



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0618737-4 B1



(22) Data do Depósito: 15/06/2006

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: NANOTUBO DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MÉTODO PARA PRODUZIR UM OU MAIS NANOTUBOS DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MATERIAL FUNCIONAL, PELÍCULA ESPESSA OU FINA, UMA LINHA, UM FIO OU UMA ESTRUTURA EM CAMADAS OU TRIDIMENSIONAL, E, DISPOSITIVO

(51) Int.Cl.: C01B 32/16; B82Y 40/00; C01B 32/152; C01B 32/158; B82Y 30/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 16/11/2005 FI 20051171.

(73) Titular(es): CANATU OY.

(72) Inventor(es): ESKO KAUPPINEN; DAVID P. BROWN; ALBERT G. NASIBULIN; HUA JIANG.

(86) Pedido PCT: PCT FI2006000206 de 15/06/2006

(87) Publicação PCT: WO 2007/057501 de 24/05/2007

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/05/2008

(57) Resumo: NANOTUBO DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MÉTODO PARA PRODUZIR UM OU MAIS NANOTUBOS DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MATERIAL FUNCIONAL, PELÍCULA ESPESSA OU FINA, UMA LINHA, UM FIO OU UMA ESTRUTURA EM CAMADAS OU TRIDIMENSIONAL, E, DISPOSITIVO. A presente invenção diz respeito a nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado covalentemente ligado (CBFFCNTs), a um método e um aparelho para sua produção, e a seus produtos finais. Os CBFFCNTs são nanotubos de carbono com um ou mais fulerenos ou moléculas à base de fulerenos covalentemente ligadas à superfície do nanotubo. Eles são obtidos mediante a colocação de uma ou mais partículas catalisadoras, fontes de carbono e reagentes, juntos, em um reator.

“NANOTUBO DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MÉTODO PARA PRODUZIR UM OU MAIS NANOTUBOS DE CARBONO FULERENO-FUNCIONALIZADO, MATERIAL FUNCIONAL, PELÍCULA ESPESSA OU FINA, UMA LINHA, UM FIO OU UMA ESTRUTURA EM CAMADAS OU TRIDIMENSIONAL, E, DISPOSITIVO”

[0001] A presente invenção diz respeito a nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado, a um método e um aparelho para sua produção, a um material funcional, a uma película espessa ou fina, linha, fio e uma estrutura em camadas e tridimensional, e a um dispositivo como definido nas reivindicações.

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] Tanto os fulerenos quanto os nanotubos de carbono (CNTs) apresentam propriedades químicas e físicas únicas e úteis relacionadas, por exemplo, à sua morfologia, tenacidade, condutividade elétrica e térmica, e características magnéticas.

[0003] A funcionalização dos CNTs tem sido apresentada como sendo um caminho, por exemplo, para torná-los processáveis, para melhorar sua ligação com os materiais da matriz e modificar as suas propriedades para aplicações específicas. Os CNTs têm sido funcionalizados por vários compostos, por exemplo com grupos de carboxila, dodecil sulfato de sódio, com tiol, amina, amida, carbonila e grupos de cloreto, por bisftalocianina de érbio e poli(N-vinil carbazol). Além disso, a funcionalização orgânica dos CNTs tem sido usada como uma etapa intermediária de purificação dos CNTs.

[0004] Além disso, os fulerenos na presença dos CNTs têm sido relatados. Por exemplo, a existência de fulerenos não covalentemente ligados entre os CNTs produzidos, têm sido relatados. O uso dos fulerenos como gabaritos para o desenvolvimento dos CNTs tem sido relatado. Os fulerenos

não covalentemente ligados têm sido incluídos dentro dos CNTs (dormentes de nanotubos).

[0005] Entretanto, um problema com os procedimentos de funcionalização da técnica anterior é que os CNTs são funcionalizados após a síntese, o que é demorado e intensivo quanto à energia e aos recursos, aumenta a perda do produto e pode acrescentar impurezas adicionais. Além disso, com os métodos da técnica anterior, não tem sido possível ligar covalentemente os fulerenos com a superfície externa dos nanotubos de carbono.

[0006] A utilidade industrial e científica dos CNTs produzidos é uma função das suas propriedades individuais e coletivas, e um outro problema é que os métodos da técnica anterior de produção dos CNTs não são capazes de adequadamente controlar as propriedades para muitas aplicações comerciais. A manipulação controlável e seletiva dos grupos funcionais deve resultar na adaptação das propriedades dos CNTs e dos compósitos de CNT.

[0007] O objetivo da presente invenção é eliminar os inconvenientes referidos acima.

[0008] Um objetivo específico da invenção é apresentar um novo material, os nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado, o que difere dos materiais da técnica anterior. O objetivo da presente invenção é apresentar uma estrutura de fulereno-CNTs ligados covalentemente e um método e um aparelho para sua produção. Um outro objetivo da presente invenção é apresentar diferentes produtos finais dos referidos nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0009] O nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado, o método, o aparelho, o material funcional, a película espessa ou fina, a linha, o fio e a estrutura em camadas e tridimensional, e o dispositivo da invenção, são caracterizados pelo que está sendo apresentado nas reivindicações.

[00010] A invenção baseia-se no trabalho de pesquisa realizado, em que foi surpreendentemente observado que é possível produzir um nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado, o qual compreenda uma ou mais moléculas de fulerenos e/ou à base de fulereno covalentemente ligadas ao nanotubo de carbono.

[00011] A presente invenção diz respeito a um nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado (FFCNT), o qual compreende uma ou mais moléculas de fulerenos e/ou à base de fulerenos covalentemente ligadas ao nanotubo de carbono (aqui também denominado como CBFFCNT, nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado covalentemente ligados ou nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado). Um nanotubo de carbono pode compreender apenas átomos de carbono, mas também o nanotubo de carbono pode compreender átomos de carbono e também um ou mais outros átomos. O nanotubo de carbono pode ter uma estrutura cilíndrica ou semelhante a tubo com extremidades abertas e/ou fechadas. Igualmente outras estruturas de nanotubos de carbono são possíveis.

[00012] Por fulereno denota-se uma molécula, a qual compreenda carbono e que seja substancialmente esférica, elíptica ou semelhante a uma bola, na estrutura. O fulereno pode ser oco com uma superfície fechada, ou pode ter uma estrutura substancialmente esférica, a qual não seja completamente fechada, mas, ao invés, tenha uma ou mais ligações abertas. O fulereno pode, por exemplo, ter uma forma substancialmente como um hemisfério e/ou qualquer outra forma semelhante a esfera.

[00013] Por uma molécula à base de fulereno denota-se qualquer das moléculas acima mencionadas, em que um ou mais átomos de carbono na molécula são substituídos por um ou mais dentre átomos, moléculas, grupos e/ou compostos, por exemplo não carbonos, e/ou em que um ou mais grupos e/ou compostos adicionais de átomos, moléculas sejam incluídos na molécula de fulereno e/ou em que um ou mais grupos e/ou compostos adicionais de

átomos, moléculas, sejam ligados à superfície da molécula de fulereno. Apenas como um exemplo não limitativo, pode-se mencionar que um ou mais outros fulerenos podem ser ligados à referida superfície.

[00014] O um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulerenos, podem ser covalentemente ligados à superfície externa e/ou à superfície interna do nanotubo de carbono, preferivelmente à superfície externa. Referido fulereno e/ou molécula à base de fulereno podem compreender 20 a 1000 átomos. O fulereno e/ou molécula à base de fulereno podem ser covalentemente ligados através de um ou mais grupos de ligação em ponte e/ou podem ser diretamente ligados covalentemente ao nanotubo de carbono. Por um grupo de ligação em ponte denota-se qualquer grupo e/ou composto de átomos, elementos, moléculas, através dos quais a ligação covalente ao nanotubo de carbono é possível. Um grupo de ligação em ponte adequado pode compreender, por exemplo, qualquer elemento dos grupos IV, V, VI da tabela periódica dos elementos. Um grupo de ligação em ponte adequado pode compreender, por exemplo, um grupo de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, um amino, um tiol, um éter, um éster e/ou um carboxílico e/ou qualquer outro grupo adequado e/ou seus derivados. Um grupo de ligação em ponte adequado pode compreender um grupo contendo carbono. Alternativa ou adicionalmente o fulereno e/ou a molécula à base de fulereno podem ser direta e covalentemente ligados. Por exemplo, o fulereno e/ou a molécula à base de fulereno podem ser direta e covalentemente ligados através de uma ou mais ligações de carbono.

[00015] De acordo com a presente invenção, o nanotubo de carbono pode compreender um nanotubo de carbono de parede única, dupla ou múltipla ou um nanotubo compósito de carbono. O nanotubo de carbono pode ser formulado em uma dispersão gasosa, líquida e/ou sólida, uma estrutura sólida, um pó, uma pasta e/ou uma suspensão coloidal e/ou pode ser depositado e/ou sintetizado sobre uma superfície.

[00016] O nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado pode ser ligado através de um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulereno, a um ou mais nanotubos de carbono e/ou nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado. Em outras palavras, por exemplo, dois nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado podem ser ligados entre si através de uma molécula comum de fulereno.

