

Mecanismo de Crescimento de Nanofibras de Carbono sobre Ni/C

Ricardo Vieira[†], Cuong Pham-Huu, Julien Amadou, Marc J. Ledoux

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 du CNRS, ECPM, Université Louis Pasteur, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

Part of the ELCASS (European Laboratory of Catalysis and Surface Science)

Resumo-Abstract

Nanofibras de carbono (NFC) com um diâmetro uniforme de 30 nm e rendimento aproximado 50 g/g de Ni/h foram geradas por decomposição catalítica do C_2H_6 em presença de H_2 sobre níquel (1 % em peso) suportado em microfibras de carbono, constituindo assim uma forma macroscópica final. Os compósitos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) a fim de verificar a relação entre as partículas de níquel e as NFC geradas. Aparentemente o crescimento das NFC segue diferentes mecanismos: o mecanismo de crescimento de base (*base growth*) que envolve especialmente as grandes partículas de níquel, o mecanismo de crescimento de topo (*tip growth*) que envolve as partículas menores de níquel e o mecanismo de crescimento do tipo polvo excepcionalmente, o mais freqüente e envolve todas as partículas. Em todos os casos, o rearranjo das partículas de níquel da forma globular para uma estrutura mais facetada figura como o fator que mais contribui para o alto rendimento na obtenção das NFC.

Carbon nanofibers (CNFs) with an uniform diameter of ca. 30 nm and yield approaching 50 g/g of Ni/h have been grown by the catalytic decomposition of $C_2H_6:H_2$ mixture over nickel (1 wt. %) supported on graphite microfibrils which constitutes the macroscopic shape of the final composite. The composites were characterized by Scanning Electron Microscopy and by Transmission Electron Microscopy in order to get more insight about the relationship between the starting nickel catalyst particles and the as-grown CNFs. Apparently the CNFs growth proceeds from different mechanisms: base growth mechanism involving especially the large nickel particles, tip growth mechanism involving exceptionally the smaller nickel particles and tip/octopus-growth mechanism, the most frequent involving all particles. In all cases, the rearrange of the nickel particles from a globular to a more faceted structure seems to be responsible for a high carbon nanofibers yield.

Introdução

Durante a última década, vários grupos estudaram o mecanismo de crescimento de NFC e este assunto ainda continua sendo objeto de debates. De Jong e Geus (1) recentemente revisaram o fenômeno de crescimento de estruturas de carbono. Em geral, os metais mais utilizados pelo método catalítico de síntese de NFC por vapor deposição são o ferro, o cobalto e o níquel. Estes metais podem dissolver átomos de carbono e/ou formar carbetos do metal (meta-estável). Os gases freqüentemente empregados na síntese são o metano, o etano, o acetileno

ou o monóxido de carbono. As temperaturas de reação variam de 400 °C a 900 °C. Assim, são produzidas NFC com diâmetros oscilando entre 10 e 100 nm e de alguns milímetros de comprimento, dependendo do tempo de duração e do procedimento de síntese. Baker e Harris (2) explicaram a formação de NFC a partir da decomposição catalítica de hidrocarbonetos ou do CO sobre a metade de uma partícula metálica, segundo tal mecanismo, o carbono se difunde pela superfície e se precipita na metade oposta da partícula. As partículas metálicas fortemente ancoradas no suporte seguem o mecanismo *base growth* gerando a nanofibra na parte superior da

[†] Laboratório de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rod. Presidente Dutra Km 40, 12630-000 Cachoeira Paulista - SP.
Endereço eletrônico: rvieira@lcp.inpe.br

partícula enquanto esta continua fixada ao suporte. As partículas com fraca ancoragem deixam o suporte e deslocam-se no topo da nanofibra obedecendo ao mecanismo *tip growth*. Os autores propõem que o tamanho das partículas metálicas controlam os diâmetros dos filamentos formados.

Mais tarde Alstrup (3) sugere que os planos Ni (110) e Ni (100) são mais eficazes na dissociação dos hidrocarbonetos e que as nanofibras germinam sobre os planos Ni (111).

Hoogenraad (4) propõe um modelo de crescimento de NFC considerando que o carbono adsorvido forma uma fase meta estável de carbeto do metal em torno da partícula, a qual se decompõe formando uma placa de grafite. Então a partícula descola-se do suporte por ação da placa de grafite, o metal é re-exposto, forma-se novamente a fase meta estável e conseqüentemente, outra placa de grafite. O empilhamento destas placas dará origem a uma NFC. Porém este modelo explica somente o crescimento do tipo *tip growth*, onde a nanofibra arranca a partícula metálica do suporte engendrando atrás dela um empilhamento de placas de grafite.

