a formação de nanopartículas estáveis de níquel metálico, com a superfície passivada por etileno glicol, mostrando forte tendência para aglomeração. Em temperaturas inferiores, ou na presença de água no meio, ocorre a formação de uma mistura de níquel metálico com óxido de níquel, ou simplesmente de óxido de níquel puro.

Nanopartículas de níquel metálico também foram formadas a partir dos precursores citados anteriormente, boro-hidreto de sódio como agente redutor, e PVP como agente passivante. Neste caso, concluiu-se que a quantidade inicial de PVP no meio tem forte influência no tamanho final das nanopartículas, sendo possível estabelecer uma relação de que um aumento na quantidade de PVP acarreta em uma diminuição no tamanho médio das nanopartículas. As

amostras formadas com passivação pelo PVP apresentam alta estabilidade e possibilitam a obtenção de dispersões coloidais estáveis.

De uma maneira geral, concluiu-se que a formação das nanopartículas de níquel através deste método foi fortemente dependente do controle de vários parâmetros sintéticos, tais como: temperatura, tempo reacional, tipo de precursor metálico, pH do meio, forma de adição do agente redutor e presença (ou não) do passivante extra.

Através de dados de espectroscopia infravermelho e XPS foi possível compreender o tipo de interação entre os passivantes e a superfície das nanopartículas. No caso das amostras passivadas somente com etileno glicol, este atua como um ligante monodentado, interagindo por somente um átomo de oxigênio com a superfície da partícula. No caso das amostras passivadas por PVP, a passivação se dá *via* transferência de carga do oxigênio da carbonila para a nanopartícula.

O comportamento magnético das nanopartículas foi estudado, levando à conclusão que as mesmas apresentam propriedades superparamagnéticas, comportando-se como um único domínio magnético.

O tratamento térmico a 900 °C de todas as amostras, quando realizado ao ar, levou à formação de NiO. Quando conduzido sob atmosfera inerte, ocorreu a manutenção do Ni metálico, mas com agregação das partículas. As amostras passivadas por PVP, neste último procedimento, levaram à formação de nanocompósitos entre o níquel metálico e carbono amorfo, resultante da decomposição do polímero.

As nanopartículas de níquel foram depositadas sobre substratos de quartzo, e utilizadas como catalisadores para a síntese de nanotubos de carbono, usando-se benzeno como precursor. O método se mostrou bastante eficiente na obtenção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A quantidade inicial de catalisador depositado no filme afeta sobremaneira a qualidade

do material obtido, sendo que em baixas quantidades de catalisador, uma grande quantidade de carbono amorfo também foi obtida como sub-produto no processo. Os resultados indicaram também que os melhores catalisadores foram aqueles constituídos de nanopartículas contendo baixa quantidade de PVP, pois notou-se que a quantidade de carbono amorfo produzida como sub-produto era proporcional à quantidade de PVP presente no catalisador.

Trabalhos Futuros

Como possibilidade de continuidade deste trabalho, podemos citar as seguintes propostas:

- 1) estudo aprofundado das propriedades magnéticas das nanopartículas de níquel, através de medidas variando a temperatura;
- 2) caracterização aprofundada do óxido de níquel e das amostras formadas por níquel metálico e carbono amorfo;
- 3) caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura;
- 4) estudo sistemático da rota de preparo dos nanotubos de carbono utilizando-se as nanopartículas de níquel como catalisador: temperatura de síntese, precursor de carbono, substrato, etc.