[00017] Além disso, a presente invenção diz respeito ao método para produzir um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado. Referido método compreende: colocar uma ou mais partículas de catalisador, fontes de carbono e/ou reagentes em contato entre si, e aquecer em um reator para produzir um ou mais nanotubos de carbono contendo um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulerenos covalentemente ligados ao um ou mais nanotubos de carbono. Referida etapa de colocar uma ou mais partículas de catalisador, fontes de carbono e/ou reagentes em contato entre si pode compreender, por exemplo, qualquer meio adequado de introduzi-los em contato um com o outro, por mistura e/ou qualquer outro meio adequado de colocá-los em contato entre si. O método é realizado em um reator adequado. Desta maneira, um ou mais nanotubos funcionalizados com fulereno de acordo com a presente invenção são produzidos.

[00018] No método de acordo com a presente invenção, referidos nanotubos de carbono podem ser produzidos em uma fase gasosa como um aerossol e/ou sobre um substrato. Além disso, o método pode ser um processo de fluxo contínuo ou de batelada, ou uma combinação de subprocessos de batelada e contínuos.

[00019] Várias substâncias contendo carbono podem ser usadas como uma fonte de carbono. Igualmente um precursor contendo carbono, que forme uma fonte de carbono, pode ser usado. A fonte de carbono pode ser selecionada de um grupo que consista de um ou mais dentre alcanos, alquenos, alquinas, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos e qualquer outro

grupo, composto e material adequados. A fonte de carbono pode ser selecionada de um grupo que consista, por exemplo, em compostos de carbono gasosos tais como o metano, etano, propano, etileno, acetileno, monóxido de carbono, bem como fontes de carbono voláteis líquidas tais como o benzeno, tolueno, xileno, trimetilbenzeno, metanol, etanol e octanol e quaisquer outros compostos adequados e seus derivados. O tiofeno pode também ser usado como uma fonte de carbono. O monóxido de carbono gasoso é preferido como uma fonte de carbono. Uma ou mais fontes de carbono podem ser usadas. Se usados, os precursores de carbono podem ser ativados em uma localização desejada no reator, mediante o uso, por exemplo, de filamentos e plasmas aquecidos.

[00020] Em uma forma de realização da presente invenção, a uma ou mais fontes de carbono também atual como uma ou mais fontes de partículas de catalisadores, reagentes, precursores de reagentes e/ou reagentes adicionais.

[00021] A fonte de carbono pode ser introduzida no reator em uma relação de 5 a 10000 ccm, preferivelmente de 50 a 1000 ccm, por exemplo de cerca de 300 ccm. As pressões dos diferentes materiais usados no método, por exemplo as fontes de carbono, podem ser de 0,1 a 1000 Pa, de preferência de 1 a 500 Pa.

[00022] De acordo com a presente invenção, um ou mais reagentes podem ser usados na produção dos referidos nanotubos de carbono. O reagente pode ser um agente de ataque químico. O reagente pode ser selecionado de um grupo que consista em hidrogênio, nitrogênio, água, dióxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de nitrogênio, e oxigênio. Além disso, referidos reagentes podem ser selecionados, por exemplo, de compostos contendo oxigênio orgânico e/ou inorgânico, tais como ozônio (O₃) e vários hidretos. O um ou mais reagentes usados no método podem ser selecionados de monóxido de carbono, octanol e/ou tiofeno. Reagente(s) preferido(s)

usado(s) na presente invenção é(são) o vapor de água e/ou o dióxido de carbono. Igualmente qualquer outro reagente adequado pode ser usado no método de acordo com a presente invenção. Outros reagentes e/ou precursores de reagentes, podem ser usados também como fonte de carbono, e vice-versa. Exemplos de tais reagentes são, por exemplo, as cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres e/ou éteres e/ou quaisquer outros compostos adequados.

[00023] No método de acordo com a invenção, um ou mais reagentes e/ou, por exemplo, precursores de reagentes, podem ser introduzidos no reator, por exemplo junto com a fonte de carbono, ou separadamente. O um ou mais reagentes/precursores de reagentes podem ser introduzidos no reator na concentração de 1 a 12000 ppm, preferivelmente de 100 a 2000 ppm.

[00024] A concentração do um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulerenos covalentemente ligados ao nanotubo de carbono, pode ser ajustada. O ajuste pode ser feito ajustando-se a quantidade, por exemplo a concentração, do um ou mais reagentes usados, pelo ajuste do tempo de permanência. O ajuste é feito de acordo com o método de síntese. O aquecimento pode ser realizado em uma temperatura de 250 a 2500°C, preferivelmente de 600 a 1000°C. Quando, por exemplo, H₂O e CO₂ sejam usados como reagentes, as concentrações dos reagentes podem situar-se entre 45 e 245 ppm. Preferivelmente entre 125 e 185 ppm, para a água, e entre 2000 e 6000 ppm, preferivelmente cerca de 2500 ppm, para o CO₂. Deste modo, uma densidade de fulereno acima de 1 fulereno/nm pode ser provida. Nas concentrações específicas do um ou mais reagentes, também a temperatura de aquecimento pode ser observada de modo a ter uma faixa ótima.

[00025] Em conformidade com a presente invenção, vários materiais de catalisadores, que catalisem o processo da decomposição/desproporcionamento, podem ser usados. As partículas de catalisador usadas na presente invenção podem compreender, por exemplo, vários materiais metálicos e/ou não metálicos. Partícula de catalisador preferida compreende um metal,

preferivelmente um metal de transição e/ou uma combinação de metais e/ou metais de transição. Preferivelmente, a partícula de catalisador compreende ferro, cobalto, níquel, cromo, molibdênio, paládio e/ou qualquer outro elemento semelhante. Referidas partículas de catalisador podem ser formadas de um precursor químico, por exemplo o ferroceno, por exemplo por decomposição térmica do vapor de ferroceno. As partículas de catalisador podem ser produzidas pelo aquecimento de um metal ou de substância contendo metal.

[00026] Referidas partículas de catalisador/precursores de catalisador podem ser introduzidas no reator em uma taxa de 10 a 10000 ccm, preferivelmente de 50 a 1000 ccm, por exemplo de cerca de 100 ccm.

[00027] As partículas de catalisador usadas no método de acordo com a presente invenção podem ser produzidas por vários métodos. Exemplos de tais métodos compreendem, por exemplo, a decomposição química do vapor do precursor de catalisador, a nucleação física do vapor, ou as partículas de catalisador podem, por exemplo, ser produzidas das gotículas produzidas por eletropulverização, atomização ultra-sônica, atomização de ar, etc., a partir das soluções de sais de metal, bem como das soluções de nanopartículas de metais coloidais, ou secagem térmica e decomposição e/ou mediante o uso de quaisquer outros métodos aplicáveis e/ou processos e/ou materiais. Quaisquer outros procedimentos para a produção das partículas, por exemplo a expansão adiabática em um bocal, descarga de arco e/ou sistema de eletropulverização, podem ser usados para a formação das partículas de catalisador. Um gerador de fio a quente pode ser usado para a produção das partículas de catalisador. Outros meios de aquecer e/ou vaporizar uma massa contendo metal de modo a gerar um vapor metálico, são possíveis de acordo com a invenção.

[00028] As partículas de catalisador podem também ser sintetizadas de antemão e depois introduzida no reator. Entretanto, geralmente, as partículas da faixa de tamanho necessária para a produção do CBFFCNT são difíceis de

se manipular e/ou armazenar e, assim, é preferível produzi-las na vizinhança do reator como uma etapa integrada no processo de produção.

[00029] Partículas de catalisador de aerossol e/ou suportadas superficialmente, podem ser usadas na produção dos referidos nanotubos de carbono. Os precursores das partículas de catalisador podem ser usados para a produção das partículas de catalisador.

[00030] Para a produção de nanotubos de carbono suportada pelo substrato, de acordo com a presente invenção, as partículas de catalisador podem ser produzidas diretamente sobre o substrato e/ou depositadas da fase gasosa por difusão, termoforese, eletroforese, impactação inercial e/ou por qualquer outro meio.

[00031] Quanto ao método químico da produção de partículas de catalisador, os compostos metalorgânicos, organometálicos e/ou inorgânicos, por exemplo os compostos de metalloceno, carbonila, quelato e/ou quaisquer outros compostos adequados, podem ser usados como precursores de catalisador.

[00032] Para o método físico de produção das partículas de catalisador, por exemplo, os metais puros ou suas ligas podem ser evaporados mediante o uso de várias fontes de energia, tais como a reação resistiva, indutiva, plasmática, condutiva ou de aquecimento radioativo, ou química (em que a concentração do vapor de catalisador produzido fica abaixo do nível necessário para a nucleação na posição de liberação) e subsequentemente nucleados, condensados e/ou coagulados do vapor super-saturado. Meios de criar vapor super-saturado que levem à formação das partículas de catalisador no método físico incluem o resfriamento de gás por transferência convectiva, condutiva e/ou radiativa de calor ao redor, por exemplo, de fio resistivamente aquecido e/ou expansão adiabática em, por exemplo, um bocal.

[00033] Para o método de decomposição térmica de produção das partículas de catalisador, por exemplo, sais inorgânicos podem ser usados, tais

como nitratos, carbonatos, cloretos e/ou fluoretos de vários metais e/ou quaisquer outros materiais adequados.

