



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA ABSORTÂNCIA SOLAR DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTCS) OBTIDOS POR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)

Matheus Verzani

Relatório de iniciação científica do
programa PIBIC, orientado pelo Dr. Evaldo
Corat

INPE

São José dos Campos

2021

RESUMO

A Irradiância Solar Total (IST) é a potência total da energia proveniente do Sol por unidade de área a 1 UA (Unidade Astronômica). O monitoramento da IST deve ser realizado no espaço, já que parte da energia radiante é absorvida ou refletida pelo sistema atmosférico interferindo nos resultados quando determinado na superfície terrestre. A maioria dos instrumentos utilizados no monitoramento da IST são baseados em radiômetros de substituição elétrica que utilizam uma cavidade cônica (elemento sensor) para associar os elementos óticos e eletrônicos gerando um sinal que representa a radiação solar monitorada. Uma alternativa de material utilizado como superfície absorvedora no elemento sensor são os nanotubos de carbono verticalmente alinhados, que vem se despontando nos últimos tempos por apresentarem refletâncias menores no espectro visível e infravermelho, podendo atingir cerca de 0,05% em amostras planas. Esse desenvolvimento possibilitará o uso de geometrias simplificadas no sensor minimizando as incertezas envolvidas. O presente projeto tem o objetivo estudar as alternativas de substratos, catalisadores e os parâmetros dos processos da síntese dos nanotubos de carbono pelo método de deposição Chemical Vapor Deposition (CVD, do inglês Chemical Vapor Deposition) analisando as propriedades morfológicas. Iniciou-se com uma revisão bibliográfica baseada, principalmente, nos artigos do National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, referência na síntese de nanotubos de carbono para aplicação em detectores de radiação, além de outros artigos e teses correlacionados. Como resultados dessa revisão bibliográfica foi obtido que dentre as estruturas morfológicas estudadas os nanotubos de carbono, quando verticalmente alinhados em matrizes ou “florestas” apresentaram menores refletâncias, podendo diminuir após tratamentos superficiais como o de plasma de oxigênio e plasma de CF₄. Nos experimentos foi utilizado como substrato a alumina em um crescimento através de deposição química na fase vapor assistido por plasma de micro-ondas (MWCVD, do inglês Multi walled carbono nanotubes), uma solução catalítica foi gotejada nos substratos. Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível identificar bom crescimento de nanotubos de carbono com dificuldade de homogeneização dos filmes sintetizados.

Palavras-chave: radiômetros de substituição elétrica, nanotubos de carbono, menores refletâncias.

SUMÁRIO

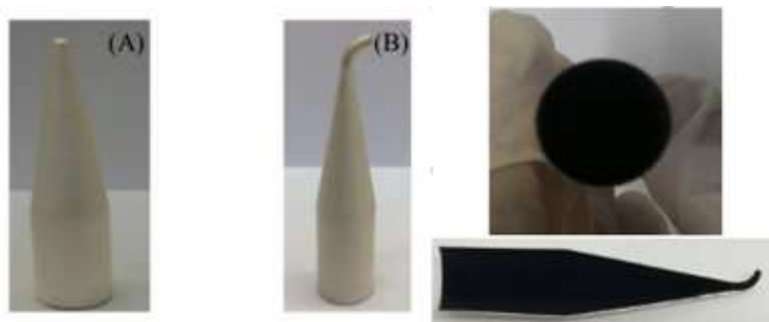
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Nanotubos de Carbono	3
2.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)	4
2.3. Absortância/Refletância dos nanotubos de carbono.....	5
3. Materiais e Métodos.....	6
4. Resultados preliminares	7
5. Seminários	11
5.1. Seminários apresentados pelo beneficiário.....	11
5.2. Seminários apresentados pelos demais integrantes do grupo de pesquisa	11
6. Conclusão.....	13
7. Referências Bibliográficas.....	14

1. INTRODUÇÃO

Entende-se como radiação solar o fluxo de energia transmitida na forma de radiação eletromagnética pelo sol. As medidas de irradiância solar são definidas como potência dessa energia proveniente do Sol por unidade de área quando a 1 UA (unidade astronômica). Essa irradiância pode ser descrita em termos de irradiância solar total (IST)(KOPP; LAWRENCE, 2005).