Diversos autores (5-9) admitem os mecanismos do tipo *tip growth* e *base growth* para explicar o crescimento dos nanofilamentos de carbono preparados pelo método de vapor deposição.

O objetivo deste trabalho é propor um mecanismo de crescimento de nanofibras de carbono, *base growth* e/ou *tip growth* dependendo do tamanho da partícula do catalisador, conduzindo finalmente a um crescimento na forma de polvo (*octopus growth*) a partir de uma única partícula de níquel.

Experimental

Um disco de feltro de grafite (Carbone Lorraine Co.) com 30 mm de diâmetro e 5 mm de altura composto de microfibras de carbono com 15 μm de espessura, apresentando uma superfície específica inferior a $1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, foi impregnado com 1 % em peso de níquel. Este material foi secado a 110 °C durante 12 h, calcinado a 350 °C durante 2 h e em seguida reduzido a 400 °C durante 2 h sob hidrogênio (10-12)

As NFC foram sintetizadas em um reator de quartzo tubular (diâmetro de 30 mm por 600 mm de comprimento) a 680 °C, em pressão atmosférica, na presença de uma mistura reacional composta de etano e hidrogênio, com fluxo de 20 e 100 $\text{ml}.\text{min}^{-1}$, respectivamente. As condições reacionais foram determinadas por um planejamento experimental de otimização focado no rendimento (em torno 100 %) e na superfície específica (superior a $85\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

O compósito final foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (Jeol 6700F) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Topcon 002B). As medidas de superfície específica foram efetuadas em uma unidade BET (Coulter AS 3100) por volumetria de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Ni suportado em feltro de grafite

A figura 1 mostra grandes partículas de níquel agregadas em determinadas regiões da microfibra de grafite, indicando que o metal encontra-se pouco disperso. A baixa dispersão das partículas de níquel foi atribuída à fraca interação entre o metal e os planos basais com caráter hidrofóbico do suporte.

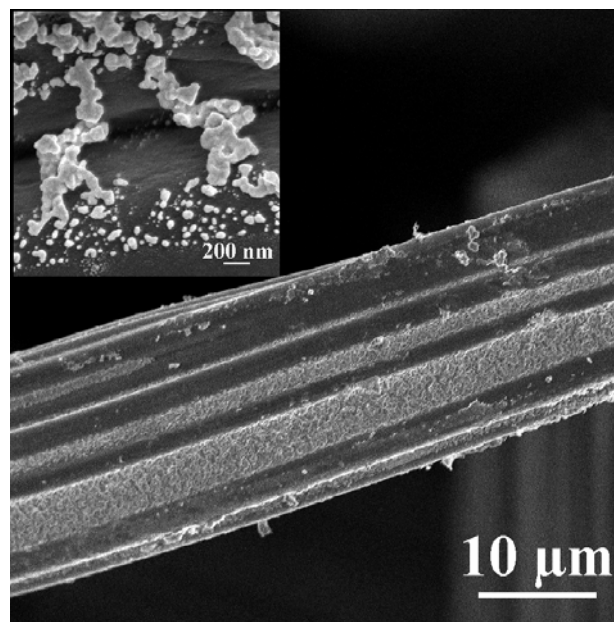


Figura 1. Imagens obtidas por MEV do níquel suportado sobre microfibra de carbono após redução a 400 °C durante 2 h sob hidrogênio.

Caracterização do compósito a base de NFC

O rendimento em NFC após 2 h de síntese foi de aproximadamente 100 % em peso, ou seja, 50 g de NFC/g de Ni/h, levando em consideração a carga inicial de 1 % em peso de Ni. Um rendimento mais elevado poderia ser obtido com aumento da duração da síntese. Porém, o aumento do rendimento diminui a ancoragem das nanofibras na estrutura do suporte, ocasionando desta forma perdas quando o material é submetido a um pós-tratamento por ultra-som.

A presença de H_2 na mistura reacional influencia na obtenção de NFC mais finas e regulares, com menos defeitos na estrutura. Resultados similares foram relatados por Vander Wal e Hall (13) utilizando C_6H_6 e C_2H_2 na presença ou ausência de hidrogênio para a preparação de nanotubos de carbono (NTC) sobre uma tela metálica. Park e Keane (14) observaram que os defeitos na estrutura das NFC reduziram com o aumento da concentração de hidrogênio na mistura reacional. O H_2 evita também a formação de carbono na superfície do metal o que provoca a desativação do catalisador. Todavia, a concentração de H_2 na mistura reacional deve

ser otimizada a fim de evitar a remoção de carbono da superfície das NFC e a conseqüente formação de CH_4 .