[00034] O método da presente invenção pode ainda compreender a etapa de introduzir um ou mais reagentes adicionais, referidos reagentes adicionais podendo ser usados para promover a formação de nanotubos de carbono, para variar o índice de decomposição da fonte de carbono, para reagir com o carbono amorfo durante e/ou após a produção dos referidos nanotubos de carbono, por exemplo, para purificar, para dopar e/ou para ainda funcionalizar os nanotubos de carbono. Reagentes adicionais podem ser usados de acordo com a presente invenção para a participação na reação química com o precursor das partículas de catalisador, com as partículas de catalisador, com a fonte de carbono, com o carbono amorfo e/ou com um nanotubo de carbono tendo covalentemente a ele ligado um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulerenos. O um ou mais reagentes adicionais podem ser introduzidos juntamente com a fonte de carbono, ou separadamente.

[00035] Como um promotor, isto é, um reagente adicional, para a formação dos CBFFCNTs de acordo com a presente invenção, reagentes adicionais tais como os elementos de enxofre, fósforo e/ou nitrogênio, e/ou seus compostos, tais como o tiofeno, PH_3 , NH_3 , podem ser usados. Reagentes de promotores adicionais podem ser selecionados de H_2O , CO_2 , NO e/ou quaisquer outros elementos e/ou compostos adequados.

[00036] Os processos de purificação podem, em alguns casos, ser necessários para remover, por exemplo, os revestimentos indesejáveis de carbono amorfo e/ou as partículas de catalisador encapsuladas nos CBFFCNTs. Na presente invenção é possível ter um ou mais reatores/seções de reatores separadas aquecidas, em que um reator ou seção do reator seja usado para produzir CBFFCNTs, e o(s) outro(s) seja(m) usado(s), por exemplo, para purificação, outra funcionalização e/ou dopagem. É também possível combinar estas etapas.

[00037] Como um produto químico para a remoção do carbono amorfo, quaisquer compostos, seus derivados e/ou seus produtos de decomposição formados *in situ* no reator, que preferivelmente reajam com o carbono amorfo em vez de com o carbono grafitizado, podem ser usados. Adicionalmente, agentes oxidantes tais como H_2O , CO_2 e/ou NO podem ser usados. Outros reagentes adicionais são também possíveis de acordo com a presente invenção.

[00038] Em uma forma de realização da presente invenção, o um ou mais reagentes adicionais podem ser usados para ainda funcionalizar os CBFFCNTs. Os grupos químicos e/ou nanopartículas ligados aos CBFFCNTs alteram as propriedades dos CBFFCNTs produzidos. Como um exemplo, a dopagem dos CBFFCNTs pelos elementos de boro, nitrogênio, lítio, sódio e/ou potássio, conduz à mudança da condutividade dos CBFFCNTs, isto é, para se obter CBFFCNTs que possuam propriedades supercondutivas. A funcionalização dos nanotubos de carbono com os fulerenos possibilita a funcionalização adicional dos nanotubos de carbono através dos fulerenos ligados. Na presente invenção, a funcionalização *in situ* e/ou a dopagem, podem ser obtidos através da introdução do reagente apropriado antes, durante e/ou após a formação dos CBFFCNTs.

[00039] Em uma forma de realização da presente invenção, o um ou mais reagentes adicionais podem também comportar-se como uma fonte de carbono, um portador gasoso e/ou uma fonte de partículas de catalisador.

[00040] Em uma forma de realização da presente invenção, o método ainda compreende a etapa de introduzir um ou mais aditivos no reator para produzir um material compósito de nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado. Um ou mais aditivos podem ser usados de acordo com a presente invenção, por exemplo por revestimento e/ou mistura com os CBFFCNTs produzidos para criar compósitos de CBFFCNTs. A finalidade dos aditivos é, por exemplo, aumentar a eficiência catalítica dos CBFFCNTs

depositados em uma matriz e/ou controlar as propriedades da matriz, tais como a dureza, a rigidez, a reatividade química, as características ópticas e/ou a condutividade térmica e/ou elétrica e/ou o coeficiente de expansão. Como um aditivo de revestimento ou de partículas aerossolizadas para materiais compósitos de CBFFCNTs, preferivelmente um ou mais materiais contendo metal e/ou orgânicos, tais como polímeros e/ou cerâmicas, solventes e/ou seus aerossóis, podem ser usados. Quaisquer outros aditivos adequados podem também ser usados de acordo com a presente invenção. O compósito resultante pode ser, por exemplo, diretamente coletado, depositado em uma matriz e/ou depositado sobre uma superfície. Isto pode ser feito por forças elétricas, termoforéticas, inerciais, de difusão, turboforéticas, gravitacional e/ou outras forças adequadas para formar, por exemplo, películas espessas ou finas, linhas, estruturas e/ou materiais em camadas. Os CBFFCNTs podem ser aplicados com um ou mais aditivos sólidos ou líquidos e/ou partículas sólidas ou líquidas, para constituírem um compósito de CBFFCNTs.

[00041] Referidos aditivos podem ser depositados como um revestimento superficial sobre os CBFFCNTs através, por exemplo, da condensação do vapor super-saturado, da reação química com camadas previamente depositadas, agentes de dopagem e/ou grupos funcionais e/ou por outros meios ou, no caso em que o aditivo seja uma partícula, misturados e aglomerados na fase gasosa. Adicionalmente, a deposição gasosa e de partículas sobre os CBFFCNTs pode ser combinada.

[00042] Em uma forma de realização da presente invenção, um ou mais gases portadores podem ser usados para a introdução dos materiais acima mencionados no reator, se necessário. Os gases portadores podem também, se desejável, atuar como fontes de carbono, fontes de partículas de catalisador, fontes de reagentes e/ou fontes adicionais de reagentes.

[00043] Em uma forma de realização da presente invenção, o método ainda compreende a etapa de coletar o um ou mais nanotubos de carbono

funcionalizados com os fulerenos produzidos e/ou material compósito de nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado em uma dispersão sólida, líquida ou gasosa, uma estrutura sólida, um pó, uma pasta, uma suspensão coloidal e/ou como uma deposição superficial.

[00044] Em uma forma de realização da presente invenção, o método ainda compreende a etapa de depositar uma dispersão, por exemplo uma dispersão gasosa, dos nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado produzidos e/ou material compósito de nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado sobre uma superfície e/ou dentro de uma matriz e/ou uma estrutura em camadas e/ou um dispositivo.

[00045] A decomposição controlada dos materiais sintetizados pode ser obtida por vários meios, incluindo, porém sem limitar, a impactação inercial, a termoforese e/ou a migração em um campo elétrico para formar as geometrias desejadas (por exemplos, linhas, pontos, películas ou estruturas tridimensionais) com propriedades desejadas tais como a condutividade elétrica e/ou térmica, a opacidade e/ou a resistência mecânica, a dureza e/ou a ductilidade. Meios para se obter a deposição controlada dos materiais sintetizados ainda incluem, porém sem limitar, assentamento gravitacional, filtração em fibras e barreira, impactação inercial, termoforese e/ou migração em um campo elétrico para formar as geometrias desejadas (por exemplo, linhas, pontos ou películas) com as propriedades desejadas tais como a condutividade elétrica e/ou térmica, a opacidade e/ou a resistência mecânica, dureza e/ou ductilidade.

[00046] A invenção ainda diz respeito a um aparelho para produzir um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado. O aparelho compreende um reator para aquecer uma ou mais partículas de catalisador, fontes de carbono e/ou reagentes para produzir um ou mais nanotubos de carbono compreendendo um ou mais fulerenos e/ou moléculas com base em fulereno covalentemente ligadas ao um ou mais nanotubos de carbono.

[00047] O aparelho pode ainda compreender um ou mais do seguinte: meios para produzir partículas de catalisador; meios para introduzir uma ou mais partículas de catalisador; meios para introduzir um ou mais precursores de partículas de catalisador; meios para introduzir uma ou mais fontes de carbono; meios para introduzir um ou mais precursores de fontes de carbono; meios para introduzir um ou mais reagentes; meios para introduzir um ou mais precursores de reagentes; meios para introduzir um ou mais reagentes adicionais; meios para introduzir um ou mais aditivos; meios para coletar os um ou mais nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado produzidos e/ou material compósito de nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado; meios para depositar uma dispersão, por exemplo uma dispersão gasosa, dos nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado e/ou material compósito de nanotubos de carbono; meios para suprir energia ao referido meio para produzir partículas de catalisador e/ou ao reator. Referidos meios usados para introduzir os diferentes materiais acima, por exemplo no reator e/ou dentro de qualquer outra parte do aparelho, podem compreender, por exemplo, um e o mesmo meio ou meios diferentes. Por exemplo, em uma forma de realização da presente invenção, uma ou mais fontes de carbono e reagentes são introduzidos no reator pelo uso do um e o mesmo meio. Além disso, se necessário, o aparelho pode compreender misturar meios dentro do reator.

[00048] O aparelho de acordo com a presente invenção pode compreender um ou mais reatores, os quais possam permitir a produção contínua e/ou de batelada dos CBFFCNTs e/ou de seus compósitos. Os reatores podem ser configurados em série e/ou em paralelo, para se obter várias composições finais. Adicionalmente, referidos reatores podem ser operados em procedimentos completos ou em bateladas parciais.