Referências

- [1] OZIN, G.A., *Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions*, **Advanced Materials**, v. 4, 612, 1992.
- [2] WANG, Y., HERRON, N., *Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles*, **Journal of Physics Chemistry**, n. 91, n. 19, 5005-5008, 1987.
- [3] ALIVISATOS, A. P., HARRIS, A. L., LEVINOS, N. J., STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E., *Electronic states of semiconductor clusters: homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum*, **The Journal of Chemical Physics**, v 89, n. 7, 4001-4011, 1988.
- [4] BRUS, L., *Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory* **Journal of Physics Chemistry**, v. 90, n. 12, 2555-2560, 1986.
- [5] BRUST, M., KIELY, C. J., *Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2-3, 175-186, 2002.
- [6] POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J., *Introduction to nanotechnology*, **Wiley –Interscience**, 2003.

- [7] LIZ-MARZÁN, L. M., *Nanometals formation and color*, **Materials Today**, v. 2, p. 26-31, 2004.
- [8] ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D., *Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles*, **Journal of Physics Chemistry B**, v. 104, n. 47, 11013-11018, 2000.
- [9] ZANCHET, D. *Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e formação de supercristais auto-organizados*, **Tese de Doutorado**, IFGW-Unicamp, 1999.
- [10] ZANCHET, D., TOLENTINO, H., MARTINS ALVES, M. C., ALVES, O. L., UGARTE, D., *Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles*, **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 1-2, 167-172, 2000.
- [11] ZANCHET, D., MORENO, M. S., UGARTE, D., *Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals*, **Physical Review Letters**, v. 82, n. 26, 5277-5280, 1999.
- [12] ZARBIN, A. J. G., *Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos*, **Tese de Doutorado**, IQ-Unicamp, 1997.
- [13] BRUST, M. WALKER, D. BETHEL, D. J. SCHIFFRIN, R. WHYMAN, *Synthesis of thiol-derivated gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 801-802, 1994.

- [14] HEATH, J. R., KNOBLER, C. M., LEFF, D. V., *Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: the influence of particle size, size distribution, and surface passivant*, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 189-197, 1997.
- [15] OLIVEIRA, M. M., *Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades*, **Tese de Doutorado**, DQ-UFPR, 2005.
- [16] OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZANCHET, D., ZARBIN, A. J. G., *Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles*, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 429-435, 2005.
- [17] TARTAJ, P., MORALES, M. P., VERDAGUER, S. V., CARREÑO, T. G., SERNA, C. J., *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.36, R182–R197, 2003.
- [18] CHEN, D. H., WU, S. H., *Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions*, **Chemistry of Materials**, v. 12, n.5, 1354-1360, 2000.
- [19] HOU, Y., KONDOH, H., OHTA, T., GAO, S., *Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles*, **Applied Surface Science**, 241, p. 218-222, 2005.
- [20] VIAU, G., TONEGUZZO, P., PIERRARD, A., ARCHER, O., FIEVET-VINCENT, F., FIEVET, F.; *Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols*, **Scripta Materialia**, v. 44, 2263-2267, 2001.

- [21] KURIHARA, L. K., CHOW, G. M., SCHOEN, P. E., *Nanocrystalline metallic powders, and films produced by the polyol method*, **Nanostructure Materials**, v. 5, n. 6, 607-613, 1995.
- [22] SILVERT, P. V., ELHSISSEN, K. T., *Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process* **Solid State Ionics**, v. 82, n. 2-3, 53-60, 1995.
- [23] DEGEN, A., MACEK, J., *Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media*, **Nanostructure Materials**, v. 12, 225-228, 1999.
- [24] KOMARNENI, S., KATSUKI, H., LI, D., BHALLA, A. S., *Microwave-polyol process for metal nanophases*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, S1305-S1312, 2004.
- [25] HEGDE, M. S., LARCHER, D., DUPONT, L., BEAUDOIN, B., TEKAIA-ELHSISSEN, K., TARASCON, J.-M., *Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders*, **Solid State Ionics**, v. 93, 33-50, 1997.
- [26] WU, S.-H., CHEN, D.-H., *Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol*, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, 282-286, 2003.
- [27] WANG, D., SHAO, M., YU, D., LI, G., QIAN, Y., *Polyol-mediated preparation of Bi₂S₃ nanorods*, **Journal of Crystal Growth**, v. 243, 331-335, 2002.