Ting e Liu (15) sugeriram que durante a síntese o Ni era transformado superficialmente em NiC apresentando uma estrutura de fase FCC permitindo o crescimento subsequente de nanofibras nos planos Ni (111), conduzindo assim a uma estrutura semelhante a um polvo. Os autores concluíram que os planos cristalográficos do níquel deviam sofrer rearranjo durante o crescimento das NFC.

A Figura 2 apresenta a morfologia do compósito a base de NFC após a síntese a 680°C . As NFC preparadas segundo esta metodologia apresentaram diâmetros extremamente homogêneos (em média 30 nm) apesar da baixa dispersão inicial do catalisador níquel. Estes resultados são diferentes daqueles descritos na literatura onde o diâmetro da NFC é diretamente ligado ao tamanho da partícula do catalisador (16, 17).

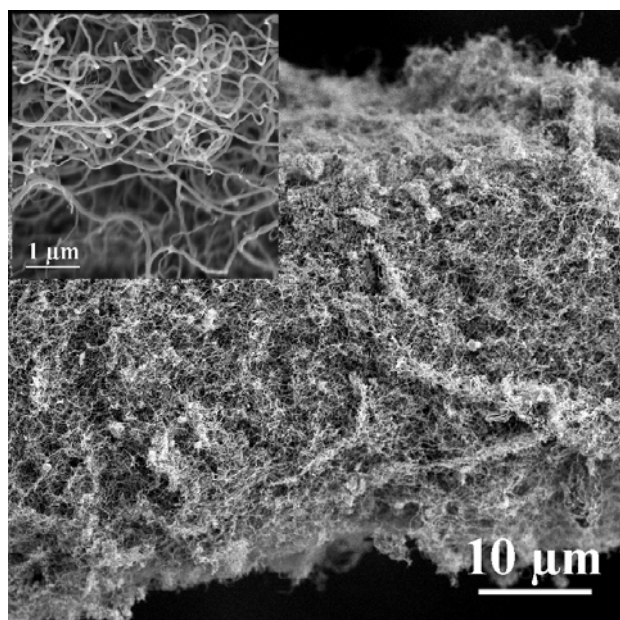


Figura 2. Imagens obtidas por MEV de uma microfibrã de carbono completamente coberta por um denso emaranhado de NFC.

As imagens obtidas por MET, apresentadas na Figura 3, confirmam a homogeneidade nos diâmetros das NFC sintetizadas. A imagem de alta resolução mostra o empilhamento das placas de grafite resultando em uma NFC com estrutura do tipo *fishbone* e distâncias de inter planar de aproximadamente 0,34 nm. É importante notar a ausência de carbono amorfo, o que indica uma alta seletividade do método de síntese de NFC. Este fato foi atribuído à baixa temperatura de síntese a qual inibe significativamente a pirólise espontânea do hidrocarboneto.

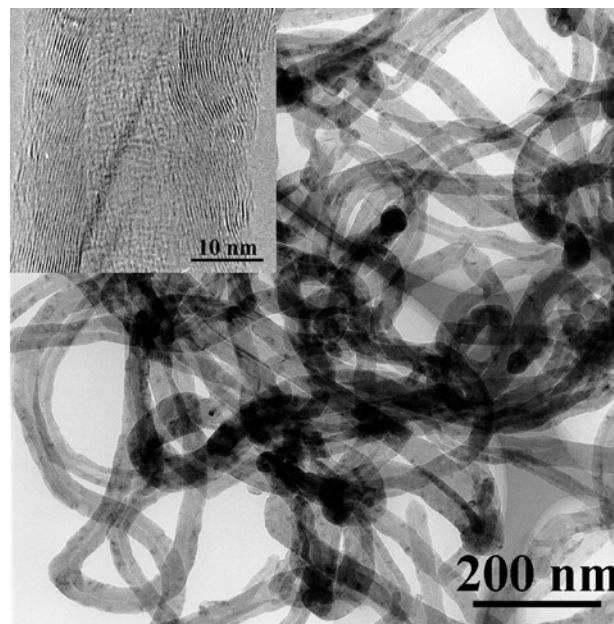


Figura 3. Imagens obtidas por MET de NFC sintetizadas pelo método de vapor deposição.

Mecanismo de crescimento tipo polvo

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o diâmetro final das NFC não depende do tamanho inicial da partícula do catalisador. De acordo com a figura 4, as NFC precipitam em diversas faces da partícula de níquel exibindo assim um mecanismo de crescimento do tipo polvo *base growth*.

Ermakova et al. (18) observaram um semelhante comportamento no crescimento de NTC sobre um catalisador a base de ferro.