[00049] O reator pode compreender, por exemplo, um tubo compreendendo, por exemplo, material cerâmico, ferro, aço inoxidável e/ou qualquer outro material adequado. Em uma forma de realização da presente

invenção, as superfícies do reator podem consistir em material que cataliticamente produza o um ou mais reagentes necessários para a produção dos CBFFCNTs do um ou mais precursores de reagentes introduzidos, por exemplo a montante, no reator.

[00050] Em uma forma de realização da presente invenção, o diâmetro interno do referido tubo pode ser, por exemplo, de 0,1 a 200 cm, preferivelmente de 1,5 a 3 cm, e o comprimento do referido tubo pode ser, por exemplo, de 1 a 2000 cm, preferivelmente de 25 a 200 cm. Quaisquer outras dimensões para, por exemplo, aplicações industriais, são igualmente aplicáveis.

[00051] Quando do uso do aparelho de acordo com a presente invenção, a pressão de operação no reator pode ser, por exemplo, de 0,1 a 10 atm, preferivelmente de 0,5 a 2 atm, por exemplo de cerca de 1 atm. Além disso, a temperatura no reator pode ser de 250 a 2500°C, por exemplo de 600 a 1000°C.

[00052] O meio para produzir partículas de catalisador pode compreender, por exemplo, um pré-reator. Referido meio pode compreender, por exemplo, um gerador de fio quente. O aparelho pode ainda compreender qualquer outro dispositivo adequado para produzir referidas partículas de catalisador. Referido dispositivo pode ser separado no espaço do reator ou ele pode constituir uma parte integrante do reator. Quando do uso do aparelho de acordo com a presente invenção, então o dispositivo para produzir as partículas de catalisador pode ser localizado, por exemplo, onde a temperatura do reator se situe entre 250 a 2500°C, de preferência 350 a 900°C.

[00053] Em uma forma de realização preferida, o fluxo através, por exemplo, do pré-reator, por exemplo o gerador de fio quente, é de preferência uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, em que a fração do hidrogênio seja preferivelmente entre 1 % e 99 % e, mais preferível, entre 5 e 50 %, e o mais preferível de aproximadamente 7 %. A vazão através, por exemplo, de um

gerador de fio a quente pode ser de 1 a 10000 ccm, preferivelmente de 250 a 600 ccm.

[00054] Várias fontes de energia podem ser usadas de acordo com a presente invenção, por exemplo para promover e/ou impedir, por exemplo, as reações químicas e/ou a síntese dos CBFFCNTs. Exemplos incluem, porém sem limitar, os reatores e/ou pré-reatores aquecidos resistivamente, condutivamente, radiativamente e/ou nucleares e/ou reativamente químicos. Outras fontes de energia podem ser aplicadas ao reator e/ou ao pré-reator, por exemplo de rádio-freqüência, microondas, acústica, aquecimento de indução a laser e/ou alguma outra fonte de energia tal como a reação química pode ser usada.

[00055] O um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado produzidos tendo um ou mais fulerenos e/ou moléculas à base de fulereno a ele ligadas por ligações covalentes, podem ser usados na preparação de vários materiais e/ou estrutura.

[00056] A presente invenção diz respeito ainda a um material funcional que é produzido com o uso do um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado de acordo com a presente invenção.

[00057] A presente invenção diz respeito ainda a uma película espessa ou fina, uma linha, um fio ou uma estrutura em camadas ou tridimensional que é produzida com o uso do referido um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado e/ou o referido material funcional.

[00058] Além disso a presente invenção diz respeito a um dispositivo que é produzido pelo uso de um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado, referido material funcional e/ou referida película espessa ou fina, linha, fio ou estrutura em camadas ou tridimensional. Referido dispositivo pode compreender um dispositivo elétrico, dispositivo eletroquímico, um dispositivo analítico, um dispositivo com base polimérica, um dispositivo médico, um dispositivo de iluminação e/ou outro dispositivo

qualquer, em que a preparação dos nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado e/ou seus materiais de acordo com a presente invenção pode ser usada. Referido dispositivo pode compreender, por exemplo, um eletrodo de um capacitor, uma célula de combustível ou bateria, um dissipador de calor ou espalhador de calor, um compósito de matriz de metal ou compósito de matriz polimérica em um circuito impresso, um transistor, uma fonte de luz, um portador para moléculas de medicamentos, um traçador de moléculas ou de células, ou emissor de elétrons em uma demonstração de emissão de campo ou luz traseira e/ou qualquer outro dispositivo na preparação do qual os nanotubos de carbono possam ser usados.

[00059] Os materiais e/ou estruturas acima podem ter utilizáveis, por exemplo, nas seguintes aplicações: Eletrônica, tal como o nanotubo de carbono interconecta: CNTs para aplicações de interconexão ligada em chips, dispositivos de emissão de campo, transistores de efeito de campo, desbloqueios lógicos, diodos, inversores, sondas; dispositivos eletroquímicos tais como os supercapacitores, armazenagem de hidrogênio (por exemplo, células de combustível); aplicações analíticas tais como os sensores a gás, CNTs como materiais de eletrodos e/ou modificadores para voltametria analítica, biossensores; aplicações cromatográficas; aplicações mecânicas tais como os compósitos de condução para blindagem antiestática, condutor transparente, blindagem da interferência eletromagnética, pistolas eletrônicas para microscópios, cátodos de emissão de campo em amplificadores de microondas, demonstrações de emissão de campo, supercapacitores, armazenagem de gás, transistores de efeito de campo, atuadores eletromecânicos de nanotubos, eletrodos em baterias de lítio, lâmpadas à base de NT, nanossensores, células solares poliméricas de película fina, células de combustível, ultracapacitores, fornecedores de força termiônica.

[00060] A presente invenção descreve um novo material a ser usado em várias aplicações. A vantagem da presente invenção é que este novo material

de nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado permite a manipulação direta das propriedades dos nanotubos de carbono. Uma outra vantagem é que os CBFFCNTs também oferecem uma via única para ainda funcionalizar os nanotubos de carbono.

[00061] Os nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado covalentemente ligados abrem novos caminhos para controlar a morfologia e/ou as propriedades das nanoestruturas de carbono em um processo de uma etapa. O método de acordo com a presente invenção possibilitam que todos, ou parte dos processos de síntese dos CBFFCNTs, sua purificação, dopagem, funcionalização, funcionalização adicional, revestimento, mistura e/ou deposição, sejam combinados em um procedimento contínuo. Outra vantagem é que a síntese do catalisador, a síntese dos CBFFCNTs, e sua funcionalização, dopagem, revestimento, mistura e deposição, possam ser separadamente controladas.

[00062] Além disso, por exemplo, por causa do transporte de carga entre os nanotubos de carbono e os fullerenos, as propriedades elétricas e/ou ópticas do material podem ser modificadas. Por exemplo uma intensificação considerável na emissão de campo de elétrons frios tem sido medida dos nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado. Além disso, a presença de moléculas de fullereno ligadas pode ser usada como âncoras moleculares para prevenir o deslizamento dos CNTs nos compósitos, assim melhorando suas propriedades mecânicas.

[00063] Além disso, a capacidade para sintetizar diretamente os CNTs tendo regiões distintas com diferentes propriedades eletrônicas, é uma vantagem principal para muitas aplicações, incluindo, por exemplo, os dispositivos de memória, os decodificadores e os pontos quânticos sintonizáveis.

[00064] Outra vantagem é que o método de acordo com a presente invenção pode ser usado para produção contínua ou em bateladas dos

compósitos dos CBFFCNTs, em que um fluxo adicional de material aditivo de revestimento ou partículas aerossolizadas seja introduzido no fluxo aerossol de CBFFCNTs para criar um material completo.

LISTA DAS FIGURAS

[00065] Na seção seguinte, a invenção será descrita em detalhes por meio dos exemplos da forma de realização com referência aos desenhos anexos, em que:

[00066] A Figura 1 mostra a) uma representação esquemática do nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado covalentemente ligado apresentando ligação covalente, e b) a e) imagens de baixa, intermediária e alta resolução dos exemplos dos CBFFCNTs;

[00067] A Figura 2 mostra um diagrama de bloco de um arranjo para o método para a produção dos CBFFCNTs, compósitos de CBFFCNTs, estruturas e dispositivos;

[00068] A Figura 3 mostra formas de realização preferidas da invenção para a produção em aerossol dos CBFFCNTs, em que as partículas de catalisador são formadas pela decomposição de um ou mais precursores de partículas de catalisador (a), em que as partículas de catalisador são formadas por um método de nucleação de vapor físico de um gerador de fio quente (b) separado no espaço do reator, e (c) suavemente integrado com o reator;

[00069] Figura 4: Distribuição numérica do tamanho dos fulerenos medida das imagens de HR-TEM;

[00070] Figura 5: Espectros de EELS de diferentes partes dos CBFFCNTs mostrando a pressão do oxigênio na ligação covalente entre os CNTs e os fulerenos;

[00071] Figura 6: Comparação dos espectros de absorção ultravioleta visíveis dos CBFFCNTs e padrões C₆₀ e C₇₀;