- [28] EIDEN-ASSMANN, S., MARET, G., *CeF₃ nanoparticles: synthesis and characterization*, **Materials Research Bulletin**, v. 39, 21-24, 2004.
- [29] SHEN, G., CHEN, D., TANG, K., QIAN, Y., *Characterization of ZnSe spheres via a rapid polyol process*, **Journal of Crystal Growth**, v. 257, 276-279, 2003.
- [30] VIAU, G., FIEVET-VINCENT, F., FIEVÈT, F., *Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols*, **Solid State Chemistry**, v. 84, 259-270, 1996.
- [31] SUN, S., MURRAY, C. B., WELLER, D., FOLBES, L., MOSER, A., *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*, **Science**, v. 287, 1989-1992, 2000.
- [32] VIAU, G., RAVEL, F., ACHER, O., FIEVET-VINCENT, F., FIEVÈT, F., *Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse Co₂₀Ni₈₀ particles*. **Journal Applied Physics**, v.76, n. 10, 6570-6572, 1994.
- [33] LIU, C., WU, X., KLEMMER, T., SHUKLA, N., YANG, X., WELLER, D., ROY, A. G., TANASE, M., LAUGHLIN, D., *Polyol process synthesis of monodispersed fept nanoparticles*, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 20, 6121-6123, 2004.
- [34] HARPENESS, R., GEDANKEN, A., *Microwave synthesis of core-shell gold/palladium bimetallic nanoparticles*, **Langmuir**, v. 20, n. 8, 3431-3434, 2004.

[35] ELUMALAI, P., VASAN, H. N., VERELST, M., LECANTE, P., CARLES, V., TAILHADES, P., *Synthesis and characterization of sub-micron size Co–Ni alloys using malonate as precursor*, **Materials Research Bulletin**, v. 37, n.2, 353-363, 2002.

[36] SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T., XIA, Y., *Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence*, **Nano Letters**, v. 3, n. 7, 955-960, 2003.

[37] SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B. T., HERRICKS, T., XIA, Y., *Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)*, **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, 4736-4745, 2002.

[38] MAYERS, B, XIA, Y., *Formation of tellurium nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds*, **Advanced Materials**, v. 14, n 4, 2002.

[39] FELDMANN, C., *Polyol – mediated synthesis of nanoscale functional materials*, **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 2, 101-107, 2003.

[40] FELDMANN, C., *Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application*, **Scripta Materialia**, v. 44, 2193-2196, 2001.

[41] FELDMANN, C., JUNGK, H. O., *Polyol mediated preparation of nanoscale oxide nanoparticles*, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 2, 359-362, 2001.

[42] FIEVET, F; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. *Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process*, **Materials Research Bulletin**, v. 32-33, p. 29-34, 1989.

[43] VIAU, G., FIEVET-VINCENT, F., FIEVÈT, F., *Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols*, **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.

[44] FELDMAN, C *Polyol - mediated synthesis of nanoscale functional materials*, **Solid State Science**, v. 7, p. 868-873, 2005.

[45] GARCIA-GUTIERREZ, D. I., GUTIERREZ-WING, C. E., GIOVANETTI, L., RAMALLO-LÓPEZ, J. M., REQUEJO, F. G., JOSE-YACAMAN, M., *Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles*, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 3813-3821, 2005.

[46] SUN, Y., XIA, Y., *Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles*, **Science**, v. 298, p. 2176-2179, 2002.

[47] YU, K., KIM, D. J, CHUNG, H. S., LIANG, H., *Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process*, **Materials Letters**, v. 57, p. 3992-3997, 2003.

[48] FELDMANN, C., JUNGK, H. O., *Polyol mediated preparation of nanoscale oxide nanoparticles*, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 2, 359-362, 2001.