O monitoramento da TSI é fundamental para entender a influência solar nas mudanças climáticas terrestres. Essas medidas devem ser feitas fora do sistema atmosférico terrestre, já que a interação entre a energia irradiada pelo Sol e a atmosfera influenciam na medição. Portanto são utilizados para esse propósito radiômetros de substituição elétrica (RSE). Atualmente, o INPE está estudando novas alternativas tecnológicas para aplicar no RSE em desenvolvimento no INPE. Estes equipamentos devem conter um elemento sensor com alta absorvância para associar os elementos óticos gerando um sinal que representa a radiação monitorada. Para atender ao requisito de alta absorvância, foram desenvolvidos um sensor constituído de uma cavidade de prata internamente revestido com o material absorvedor feito de filmes de Ni-P enegrecido (CARLESSO, FRANCIELE *et al.*, 2021). Mostrado nas imagens abaixo na Figura 1.

Figura 1 – Cavidade de prata revestida internamente com Ni-P.

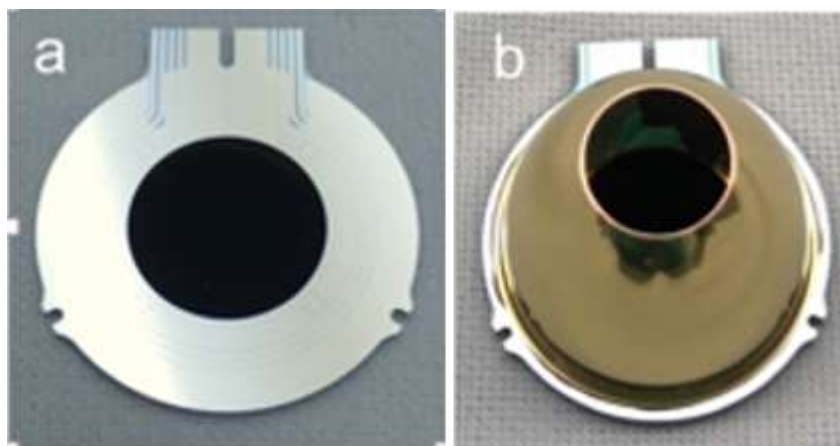


Fonte: CARLESSO *et al.*, 2021

Uma alternativa ao material absorvedor utilizado são os nanotubos de carbono que já mostraram em diversas pesquisas uma alta absorvância solar enquanto utilizados como filmes ou matrizes verticalmente alinhadas (VANTA, do inglês

vertically aligned nanotubes arrays) (LEHMAN *et al.*, 2018). Tal característica pode permitir a mudança na geometria cônica do sensor constituinte do radiômetro para um sensor plano como o presente em artigos encontrados da universidade de Boulder colorado, essa mudança de geometria pode minimizar as incertezas envolvidas incluído na caracterização ótica do sensor (HARBER *et al.*, 2019). O sensor plano mostrado na Figura 2 é parte do instrumento CTIM (*Compact Total Irradiance Monitor*), o qual utiliza VANTA como material absorvedor.

Figura 2 –Sensor plano do radiômetro CTIM.



Fonte: HARBER *et al.*, 2019

Tendo isso em vista, o objetivo do seguinte projeto foi o estudo da síntese de nanotubos de carbono por CVD, com grande foco nos parâmetros tais quais substratos, catalisadores e precursores envolvidos no processo e a maneira com que eles impactam na absorvância dos filmes sintetizados.