[00072] Figura 7: Comparação das medições de espectroscopia de Raman das amostras realizadas mediante o uso dos lasers vermelhos (633 nm), azuis

(488 nm) das amostras preparadas com concentrações elevadas (linhas 1 e 2) e baixas (linhas 3 e 4) dos fulerenos funcionalizantes. O suplemento mostra detalhes do deslocamento no sinal de fulereno marcado com flechas;

[00073] Figura 8: Espectro de MALDI-TOF, em média através de vários solventes, evidenciando a presença de $C_{60}H_2$ e $C_{42}COO$, bem como outros fulerenos contendo átomos de O e/ou H nos grupos de ligação em ponte;

[00074] Figura 9: Espectros de FT-IR dos CBFFCNTs demonstrando a presença de éteres (C-O-C) e ésteres (CO-O-C) na amostra;

[00075] Figura 10: Propriedades de emissão de campo dos CBFFCNTs (sintetizados no reator de ferroceno sem adição de vapor d'água) e dos CBFFCNTs (sintetizados na presença de 100 e 150 ppm do vapor de água adicionado): (a) Média da densidade presente em relação à intensidade de campo elétrica; (b) Gráfico de Fowler-Nordheim para as amostras pesquisadas; (c) Comportamento temporal da corrente de elétrons em diferentes intensidades de campo;

[00076] Figura 11: Imagem de TEM dos CBFFCNTs produzidos através de um sistema de aerossol de Ferro-octanol-tiofeno ($t_{\text{form.}} = 1200^\circ\text{C}$, fluxo através do borbulhador $Q_{\text{CO}} = 400$ ccm e através de um HWG de aerossol $Q_{\text{N}_2/\text{H}_2} = 400$ ccm);

[00077] Figura 12: Espectros de FT-IR obtidos nas condições da síntese de CNT no método de HWG de aerossol: composição gasosa: CO_2 - 120 ppm, H_2O - 10 ppm, mostrando a produção *in situ* dos reagentes sobre a parede do reator;

[00078] Figura 13: Imagem de TEM dos CBFFCNTs do HWG aerossol *in situ* e CO como fonte de carbono, mistura de H_2/N_2 (7/93) através de HWG, $t_{\text{set}} = 1000^\circ\text{C}$ e medições de EELS apresentando a presença de oxigênio na ligação covalente entre os CNTs e os fulerenos;

[00079] Figura 14: Imagem de TEM dos CBFFCNTs do HWG aerossol *in situ* e CO como fonte de carbono, mistura de H_2/N_2 (0,07/99,93) através de

HWG, $t_{\text{set}} = 900/\text{C}$ e medições de EELS mostrando a presença de oxigênio na ligação covalente entre CNTs e os fulerenos;

[00080] Figura 15: Espectros de EELS fornecendo a presença de oxigênio nos CBFFCNTs covalentemente ligados produzidos como um aerossol. mistura de H_2/N_2 (0,07/99,93) através de HWG, na presença de água de 150 ppm, $t_{\text{set}} = 900^\circ\text{C}$; e

[00081] Figura 16: Apresenta exemplos de estruturas de ligação dos fulerenos sobre os nanotubos: (a) Estrutura de equilíbrio de C_{42} conectado com um CNT através de grupo éster. (b) Estrutura de equilíbrio de C_{60} de CNT livre de defeitos (8,8) ligada fracamente covalente; (c) Estrutura de equilíbrio de uma ligada fracamente covalente acima de uma divacância sobre um CNT; (d) e (e) Moléculas de fulereno, reminiscência dos embriões, covalentemente ligadas a um CNT.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00082] A Figura 1a é um diagrama da estrutura da nova composição de matéria (CBFFCNTs) mostrando a ligação covalente dos fulerenos aos CNTs. As Figuras 1b a 1e são imagens de TEM do novo material de CBFFCNT, em que um ou mais fulerenos se acham covalentemente ligados à superfície externa dos CNTs.

[00083] A Figura 2 mostra um diagrama de bloco de uma forma de realização do método de acordo com a presente invenção para a produção dos CBFFCNTs. A primeira etapa do método é obter partículas de catalisador aerossolizadas ou suportadas em substrato, de uma fonte de partículas de catalisador (1). Estas partículas podem ser produzidas como parte do processo ou pode vir de uma fonte existente. No reator (4), as partículas de catalisador são aquecidas juntas com uma ou mais fontes de carbono (2) e com um ou mais reagentes (3). A fonte de carbono (2) se decompõe cataliticamente sobre a superfície das partículas de catalisador (5) junto com os reagentes para formar os CBFFCNTs (6). Durante e/ou após a formação dos CBFFCNTs, o

produto inteiro ou alguma porção como amostra (sendo o restante coletado (7)) do produto podem ser selecionados para outras etapas de processamento, tais como outra funcionalização (8), purificação (9), dopagem (12), revestimento (10) e/ou mistura (11). Toda a amostra ou uma sua parte do produto de CBFFCNTs resultante pode então ser coletada diretamente (13), ou incorporada dentro de um material de produto funcional (14) que possa ainda ser incorporado nos dispositivos (15).

[00084] A Figura 3(a) apresenta uma forma de realização do método para realizar a presente invenção para a produção contínua dos CBFFCNTs em que as partículas de catalisador são desenvolvidas *in situ* através da decomposição de um precursor de partículas de catalisador. O precursor é introduzido da fonte (4) através do portador gasoso de um reservatório (2), dentro do reator (6). Subseqüentemente, o fluxo contendo o precursor de partículas de catalisador é introduzido na zona de temperatura elevada do reator (6) através de uma sonda (5) e misturado com o fluxo da fonte de carbono adicional (1). Um ou mais reagentes para o desenvolvimento dos CBFFCNTs são supridos do reservatório (3) e/ou cataliticamente produzidos sobre a parede (7) do reator, se a parede for composta de um material adequado que, em combinação com um ou mais gases portadores, precursores e/ou fontes de carbono, leva à produção catalítica dos reagentes adequados.

[00085] A Figura 3(b) mostra uma forma de realização do método de acordo com a presente invenção para produção contínua dos CBFFCNTs, em que as partículas de catalisador são formadas pelo método de nucleação de vapor físico de um gerador de fio quente (HWG) (9) separado em espaço do reator usado para a produção de um ou mais CBFFCNTs. Na referida forma de realização, uma fonte de carbono e reagentes são fornecidos por um portador gasoso passando através de um saturador (8). O saturador pode também ser usado para introduzir reagentes adicionais para dopagem, purificação e/ou outra funcionalização dos CBFFCNTs. O reagente para o

desenvolvimento dos CBFFCNTs podem também ser produzidos cataliticamente sobre a parede do reator (7) se a parede for composta de um material adequado que, em combinação com um ou mais portadores gasosos, precursores e/ou fontes de carbono leva à produção catalítica de reagentes adequados. Outro portador gasoso é fornecido de um reservatório de portador gasoso (2) para o HWG (9), que é operado com a ajuda de um suprimento de força elétrica (10). Quando o portador gasoso passa através do fio aquecido, ele fica saturado pelo vapor material do fio. Após passar pela região quente do HWG, esse vapor se torna super-saturado, o que leva à formação de partículas devidas à nucleação de vapor e à subsequente condensação do vapor e à coagulação de agrupamento. Dentro do reator (6) de CBFFCNTs ou antes, quando necessário, os dois fluxos separados contendo as partículas de catalisadores e a fonte de carbono e o(s) reagente(s) são misturados e subsequentemente aquecidos até a temperatura do reator. A fonte de carbono pode ser introduzida através do HWG se ela não reagir com o fio. Outras configurações são possíveis de acordo com a invenção.

[00086] A fim de evitar as perdas de difusão das partículas de catalisador e para melhor controlar seu tamanho, a distância entre o HWG e a localização em que a formação dos CBFFCNTs ocorre, pode ser ajustada.

[00087] A Figura 3(c) mostra uma forma de realização do método de acordo com a presente invenção, em que as partículas de catalisador são formadas por um método de nucleação de vapor físico de um gerador de arame quente suavemente integrado com o reator. Aqui, o HWG fica localizado dentro da primeira seção do reator.

Exemplo 1: Síntese dos CBFFCNTS de monóxido de carbono como fonte de carbono com o uso de ferroceno como fonte de partículas de catalisador e vapor de água e/ou dióxido de carbono como reagente(s).

Fonte de carbono: CO.

Fonte das partículas de catalisador: ferroceno (pressão parcial de vapor no

reator de 0,7 Pa).

Temperaturas de operação da fornalha: 800, 1000 e 1150°C.

Vazões da operação: fluxo interno de CO (contendo vapor de ferroceno) de 300 ccm, e fluxo externo de CO de 100 ccm.

Reagente: vapor de água em 150 e 270 ppm e/ou dióxido de carbono em 1500 a 12000 ppm.

[00088] Este exemplo foi realizado na forma de realização da presente invenção apresentada na Figura 3(a). Nesta forma de realização, as partículas de catalisador foram desenvolvidas *in situ* através da decomposição do vapor de ferroceno. O precursor foi vaporizado pela passagem do CO, na temperatura ambiente, de um cilindro de gás (2) (com uma vazão de 300 ccm) através de um cartucho (4) enchido com o pó de ferroceno. Subseqüentemente, o fluxo contendo o vapor de ferroceno foi introduzido na zona de temperatura elevada do reator de tubo cerâmico através de uma sonda de resfriamento de água (5) e misturado com o fluxo adicional de CO (1) com uma vazão de 100 ccm.