Um outro mecanismo pode ser sugerido para o crescimento das NFC, no qual pequenas partículas de níquel são arrancadas da superfície do suporte ou mesmo de uma grande partícula do metal (Figura 5). Esta partícula continua a se rearranjar cristalograficamente conduzindo a um outro mecanismo de crescimento do tipo polvo *tip growth*. No início do crescimento as pequenas partículas de níquel são suspensas por diversas NFC que crescem em diferentes direções. Este fenômeno explica a total cobertura da superfície das microfibras de carbono precursoras, mesmo não havendo uma boa dispersão do catalisador na superfície do suporte.

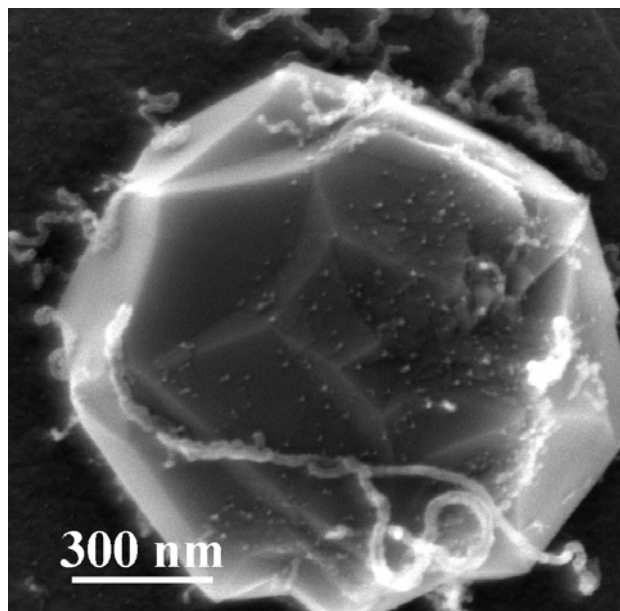


Figura 4. Imagem obtida por MEV de uma grande partícula de Ni gerando pequenas NFC após 10 minutos de síntese.

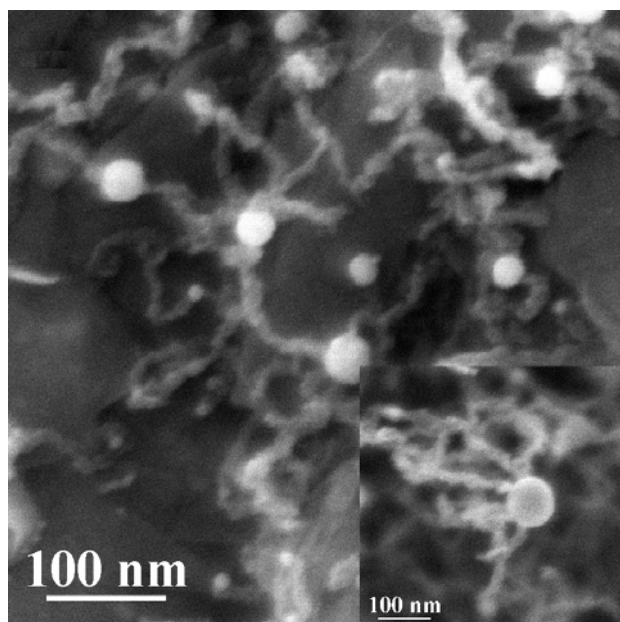


Figura 5. Imagens obtidas em MEV durante os primeiros minutos de crescimento das NFC, ou seja, 2 minutos de reação.

As diferentes etapas do mecanismo de crescimento tipo polvo (*octopus growth*) das NFC foram ilustradas na figura 6: (i) na etapa inicial da germinação, a superfície da partícula de níquel é saturada pelo carbono conduzindo à formação de uma zona estreita rica em carbono e níquel; (ii) o carbono dissolvido precipita nos planos mais favoráveis ao crescimento da NFC; (iii) pequenas partículas do metal podem arrancadas da

partícula maior por capilaridade e conduzidas ao topo pelo interior do nanofilamento de carbono; (iv) quando a partícula de níquel é re-exposta ela se rearranja; (v) o carbono continua a se dissolver na superfície do níquel e encontra novos planos que favorecem a precipitação de NFC iniciando assim uma nova germinação na mesma partícula. Assim as NFC crescem em todas as direções podendo até se ancorar no suporte. De acordo com Emmenegger et al. (19) a fragmentação da partícula do catalisador continua acontecendo durante a síntese. Esta fragmentação conduz à formação de novos centros ativos menores, devido à formação de um carbeto metálico meta estável. Em seguida o carbeto se decompõe resultando em carbono e partículas do metal.