Levando em consideração o respeito ao afastamento social provocado pela pandemia de COVID-19, que impossibilitou grande parte das realizações práticas em laboratório, foram utilizados como solução seminários síncronos do grupo de pesquisa relacionado ao tema. Quando possível foram obtidos resultados preliminares laboratoriais que serão descritos no presente relatório.

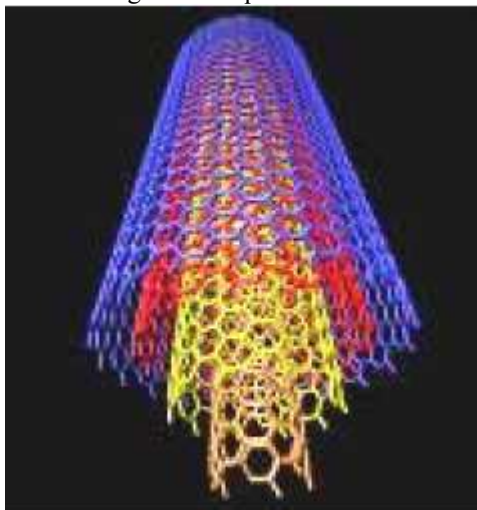
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotubos de Carbono

O elemento carbono pode assumir uma extensa variedade de formas alotrópicas devido às três hibridizações que ele tem a possibilidade de configurar (sp^1 , sp^2 e sp^3). Esses alótropos englobam materiais situados desde diamantes até as estruturas grafíticas que são o foco deste projeto. Os nanotubos de carbono são um exemplo dessas estruturas grafíticas, tanto que podem ser representados como folhas de grafite enroladas em formato cilíndrico.

Esses alótropos podem ser classificados como nanotubos monocamada (SWCNT) ou nanotubos multicamada (MWCNT), sendo o primeiro representado por uma única folha de grafite enrolada em formato cilíndrico e o segundo diversas folhas enroladas sobrepostas (Figura 3). As folhas de grafite citadas são denominadas grafeno e são constituídas de uma rede hexagonal de carbonos com ligações tanto simples quanto duplas (ANTUNES, 2007).

Figura 3- Esquema de MWCNT



Fonte:

No INPE o método de síntese dos nanotubos de carbono é feito principalmente pela deposição química na fase vapor (CVD).

2.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

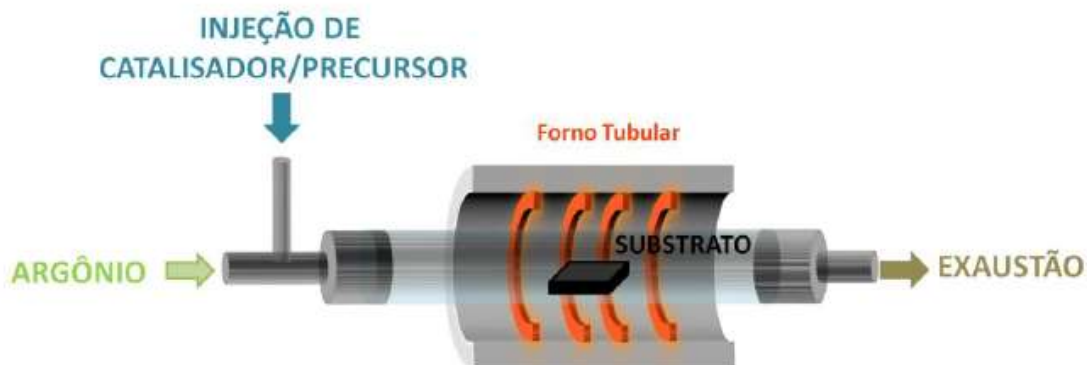
O método consiste na produção de nanotubos a partir da decomposição dos precursores voláteis como hidrocarbontetos sob um tratamento térmico controlado. Essa fonte de carbono é ativada ao entrar em com partículas catalisadoras manométricas, depositadas em substratos que podem servir como molde para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono. O método se destaca pelo crescimento em grande escala e bom controle dos parâmetros quanto comparados a outros métodos possíveis de síntese de NTC (nanotubos de carbono) como os de ablação por laser e descarga por arco. Os principais parâmetros a serem controlados são o tipo do gás precursor, o tipo e tamanho das partículas catalisadoras, a temperatura do processo, entre outros (RAMOS, 2011; SILVA, 2019).