[00089] Os agentes de ataque químico da oxidação, por exemplo água e/ou dióxido de carbono, foram introduzidos juntos com a fonte de carbono.

[00090] A pressão parcial do vapor de ferroceno no reator foi mantida em 0,7 Pa. A temperatura estabelecida na parede do reator foi variada de 800°C a 1150°C.

[00091] O produto de aerossol foi coletado a jusante do reator, ou sobre filtros de disco de prata ou sobre grades de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Exemplo 2: Síntese dos CBFFCNTs de uma pluralidade de fontes de carbono e reagentes, e usando-se gerador de fio quente como fonte de partículas de catalisador

Fonte de carbono: CO, tiofeno e octanol.

Fonte das partículas de catalisador: Gerador de fio quente.

Material catalisador: fio de ferro de 0,25 mm de diâmetro.

Vazões da operação: fluxo de CO de 400 ccm, através de solução de tiofeno-octanol (0,5/99,5) e fluxo de hidrogênio/nitrogênio (7/93) de 400 ccm através do HWG.

Reagente: H₂, octanol e tiofeno.

Temperatura de operação da fornalha: 1200°C.

[00092] Este exemplo ilustrando a síntese dos CBFFCNTs foi realizado na forma de realização da presente invenção mostrada na Figura 3(b). As partículas de catalisador foram produzidas pela vaporização de um fio de ferro resistivamente aquecido e subsequente resfriamento em um fluxo de H₂/N₂. Em seguida, as partículas foram introduzidas no reator. O vapor de octanol e de tiofeno foi usado tanto como fontes de carbono quanto como reagentes, e foram introduzidas através de um saturador (6). As pressões parciais para os vapores de octanol e de tiofeno foram de 9,0 e 70,8 Pa, respectivamente. O monóxido de carbono foi usado como um portador gasoso, fonte de carbono e precursor de reagente e foi saturado pela sua passagem através da solução de octanol-tiofeno na vazão de $Q_{CO} = 400$ ccm na temperatura ambiente. As paredes do reator, saturadas com ferro, também serviram como um precursor de reagente, tendo em vista que o CO₂ (cerca de 100 ppm) e o vapor de água (cerca de 30 ppm) foram formados sobre as paredes do reator na zona de aquecimento. Os produtos formados com octanol-tiofeno no CO são mostrados na Figura 11, claramente mostrando o revestimento dos CNTs com fulerenos.

Exemplo 3: Síntese dos CBFFCNTs do monóxido de carbono como fonte de carbono, com o uso do gerador de fio quente como fonte de partículas de catalisador e reagente introduzido ou formado sobre as paredes do reator

Tubo do reator: aço inoxidável com uma composição de Fe 53, Ni 20, Cr 25, Mn 1,6, Si, C 0,05 % em peso.

Fonte de carbono: CO.

Fonte das partículas de catalisador: gerador de fio quente.

Material de catalisador: fio de ferro de 0,25 mm de diâmetro.

Temperatura de operação da fornalha: 928°C.

Vazões da operação: fluxo externo de CO de 400 ccm e fluxo interno de hidrogênio/nitrogênio (7/93) de 400 ccm.

Reagente: H₂, CO₂ e H₂O formado sobre as paredes do reator.

[00093] Este exemplo ilustrando a síntese dos CBFFCNTs foi realizado na forma de realização da presente invenção mostrada na Figura 3(c), em que o CO foi usado tanto como uma fonte de carbono quanto como um precursor de reagente. As paredes do reator, compostas na maior parte de ferro, também serviram como um precursor de reagente, tendo em vista que o CO₂ e o vapor de água foram formados sobre as paredes do reator na zona de aquecimento. A Figura 12 mostra os espectros típicos de FT-IR obtidos nas condições do desenvolvimento dos CBFFCNTs nas temperaturas do reator de 924°C. Os principais produtos gasosos foram H₂O e CO₂ com as concentrações de 120 e 1540 ppm. Foi experimentalmente observado que a composição efluente não mudou consideravelmente quando a fonte de partículas de ferro foi desligada, isto é, quando a corrente através do HWG foi desligada. Conseqüentemente, o CO₂ e o H₂O formaram-se nas paredes do reator. As Figuras 13 a 15 são exemplos de CBFFCNTs e de seus espectros de EELS, mostrando a presença de oxigênio em ligações covalentes entre o CNT e o fulereno e/ou molécula com base no fulereno.

Exemplo 4: Efeito dos Reagentes e da temperatura

[00094] Este exemplo ilustrando o efeito dos reagentes e/ou da temperatura sobre a quantidade de fulerenos e/ou de moléculas com base em fulereno formadas sobre os nanotubos de carbono, foi realizado com o uso de um reator de ferroceno, e vapor de água e dióxido como reagentes. Foi descoberto que as concentrações ótimas de reagente situaram-se entre 45 e

245 ppm, preferivelmente entre 125 e 185 ppm, para a água, e entre 2000 e 6000 ppm, preferivelmente cerca de 2500 ppm, para o dióxido de carbono, com a densidade de fulereno mais alta acima de 1 fulereno/nm.

[00095] Quando quase nenhum vapor d'água era usado, então os nanotubos de carbono continham apenas um pequeno número de fulerenos e/ou moléculas à base de fulerenos. Além disso, foi observado que, quando do uso de altas concentrações de vapor d'água (> 365 ppm) ou dióxido de carbono (> 6250 ppm), o principal produto continha apenas poucos nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado.

[00096] Além disso, o efeito da temperatura do reator sobre o produto foi estudado com vapor d'água com 145 ppm introduzido no reator. Nas temperaturas de 1100 e 1150°C, apenas partículas foram produzidas. A cobertura máxima dos fulerenos foi observada em 1000°C e a quantidade de fulerenos decresceu com o decréscimo da temperatura abaixo dos 800°C.

Resultados

[00097] A Figura 1 mostra o material típico produzido com o método de acordo com a presente invenção. As imagens de HR-TEM revelaram que o revestimento continha fulerenos. Sua natureza esférica foi confirmada pela inclinação das amostras. As medições estatísticas realizadas com base nas imagens de HR-TEM revelaram que a maioria dos fulerenos ligados compreende C_{42} e C_{60} (Figura 4). De forma importante, uma fração substancial é de fulerenos C_{20} , os dodecaedros menores possível. Tais estruturas nunca haviam sido observadas nas amostras produzidas pelos métodos de produção dos fulerenos da técnica anterior.

[00098] As medições da Espectroscopia de raio-X de Dispersão de Elétrons (EDX) e da Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica (EELS) revelaram a presença de oxigênio nas estruturas de CNT funcionalizadas com fulereno. A análise química elementar da amostra de CNTs funcionalizados com fulerenos igualmente produzida foi realizada com um microscópio

eletrônico de transmissão de emissão de campo (Philips CM200 FEG). Os espectros de EELS da amostra sintetizada pelo uso de hidrogênio gasoso puro através do HWG, são mostrados na Figura 5. Pode-se observar a presença de oxigênio nos CNTs funcionalizados com fulereno indicando uma ligação covalente através de oxigênio e/ou oxigênio contendo ligações em ponte.

[00099] Para uma caracterização independente das estruturas em questão, a absorção visível por Ultravioleta (UV-vis) espectrométrica de massa de Tempo-de-Vôo de Ionização da Dessorção a Laser Assistida pela Matriz (MALDI-TOF), Infra-Vermelho de Transformação (FT-IR) e as medições espectroscópica de Raman, sobre as amostras, foram realizadas. Os espectros de absorção por UV-vis de uma amostra em n-hexano são consistentes com a presença tanto dos nanotubos quanto dos fulerenos (Figura 6). A estrutura de ondulação característica em comprimentos de onda acima dos 600 nm, é devida às singularidades de van Hove conhecidas por CNTs. Além dos picos característicos de fulereno de C_{60} (por exemplo, um fraco pico em 256 nm), outras bandas em 219, 279 e 314 nm pareceram deslocadas ou diferentes dos picos de fulereno de 212 e 335 nm. Isso pode ser explicado pela presença de vários fulerenos, bem como da forte assimetria induzida por ligação covalente ao nanotubo. Esta assimetria pode remover a degeneração do espectro de elétrons para revelar as bandas adicionais, isto é, o alargamento dos picos existentes ou o aparecimento de novos picos.