- [49] JUNGK H., FELDMANN, C., *Polyol mediated synthesis of sub-micrometer Bi_2O_3 particles*, **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 297, 2001.
- [50] POUL, L., AMMAR, S., JOUINI, N., FIÉVET, F., VILLAIN, F., *Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics*, **Solid State Science**, v. 3, p. 31-42, 2001.
- [51] POUL, L., JOUINI, N., FIÉVET, F., *Layered hydroxide metal acetates ($M=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study*, **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 3123-3132, 2000.
- [52] TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., MATSUMOTO, K., KUBOKAWA, M., MIYAMAE, N., TSUJI, T., *Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method*, **Materials Letters**, v. 60, p. 834-838, 2006.
- [53] YING, Z., SHENGMING, J., GUANZHOU, Q., MIN, Y., *Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product*, **Materials Science and Engineering B**, v. 122, p. 222–225, 2005.
- [54] YANG, Y., DEIVARAJ, T. C., TOO, H.-P., LEE, J. Y., *Acetate stabilization of metal nanoparticles and its role in the preparation of metal nanoparticles in ethylene glycol*, **Langmuir**, V20 (10), p. 4241 – 4245, 2004.
- [55] POUL, L., AMMAR, S., JOUINI, N., FIEVET, F., *Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the sol-gel process*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 261–265, 2003.

[56] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L, O'CONNOR, C. J., *Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles*, **Chemical Review**, v. 104: 3893-3946, 2004.

[57] SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B. T., HERRICKS, T., XIA, Y., *Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)*, **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, 4736-4745, 2002.

[58] MAYERS, B, XIA, Y., *Formation of tellurium nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds*, **Advanced Materials**, v. 14, n 4, 2002.

[59] http://www.samsung.com.br/hot_site/silver_nano/. Último acesso em 06/04/2006.

[60] CHEN, D.-H., HSIEH, C.-H., *Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions*, **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 2412-2415, 2002.

[61] CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K., NARAYANASAMY, A., SATO, K., HISANO, S., *Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process*, **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J309, 2005.

[62] YOON, M., KIM, Y., KIM, Y. M., VOLKOV, V., SONG, H. J., PARK, Y. J., PARK, I.-W. *Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 104-107, 2005.

[63] KIM, S., YOO, B. K., CHUN, K., KANG, W., CHOO, J., GONG, M.-S., JOO, S.-W., *Catalytic effect of laser ablated Ni nanoparticles in the oxidative addition reaction for a coupling reagent of benzylchloride and bromoacetonitrile*, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 226, p. 231-234, 2005.

[64] NAGAVENI, K., *Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst*, **Journal of Materials Chemistry**, 12, p. 3147, 2002.

[65] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. **San Diego: Academic Press**, 1995.

[66] BERTHOLDO, R., *Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos*, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2001.

[67] IJIMA, S., *Helicoidal microtubes of graphitic carbon*, **Nature**, v. 354 (6348), p. 56-58, 1991.

[68] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., *Unusual properties and structure of carbon nanotubes*, **Annual Review of Materials Research**, Vol. 34, p. 247-278, 2004.

[69] CHIANG, I. W., BRINSON, B. E., HUANG, A. Y., WILLIS, P. A., BRONIKOWSKI, M. J., MARGRAVE, J. L., SMALLEY, R. E., HAUGE, R. H., *Purification and Characterization of*

Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process), **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8297-8301, 2001.

[70] ENDO, M., TAKEUCHE, K., IGARASHI, S., KOBORI, K., SHIRAISHI, M., KROTO, H. W., *The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 12, 1841-1848, 1993.

[71] LI, W. Z., XIE, S. S., QIAN, L. X., CHANG, B. H., ZOU, B. S., ZHOU, W. Y., ZHAO, R. A., WANG, G., *Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes*, **Science**, v. 274, n. 5293, 1701-1703, 1996.

[72] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., *One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors*, **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 541–548, 2003.