Em relação a microestrutura dos filmes sintetizados, existem duas possibilidades quando crescidos por meio do CVD que são um crescimento aleatório na distribuição dos filmes ou um crescimento verticalmente alinhado, o que depende exclusivamente do grau de alinhamento dos nanotubos (PINHEIRO, 2020). Sendo essa morfologia favorecida principalmente pelo método de CVD assistido por plasma de micro-ondas que é uma das duas variações (ao lado do CVD térmico) mais utilizados pelo grupo dessa pesquisa.

Iniciando pelo CVD térmico que é o método mais popular na produção de nanotubos atualmente, é feita a decomposição térmica dos hidrocarbonetos em altas temperaturas na presença de partículas metálicas catalisadoras fazendo com que sua parte decomposta seja depositada sobre o substrato.

Esse método um reator tubular (Figura 4) para vaporização tanto do precursor quanto do catalisador em algumas ocasiões, após a formação das nanoestruturas sobre as partículas catalisadoras as amostras são resfriadas e recolhidas (SILVA, 2019).

Figura 4 – Reator de CVD Térmico



Fonte: Amanda Araújo Silva, 2019

A segunda variação do método consiste na utilização de um campo elétrico para dissociação das partículas do hidrocarboneto gasoso, onde pode ocorrer a ionização formando um plasma constituído de íons, elétrons e átomos que não foram ionizados. O hidrocarboneto dissociado é depositado sobre as partículas catalisadoras (ANTUNES, 2007; SILVA, 2019)

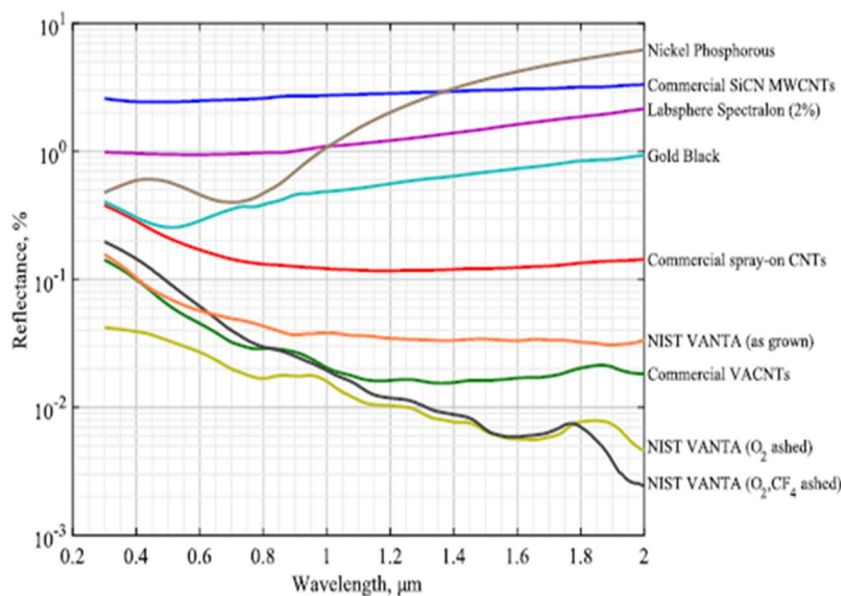
2.3. Absortância/Refletância dos nanotubos de carbono

Quando a radiação eletromagnética interage com algum tipo de superfície, um conjunto de propriedades do feixe podem ser alteradas, como a intensidade, direção, polarização e fase. A energia que atinge uma superfície pode ser refletida, absorvida ou transmitida, de forma que a somatória dessas frações totalize uma unidade.