As pequenas partículas de níquel (<50 nm) depositadas diretamente sobre o suporte podem produzir nanofibras de carbono segundo os mecanismos *tip growth* ou *base growth*, dependendo da força que esta está ancorada ao suporte.

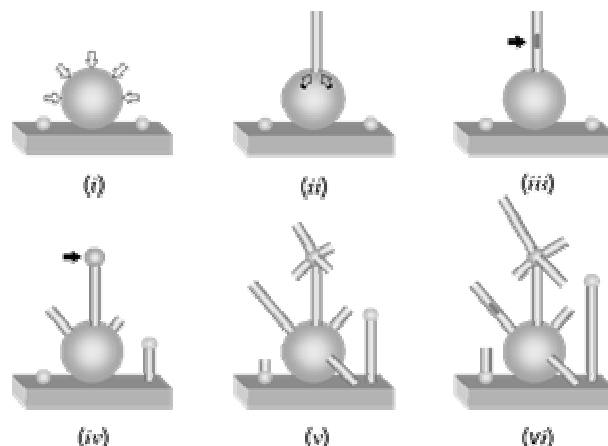


Figura 6. Esquema do mecanismo tipo polvo de germinação de NFC sobre partículas de Ni.

Conclusões

O feltro de grafite impregnado com níquel revelou-se um bom catalisador para a preparação de NFC a baixa temperatura apresentando alto rendimento. A baixa dispersão do metal parece não influenciar no rendimento da reação. As caracterizações por MEV e por MET evidenciaram que o diâmetro das NFC é independente do tamanho de partícula inicial de níquel e que vários nanofilamentos podem germinar simultaneamente de uma mesma partícula. Aparentemente, as NFC crescem obedecendo a um mecanismo do tipo polvo seja a partir de uma grande partícula de níquel ou de uma partícula fragmentada capaz de se rearranjar e formar diversos planos propícios à germinação das NFC. Uma parte da nanofibra formada penetra no suporte macroscópico engendrando uma elevada estabilidade mecânica ao

compósito final, convalidando assim sua aplicação como suporte catalítico.

Referências Bibliográficas

1. K. P. De Jong; J. W. Geus *Catal. Rev.-Sci Eng.* **2000**, 42, 481.
2. R. T. K. Baker; P. S. Harris, *Formation of Filamentous Carbon in Chemistry and Physics of Carbon 14*, Marcel Dekker, New York, 1978.
3. I. Alstrup *J. Catal.* **1988**, 109, 241.
4. M. S. Hoogenraad, Tese de doutorado, Utrecht University, 1995.
5. A. Huczko *Appl. Phys. A* **2002**, 74, 617.
6. R. T. K. Baker *Carbon* **1989**, 27, 315.
7. D. C. Li; L. Dai; S. Huang; A. W. H. Mau; Z. L. Wang *Chem. Phys Lett.* **2000**, 316, 349.
8. S. B. Sinnott; R. Andrews; D. Qiam; A. M. Rao; Z. Mão; E. C. Dickey; F. Derbyshire *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 25.
9. C. J. Lee; J. Park *Carbon* **2001**, 39, 1891.
10. C. Pham-Huu; R. Vieira; L. Charbonnière; R. Ziessel; M. J. Ledoux; *French Patent* 01-15178, 2001.
11. R. Vieira; C. Pham-Huu; N. Keller; M. J. Ledoux *Chem. Commun.* **2002**, 954.
12. R. Vieira; M. J. Ledoux; C. Pham-Huu *Appl. Catal. A* **2004**, 274, 1.
13. R. L. Vander Wal; L. J. Hall *Carbon* **2003**, 41, 659.
14. C. Park; M. A. Keane *J. Catal.* **2003**, 221, 386.
15. J. M. Ting; R. M. Liu *Carbon* **2003**, 41, 601.
16. J. F. Colomer; C. Stephan; S. Lefrant; G. van Tendeloo; I. Willems; Z. Konya; A. Fonseca; Ch. Laurent; J. B. Nagy *Chem Phys Lett.* **2000**, 317, 83.
17. M. L. Toebe; J. H. Bitter; A. J. van Dillen; K. P. De Jong *Catal. Today* **2002**, 76, 33.
18. M. A. Ermakova; D. Yu. Ermakov; A. L. Chuvilin; G. G. Kuvshinov *J. Catal.* **2001**, 201, 183.
19. C. Emmenegger; J. M. Bonard; P. Mauron; P. Sudan; A. Lepora; B. Grobety; A. Züttel; L. Schlapbach *Carbon* **2003**, 41, 539.