[73] SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., *Carbon nanotubes by the metallocene route*, **Chemical Physics Letters**, v. 267, p. 276-280, 1997.

[74] DUPUIS A C, *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*, **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929-961, 2005.

[75] PAN, Z. W., XIE, S. S., CHANG, B. H., SUN, L. F., ZHOU, W. Y., WANG, G., *Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition*, **Chemical Physics Letters**, v. 299, p. 97-102, 1999.

[76] LEE, C. J., PARK, J., KANG, S. Y., LEE, J. H., *Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes*, **Chemical Physics Letters**, v. 326, p. 175-180, 2000.

[77] Marion Wienecke, Mihaela-C. Bunescu, Klaus Deistung, Petra Fedtke and Erika Borchardt., *MWCNT coatings obtained by thermal CVD using ethanol decomposition*, **Carbon**, v. 44, p 718-723, 2006.

[78] SINOTT, S. B., ANDREWS, R., QIAN, D., RAO, A. M., MAO, Z., DICKEY, E. C., DERBYSHIRE, F., *Model of carbon nanotubes growth through chemical vapour deposition*, **Chemical Physical Letters**, v. 315, p. 25-30, 1999.

[79] MOSHKALYOV, S. A., MOREAU, A. L. D., GUTTIÉRREZ, H. R., COTTA, M. A., SWART, J. W., *Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst*, **Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 112, p. 147-153, 2004.

[80] SATO, S., KAWABATA, A, NIHEI, M., AWANO, Y., *Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse nickel nanoparticles obtained with a differential mobility analyzer*, **Chemical Physics Letters**, v. 382, p. 361-366, 2003.

- [81] TERRONES, M., *Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes*, **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 419-501, 2003.
- [82] BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., de HEER, W. A., *Carbon Nanotubes - the route toward applications*, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- [83] THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T.-W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- [84] CHOPRA, S., PHAN, A., GAILLARD, J., PARKER, A., RAO, A. M., *Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia*, **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 4632-4634, 2002.
- [85] GUSHIKEM, Y., *Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de Ni²⁺: uma introdução prática à teoria do campo cristalino no curso de graduação*, **Química Nova**, v. 28, p. 153-156, 2005.
- [86] POUL, L., JOUINI, N., FIÉVET, F., *Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt, and nickel): elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study*, **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2123-2132, 2000.

[87] JCPDS – ICDD – 2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 04-0850.

[88] SUN, J., JING, Y., JIA, Y., TILLARD, M., BELIN, C., *Mechanism of preparing ultrafine copper powder by polyol process*, **Materials Letters**, v. 59, p. 3933-3936, 2005.

[89] HINOTSU, T., JEYADEVAN, B., CHINNASAMY, C. N., SHINODA, K., TOHJI, K., *Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process* **Journal of Applied Physics** v. 95 (11), p. 7477-7479, 2004.

[90] JCPDS – ICDD – 2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, fichas número 04-0850 e 75-0269.

[91] SAWODNY, W., NIEDENZU, K., DAWSON, J. W., *The vibrational spectrum of ethylene glycol*, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, p. 799-806, 1967.

[92] MURRAY, C. B., KAGAN, C. R., BAWEND, M. G., *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystal and close-packed nanocrystal assemblies*, **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 545-610, 2000.

[93] JIANG, P., LI, S.-Y., XIE, S.-S., GAO, Y., SONG, L., *Machinable Long PVP-Stabilized Silver Nanowires*, **Chemistry - A European Journal**, v. 10, p. 4817 – 482, 2004.

[94] KOO, C. M., HAM, H. T., CHOI, M. H., KIM, S. O., CHUNG, I. J., *Characteristics of polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling*, **Polymer**, v. 44, p. 681-689, 2003.

[95] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* Physical Electronics, Inc. Minnesota, USA, 2000.