A radiação refletida depende da interação entre o feixe incidente e a superfície sendo os principais fatores as características da radiação, o ângulo de incidência e as características da matéria (superfície). Isso implica no espalhamento da radiação que é dependente da relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética e da rugosidade da superfície (CARLESSO, F. *et al.*, 2020)

Seguindo esse raciocínio foi visto que algumas características morfológicas como a densidade dos filmes de nanotubos de carbono, a altura dos nanotubos e o grau de alinhamento impactam em baixas medidas de refletância desse material. Como mostrado em Lehman *et al.*, (2018) a comparação das medidas de refletância entre VANTAs e outros tipos de estruturas na mesma faixa de comprimento de onda, como sugere a Figura 5.

Figura 5 – Comparação da refletância em função do comprimento de onda para vários materiais absorvedores.

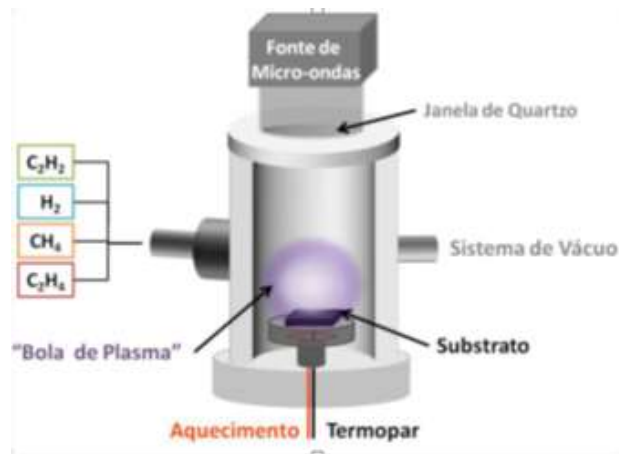


Fonte: LEHMAN ET AL,2018

3. Materiais e Métodos

O substrato utilizado foram peças cerâmicas, a alumina (Al₂O₃). Como primeira etapa os substratos foram cortados (25 mm x 25 mm) para adequar ao tamanho do forno. O processo constituiu na utilização de um cortador (Ponta Videia) para fazer alguns riscos retos e depois aplicado uma pressão nesse risco (com um disco de corte) até que rompesse. Posteriormente os substratos foram lavados em água corrente seguido por limpeza em acetona assistido por banho em ultrassom durante 15 min. Como catalisador o substrato foi impregnado com uma solução de Fe(NO₃)₃ + Co(NO₃)₂ em etanol. Os nanotubos foram obtidos por deposição química na fase vapor assistido por plasma de micro-ondas (MWCVD). Na Figura 6 é apresentado o reator utilizado.

Figura 6 – Reator MWCVD



Fonte: Amanda Araújo Silva, 2019

O estudo morfológico das amostras foi realizado utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) instalada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE).

4. Resultados preliminares

Nos experimentos realizados foram crescidas NTC utilizando o método de deposição química na fase vapor assistido por plasma de micro-ondas (MWCVD), como catalisador foi gotejado no substrato a solução a base de nitrato de Ferro (III) e Cloreto de Cobalto (II) em etanol. Os substratos cortados e limpos estão apresentados na Figura 7. A escolha da alumina como substrato se baseou na experiência do grupo de pesquisa, pois demonstrou bom crescimento e tinha alta disponibilidade no laboratório. Dessa forma, mostrou-se adequada como objeto de estudo dos parâmetros da síntese mesmo que não seja o substrato final desejado impulsionado pela disponibilidade de material para a realização dos treinamentos pertinentes e testes preliminares

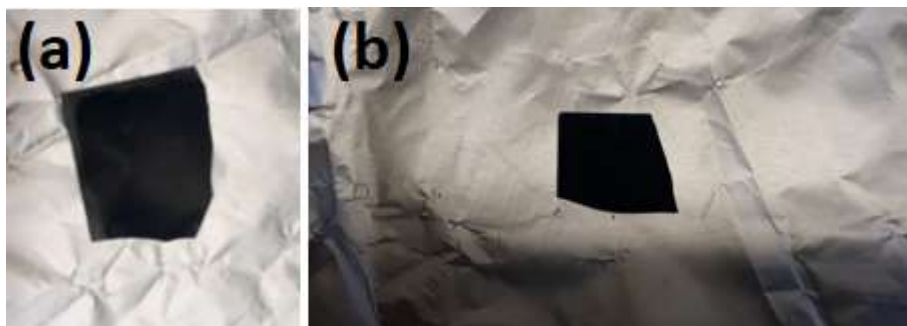
Figura 7 – Substrato de alumina.



Fonte: imagem autoral do grupo da pesquisa

Após geradas algumas amostras exemplificadas na Figura 8, foi possível observar uma diferença na tonalidade, sendo visível o tom mais claro da amostra à esquerda. Fato que foi explicado pela diferença na homogeneidade dos filmes sintetizados. Sendo o filme sintetizado na figura 8a menos homogêneo que o filme de nanotubos de carbono na 8b.

Figura 8 . –Amostras de NTC.(a) amostra com coloração mais clara com o filme menos homogêneo (b) amostra com filme homogêneo e tonalidade mais escura



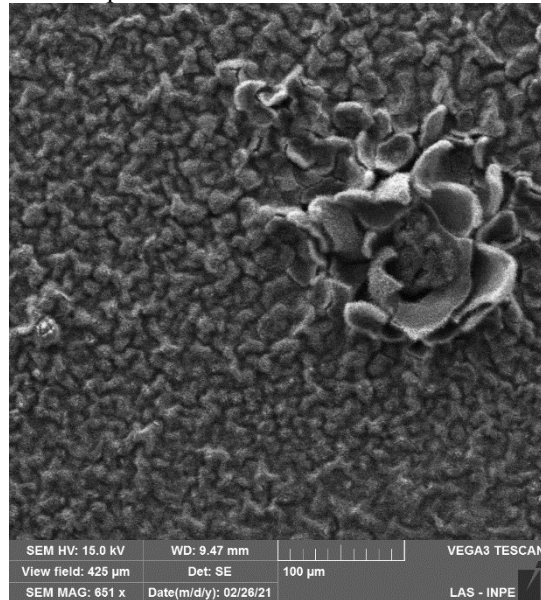
Fonte: imagem autoral do grupo da pesquisa

A diferença citada foi comprovada pela imagens feitas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 9 a Figura 11, que mostrou a formação de algumas camadas de carbono amorfo sobre os filmes de nanotubo de carbono. Esse resultado foi devido a dificuldade de controle da espessura das partículas catalisadoras, sendo futuramente possível uma melhoria dessas amostras ao obter um maior controle sobre esse parâmetro. Porém ainda é possível observar que houve um bom crescimento de nanotubos de carbono apontado pela rugosidade nas imagens.

Adicionar legenda nas 3 Figuras 9, 10 e 11

Fiugra 9 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de NTC crescidas em Alumina

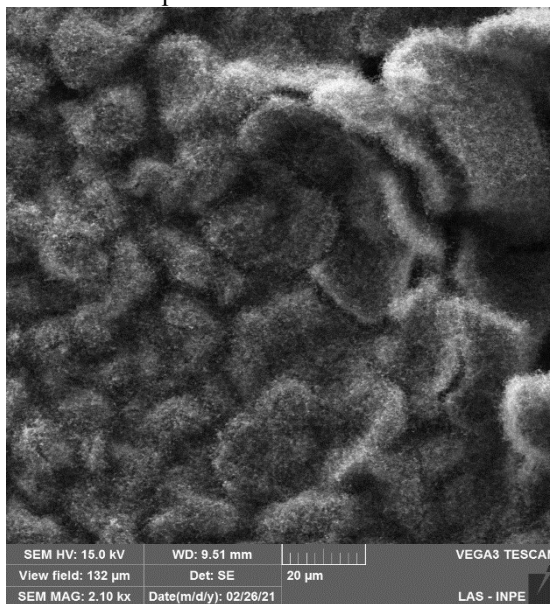
Microscopia eletrônica de varredura 650 x