[96] HUANG, H. H., NI, X. P., LOY, G. L., CHEW, C. H., TAN, K. L. LOH, F. C., DENG, J. F., XU, G.Q., *Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone)*, **Langmuir**, v. 12, p. 909-912, 1996.

[97] SASTRY, M., PATIL, V., MAYYA, K. S., PARANJAPE, D. V., SINGH, P., SAINKAR, S. R., *organization of polymer-capped platinum colloidal particles at the air-water interface*, **Thin Solid Films**, v. 324, p. 239-244, 1998.

[98] JCPDS – ICDD – 2001, International center for diffraction data, Junho, 2001. Ficha número: 50-628, 24-1355 e 22-1056.

[99] KNOBEL, M., *Aplicações do Magnetismo*, **Ciência Hoje**, v. 36, p. 18-26, 2005.

[100] GUIMARÃES, A. P., *Propriedades magnéticas de sistemas granulares*, **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, p. 382-386, 2000.

[101] CHENG, G., ROMERO, D., FRASER, G. T., WALKER, A. R. H., *Magnetic-field-induced assemblies of cobalt nanoparticles*, **Langmuir**, v. 21, p. 12056-12059, 2005.

[102] JCPDS – ICDD – 2001, International center for diffraction data, Junho, 2001. Ficha número: 78-0643.

- [103] XU, C., XU, G., WANG, G., *Preparation and characterization of NiO nanorods by thermal decomposition of NiC₂O₄ precursor*, **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 779-782, 2002.
- [104] MIRONOVA-ULMANE, N., SKVORTSOVA, V., KUZMIN, A., ULMANIS, U., SILDOS, I., CAZZANELLI, E., MARIOTTO, G., *Magnetic ion exchange interactions in NiO–MgO solid solutions*, **Physics of the Solid State**, v. 47 (8), p. 1516–1522, 2005.
- [105] STRONG, K. L., ANDERSON, D. P., LAFDI, K., KUHN, J. N., *Purification process for single-wall carbon nanotubes*, **Carbon**, v. 41, p. 1477-1488, 2003.
- [106] TAN, P. H., AN, L., LIU L. Q., GUO, Z. X., CZERW, R., CARROLL, D. L., AJAYAN, P. M., ZHANG, N., GUO, H. L., *Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes*, **Physical Review B**, v. 66, p. 245410, 2002.
- [107] RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., *Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes*, **Science**, v. 275, p. 187-191, 1997.
- [108] BROWN, S. D. M., CORIO, P., MARUCCI, A., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., *Second-order resonant Raman spectra of single-walled carbon nanotubes* **Physical Review B**, v. 61, p. 7734-7742, 2002.

- [109] 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., *Origin of the 2450 cm⁻¹ Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes*, **Carbon**, v. 43, p. 1079-1054, 2005.
- [110] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, **Physical Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.
- [111] SVENINGSSON, M., MORJAN, R.-E., NERUSHEV, O. A., SATO, Y., BÄCKSTRÖM, J., CAMPBELL, E. E. B., ROHMUND, F., **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 73, p. 409-418, 2001.
- [112] KWOK, K., CHIU, W. K. S., *Growth of carbon nanotubes by open-air laser-induced chemical vapor*, **Carbon**, v. 43, p. 437-466, 2005.
- [113] SAITO, R., GRÜNEIS, A., SAMSONIDZE, G. E. 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**, v. 5, p. 157.1-157.15, 2003.
- [114] JORIO, A., PIMENTA, M. A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*, **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139.1-139.17, 2003.

[115] ZHAO, X., ANDO, Y., QUIN, L. C., KATAURA, H., MANIWA, Y., SAITO, R.,
Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes, **Applied
Physics Letters**, v. 81, p. 2550-2552, 2002.

[116] BARROS, E. B., DEMIR, N. S., SOUZA FILHO, A. G., MENDES FILHO, J., JORIO, A.,
DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., *Raman spectroscopy of graphitic foams*,
Physical Review B, V. 71, P. 165422, 2005.