Fonte: Imagem autoral

Fiugra 10 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de NTC crescidas em Alumina

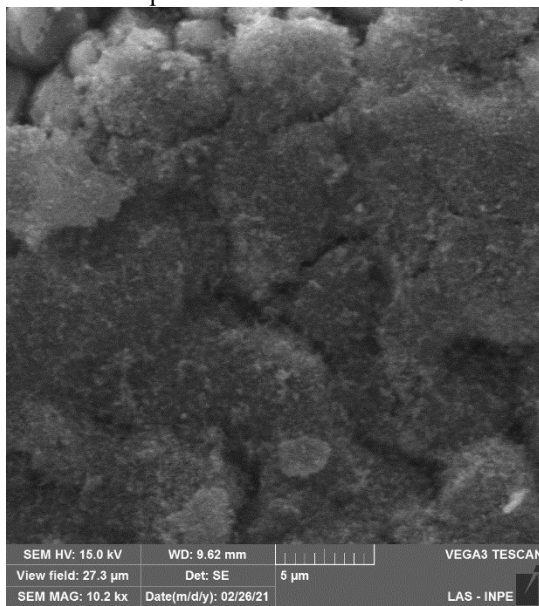
Microscopia eletrônica de varredura 2 kx



Fonte: Imagem autoral

Fiugra 11– Microscopia eletrônica de varredura das amostras de NTC crescidas em Alumina

Microscopia eletrônica de varredura 10 kx



Fonte: Imagem autoral

5. Seminários

5.1. Seminários apresentados pelo beneficiário

No dia 21 de janeiro de 2021 foi apresentado ao grupo do projeto um seminário que levou o título de revestimentos negro a partir de filmes de nanotubos de carbono. No qual foram especificados novamente ao grupo os nanotubos de carbono, porém com o foco na aplicação de absorção de radiação solar para compostos sensores em radiômetros de substituição elétrica.

Na apresentação em questão foram levantados pontos referentes a síntese através de CVD, tanto o térmico quanto a variação assistida por plasma de micro-ondas, com a possibilidade de pós-tratamentos superficiais, que sugeriam mudanças na morfologia dos filmes de nanotubo de carbono que impactariam na diminuição da refletância medida. Essa sugestão foi derivada do artigo Yung *et al.*, (2018)[9] que sugeriu um tratamento de plasma de CF_4 para mudança na molhabilidade dos nanotubos e interferiu de forma a diminuir a refletância medida. No INPE já haviam estudos referentes a essa mudança de molhabilidade (RAMOS, 2011) [5] o que leva a sugerir que também possam existir tratamentos posteriores a síntese dos filmes do grupo de pesquisa deste trabalho.

Também foi explicitada, na apresentação, a necessidade das medidas posteriores de refletância das amostras sintetizadas e o estudo da forma como isso ocorreria, principalmente através de espectrofotometria. A parte complementar a essas citadas já foram desenvolvidas ao longo deste relatório.

5.2. Seminários apresentados pelos demais integrantes do grupo de pesquisa

Além da apresentação do beneficiário, foi apresentado também outros seminários referentes a temas do projeto como um todo. Eles serão listados abaixo com seus respectivos seminaristas:

- 25/09 - Adriani Barbosa - Análise de incertezas na determinação dos parâmetros de Stokes.
- 08/10 - Ivan de Oliveira - Registro holográfico em cristais fotorrefrativos;
- 22/10 - Evaldo Corat - Nanotubos de carbono (NTCs);

- 23/10 - John Lehman (National Institute of Standards and Technology) - A nova geração de radiômetros utilizando nanotubos;
- 29/10 - Franciele Carlesso - Medidas de refletância de materiais absorvedores (NTCs e Black Ni-P);
- 12/11 - Ana Maria do Espírito Santo - Crescimento de cristais a partir da fusão especialmente sobre a técnica de Micro-Pulling-Down;
- 19/11 - Erica Antunes - Nanotubos de carbono e os resultados encontrados;
- 3/12 - Guilherme Noronha - Niobato de lítio;
- 17/12 - Luma Trindade - Propriedades fotorrefrativas do Niobato de lítio;
- 21/01 - Matheus Verzani - Nanotubos de carbono como materiais absorvedores;
- 04/02 - Evaldo Corat - Física moderna;
- 05/02 - Felipe Tavares - Filtros holográficos.

6. Conclusão

Foi concluído que apesar do impacto negativo da pandemia de COVID-19 e da falta de conteúdo presencial em laboratório, foram obtidos resultados satisfatórios em relação a estudo bibliográfico e compreensão do tema, no que diz respeito não só a essa pesquisa, mas como as outras pesquisas relevantes ao grupo, através das apresentações dos seminários.

E apesar das dificuldades de acesso presencial, foram possíveis treinamentos de utilização do reatores de crescimento por CVD e utilização do Microscópio eletrônico de varredura, além da obtenção dos resultados preliminares que demonstraram um bom crescimento de nanotubos de carbono no substrato de alumina, e apesar de não serem todas homogêneas foi compreendido que é possível que o resultado melhore otimizando o processo de controle de espessura das partículas catalisadoras gotejadas sob o substrato.

Ainda é importante citar que este projeto terá continuidade, visando futuramente uma medição da refletância, tanto das amostras de alumina apresentadas quanto de novas amostras sintetizadas futuramente. Além de estudar novos parâmetros e métodos de síntese.

7. Referências Bibliográficas

ANTUNES, E. F. *Estudo de Nanotubos de Carbono como Fonte de Elétron na Geração de Plasma*. 2007. 193 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais –, 2007.

CARLESSO, F. *et al.* Physical and Optical Properties of Ultra-black Nickel-Phosphorus for a Total Solar Irradiance Measurement. *Astrophysical Journal, Supplement Series*, v. 248, n. 1, 2020.

CARLESSO, FRANCIELE *et al.* Design, Implementation and Characterization of Cavity for Absolute Radiometer. *Frontiers in Physics*, v. 9, p. 52, 2021. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2021.598490>>.

HARBER, D. M. *et al.* Compact total irradiance monitor flight demonstration. n. August, p. 12, 2019.

KOPP, G.; LAWRENCE, G. The Total Irradiance Monitor (TIM): Instrument design. *The Solar Radiation and Climate Experiment (SORCE): Mission Description and Early Results*, p. 91–109, 2005.

LEHMAN, J. *et al.* Carbon nanotube-based black coatings. *Applied Physics Reviews*, v. 5, n. 1, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5009190>>.

PINHEIRO, R. A. *SUPER-HIDROFÓBICAS PARA COLETORES DE ÁGUA DA ATMOSFERA A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO VACNT*. 2020. 109 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2020.

RAMOS, S. C. *Controle da Molhabilidade de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados*. 2011. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE, 2011.

SILVA, A. *Estudo da otimização da área eletroquímica ativa dos nanocompositos CNT-GO e sua aplicação como supercapacitores e em deionização capacitiva*. 2019. 188 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2019.

YUNG, C. S. *et al.* Plasma modification of vertically aligned carbon nanotubes: Superhydrophobic surfaces with ultra-low reflectance. *Carbon*, v. 127, p. 195–201, 2018.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317310953>>.