[000100] Tendo em vista que os fulerenos se acham localizados sobre as superfícies dos CNTs, a dispersão de Raman dos fulerenos pode ser semelhante à dispersão de Raman intensificada superficialmente (SERS), em que os CNTs metálicos atuam como um substrato de intensificação. O sinal dos fulerenos foi forte quanto à irradiação de laser vermelho (633 nm) (o laser vermelho ressonantemente excita a maior parte dos CNTs metálicos) em comparação com os lasers verde (514 nm) e azul (488 nm) para os quais o sinal dos CNTs exclusivamente semicondutores pode ser distinguido. FT,

Raman (1064 nm), apesar do comprimento de onda da ressonância do CNT metálico (portanto, apenas uma pequena fração de CNTs metálicos suficientemente espessos pode responder), ainda retém o aspecto dos fulerenos muito fraco em 1400 cm^{-1} entre as bandas D e G junto com um aspecto forte dos fulerenos do modo $H_g(1)$ em 265 cm^{-1} . Isto pode ocorrer porque o fator de intensificação para a SERS aumenta com o comprimento de onda, não obstante o próprio sinal decresça. Os espectros de Raman das estruturas estudadas apresentam uma banda G pronunciada em 1600 cm^{-1} , associada com os CNTs, e uma banda D dispersiva fraca em 1320 a 1350 cm^{-1} , dependendo da energia de excitação. Além disso, os aspectos característicos em 1400 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} podem ser associados com os fulerenos, embora eles sejam consideravelmente deslocados em comparação com o pico de 1469 cm^{-1} do modo pentagonal $A_g(2)$ e pico de 1427 cm^{-1} do modo $H_g(2)$ de Raman de primeira ordem para C_{60} puro. No caso de CNTs modificados com C_{60} de uma técnica anterior, não existiu quase nenhum deslocamento no sinal do fulereno, o que demonstra que a simples moagem mecânica dos fulerenos com CNTs produz estruturas fundamentalmente diferentes daquelas descritas neste pedido de patente. Um tal amolecimento dramático dos modos $A_g(2)$ e $H_g(2)$ pode correlacionar-se com a reconstrução nos espectros eletrônicos encontrados em UV por causa da forte interação com os CNTs.

[000101] É importante que o espectro de Raman dos nanocompósitos de CNT C_{60} produzido pela moagem mecânica da técnica anterior dos fulerenos com CNTs, não apresentasse um deslocamento semelhante na posição do pico de C_{60} , indicando a diferença fundamental entre as estruturas comparadas.

[000102] O espectro de MALDI-TOF obtido da amostra de CNT funcionalizada com fulereno, com diclorometano como uma matriz (Figura 8), apresenta picos de diferentes fulerenos ionizados e hidrogenados contendo até três átomos de oxigênio. Os principais picos do espectro de MALDI-TOF são atribuídos a C_{60} ($C_{60}H_2$, $C_{60}H_2O$) e a C_{42} ($C_{42}COO$). Portanto, com base

nas medições de MALDI-TOF, pode-se observar que os fulerenos são ligados aos CNTs através ou de ligações em ponte de éter (preferivelmente para os fulerenos maiores do que C_{54}) ou de éster (para os fulerenos menores). De modo a confirmar este fato, medições de FT-IR foram realizadas (Figura 9). Pode-se observar da presença de ambos os grupos de éter e de éster nas amostras.

[000103] A fim de confirmar que os fulerenos observados nos CNTs são covalentemente ligados, foi tentado tanto evaporar quanto dissolver os fulerenos ligados. A presença de fulerenos sobre os tubos após os tratamentos de calor e de solvente, deve indicar a natureza covalente da ligação entre os fulerenos e os CNTs. O tratamento térmico das amostras em hélio ou argônio inertes/atmosferas de hidrogênio não apresentou nenhuma mudança nas estruturas de fulereno-CNT observadas. Uma lavagem cuidadosa dos FFCNTs em diferentes solventes (hexano, tolueno e decalina) não resultou em qualquer alteração significativa das amostras examinadas. Além disso, uma pesquisa espectrométrica de massa do solvente após a lavagem de CNT não revelou a presença de quaisquer fulerenos dissolvidos, ainda apoiando a conclusão de que os fulerenos foram covalentemente ligados aos nanotubos.

[000104] Nossos cálculos com base na teoria funcional da densidade atomística mostraram que os sistemas compostos de fulerenos covalentemente ligados através de grupos éster com nanotubos de vacância única podem existir, não obstante as configurações admitidas sejam metaestáveis com relação a formar tubos perfeitos junto com os fulerenos oxidados (Figura 16a). Os cálculos com um modelo Hamiltoniano que tenham sido aplicados com sucesso para descrever a formação dos dormentes e a fusão dos fulerenos, mostraram que, além das ligações em ponte com base em oxigênio, isto é, grupos de ligação em ponte contendo oxigênio, alguns fulerenos são diretamente ligados covalentemente aos CNTs ou ainda produzem estruturas híbridas. Os resultados para as diferentes ligações de fulerenos sobre um

nanotubo (8, 8) são apresentados nas Figuras 16b-e. Uma das geometrias híbridas viáveis envolve fulerenos imperfeitos, por exemplo fulerenos semelhantes a hemisfério, covalentemente ligados a nanotubos defeituosos. Tais estruturas covalentemente ligadas, remanescentes de embriões sobre um ramo, são descritos nas Figuras 16d e 16e e podem ser reconhecidos nas imagens de HR-TEM. As energias de ligação locais nestas estruturas sugerem que nenhum dos átomos seja menos estável do que aqueles em uma molécula de C_{60} .

[000105] No que diz respeito ao mecanismo da formação de material híbrido, as observações do HR-TEM sugerem que tanto os fulerenos quanto os CNTs originam-se do carbono grafítico precipitado na superfície de, por exemplo, nanopartículas de Fe catalisando o desproporcionamento do CO. Isto é apoiado pelos resultados da simulação da Dinâmica Molecular predizendo que várias nanoestruturas de carbono são formadas na superfície de tais catalisadores. Um mecanismo para a formação do CNT de parede única acha-se em condições de estado estacionário em que o carbono continuamente se precipita na superfície das partículas de catalisador para formar uma camada ininterrupta, cobrindo parcialmente a partícula de catalisador. A presença de anéis heptagonais de carbono nesta camada é um pré-requisito para a curvatura Gaussiana negativa encontrada na localização em que o nanotubo se desenvolve a partir da nanopartícula de Fe. Esta curvatura negativa, junto com as instabilidades na formação da estrutura de carbono, induzida pelas camadas de carbono de ondulação de ataque químico por oxidação, pode causar uma reestruturação espontânea da folha de carbono incipiente para formar os fulerenos.

[000106] A singularidade deste método para produzir fulerenos é intensamente suportada por dois fatos. Primeiro, embora a síntese de fulerenos C_{60} seja tipicamente não favorecida na presença de abundante hidrogênio (uma vez que ele pode danificar carcaças incipientes), o

hidrogênio pode rapidamente terminar as ligações pendentes disponíveis e assim estabilizar os menores fulerenos. É importante notar que o hidrogênio foi ou introduzido ou formado *in situ* nas configurações experimentais descritas. Segundo, os menores fulerenos C_{20} não foram observados nos processos convencionais da técnica anterior, porque, diferente do C_{60} , eles não são formados espontaneamente na condensação do carbono ou nos processos de recozimento de agrupamentos.

[000107] Os CNTs funcionalizados com fulereno são interessantes para a emissão de campo (FE) de elétrons frios por causa do grande número de superfícies altamente curvas que atuam como sítios de emissão sobre os CNTs condutivos. No material de acordo com a presente invenção, os fulerenos podem atuar como sítios de emissão de elétrons e podem reduzir a voltagem de entrada e aumentar a corrente de emissão. Isto foi confirmado pela medição da FE de uma matriz de CNTs não funcionalizados depositados no plano e CNTs funcionalizados com fulereno. As medições foram feitas com o uso de espaçador de 450 μm e 675 μm entre o cátodo e o ânodo, e um orifício de 2 mm. A densidade de corrente média versus o campo elétrico é mostrada na Figura 10a junto com os resultados obtidos dos melhores emissores de campo conhecidos. Os FFCNTs demonstram uma baixa entrada de campo de cerca de 0,65 V/ μm e uma elevada densidade da corrente em comparação com os CNTs não funcionalizados. Observe-se que os CNTs não funcionalizados, sintetizados em condições semelhantes, porém sem adição de agentes de ataque químico, tinham uma entrada de campo para FE tão elevada quanto 2 V/ μm . O gráfico de Fowler-Nordheim, na inserção da Figura 10a, tem um joelho característico em baixas correntes, que corresponde aos pulsos de corrente temporal que são uma manifestação da natureza discreta dos sítios de emissão de elétrons (ver a Figura 10b). A pesquisa demonstrou desempenho da FE similar da amostra de CoMoCAT conforme produzida de CNTs de parede única.

[000108] A natureza química da ligação entre os CTNs e os fulerenos pode também ser confirmada por duas observações experimentais adicionais. Primeiro, sabe-se que os fulerenos não covalentemente ligados são altamente móveis sobre a superfície dos CNTs sob exposição a um feixe de TEM, enquanto nossas observações do TEM mostraram fulerenos como sendo estacionários. Segundo, as medições da FE demonstraram emissão de elétrons muito estável e reproduzíveis das amostras de CBFFCNTs. Se os fulerenos não fossem fortemente ligados aos CNTs, o efeito do seu destacamento deveria ser experimentalmente observado como uma mudança na forma da corrente através da curva de intensidade de campo através do tempo.

[000109] A invenção não se acha limitada meramente aos exemplos de formas de realização referidos acima; em vez disso, muitas modificações são possíveis dentro do escopo do propósito da invenção, definido pelas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado, compreendendo um ou mais fullerenos individuais e/ou moléculas individuais com base em fullereno ligadas ao nanotubo de carbono, caracterizado pelo fato de que a ligação entre ditos fullerenos e/ou moléculas com base em fullereno e dito nanotubo de carbono é covalente e é formada na superfície externa e/ou na superfície interna da parede lateral do dito nanotubo de carbono.

2. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fullereno e/ou a molécula com base em fullereno, compreendem de 20 a 1000 átomos.

3. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o fullereno e/ou a molécula com base em fullereno são covalentemente ligados através de um ou mais grupos de ligação em ponte e/ou são direta e covalentemente ligados.

4. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o grupo de ligação em ponte compreende oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, um amino, um tiol, um éter, um éster, um grupo carboxílico e/ou um grupo contendo carbono.

5. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o fullereno e/ou a molécula com base em fullereno, são direta e covalentemente ligados através de uma ou mais ligações de carbono.

6. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende um nanotubo de carbono de parede única, dupla ou múltipla ou um nanotubo de carbono compósito.

7. Nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado de acordo

com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que é formulado como uma dispersão sólida, líquida e/ou gasosa, uma estrutura sólida, um pó, uma pasta, uma suspensão coloidal e/ou é depositado sobre uma superfície e/ou é sintetizado sobre uma superfície.

8. Nanotubo de carbono fulereno-funcionalizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é ligado através de um ou mais fulerenos e/ou de moléculas com base em fulereno, a um ou mais nanotubos de carbono e/ou nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado.

9. Método para produzir um ou mais nanotubos de carbono fulereno-funcionalizado como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende:

ligar em ponte uma ou mais partículas de catalisador e fontes de carbono e pelo menos dois reagentes incluindo CO_2 e H_2O , em que a concentração de H_2O é entre 45 e 245 ppm e a concentração de CO_2 é entre 2000 e 6000 ppm, em contato entre si e aquecer em um reator a uma temperatura entre 250 a 2500 °C para decompor cataliticamente as fontes de carbono na superfície das partículas do catalisador junto com os reagentes para produzir nanotubos de carbono fulereno-funcionalizados ligados covalentemente e coletar os nanotubos de carbono fulereno-funcionalizados.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a fonte de carbono é selecionada de um grupo, o qual consiste em metano, etano, propano, etileno, acetileno, benzeno, tolueno, xileno, trimetilbenzeno, metanol, etanol, octanol, tiofeno e monóxido de carbono.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o reagente é um agente de ataque químico.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 11, caracterizado pelo fato de que o reagente é selecionado de um grupo

que consiste em hidrogênio, nitrogênio, água, dióxido de carbono, óxido nítrico, dióxido de nitrogênio, oxigênio, ozônio, monóxido de carbono, octanol, tiofeno e hidreto.

13. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a partícula de catalisador compreende um metal, preferivelmente um metal de transição e/ou uma combinação de metais e/ou de metais de transição.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 13, caracterizado pelo fato de que a partícula de catalisador compreende ferro, cobalto, níquel, cromo, molibdênio e/ou paládio.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que a partícula de catalisador é produzida com o uso de um precursor químico e/ou pelo aquecimento de um metal ou substância contendo metal.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 15, caracterizado pelo fato de que a quantidade de fulereno e/ou de moléculas com base em fulereno produzidas sobre o nanotubo de carbono, é ajustada pelo ajuste da quantidade de um ou mais reagentes usados, pelo ajuste da temperatura de aquecimento e/ou pelo ajuste do tempo de permanência.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 16, caracterizado pelo fato de que o aquecimento é realizado em uma temperatura de 600 a 1000°C.

18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 17, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a seguinte etapa:
introduzir um ou mais reagentes adicionais.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 18, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a seguinte etapa:
introduzir um ou mais aditivos para produzir um material

compósito de nanotubo de carbono fullereno-funcionalizado.

20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 19, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a seguinte etapa:

coletar o um ou mais nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado produzidos e/ou o material compósito de nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado em uma dispersão sólida, líquida e/ou gasosa, uma estrutura sólida, um pó, uma pasta, uma suspensão coloidal e/ou como uma película e/ou deposição superficial.

21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 20, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a seguinte etapa:

depositar uma dispersão dos nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado produzidos e/ou material compósito de nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado, sobre uma superfície e/ou dentro de uma matriz e/ou uma estrutura em camadas e/ou um dispositivo.

22. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 21, caracterizado pelo fato de que os nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado são produzidos em uma fase gasosa como um aerossol e/ou sobre um substrato.

23. Material funcional caracterizado pelo fato de que é produzido com o uso de um ou mais nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

24. Película espessa ou fina, uma linha, um fio ou uma estrutura em camadas ou tridimensional, caracterizada(o) pelo fato de que são produzidos com o uso de um ou mais nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, ou um material funcional de acordo com a reivindicação 23.

25. Dispositivo, caracterizado pelo fato de que é produzido mediante o uso de um ou mais nanotubos de carbono fullereno-funcionalizado como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, e/ou um material

funcional como definido na reivindicação 23, e/ou uma película espessa ou fina, uma linha, um fio ou uma estrutura em camadas ou tridimensional como definida(o) na reivindicação 24.

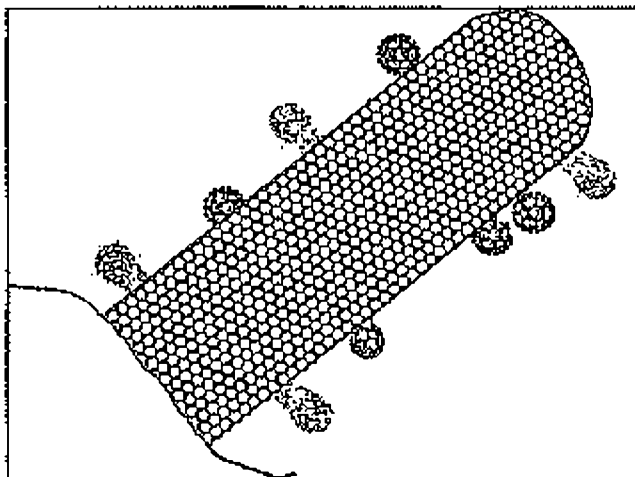


Fig. 1a

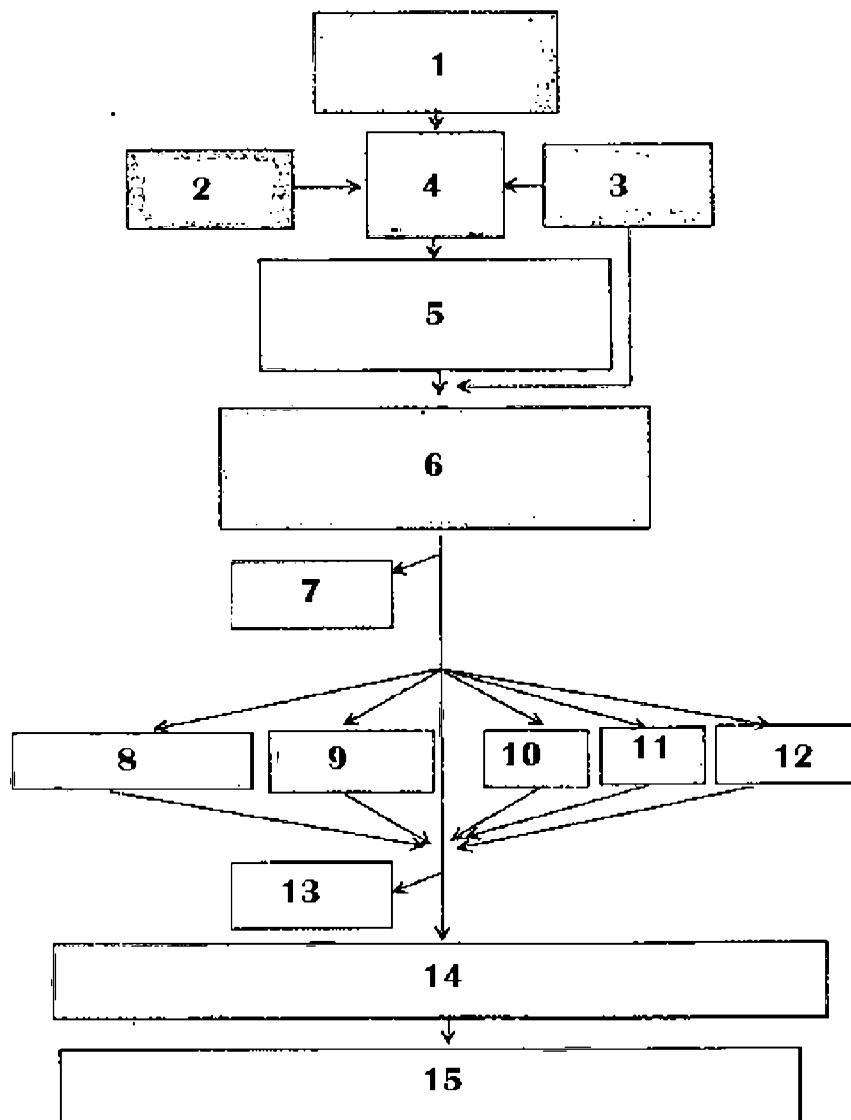


Fig. 1b

Fig. 1c

Fig. 1d

Fig. 1e

Fig. 2

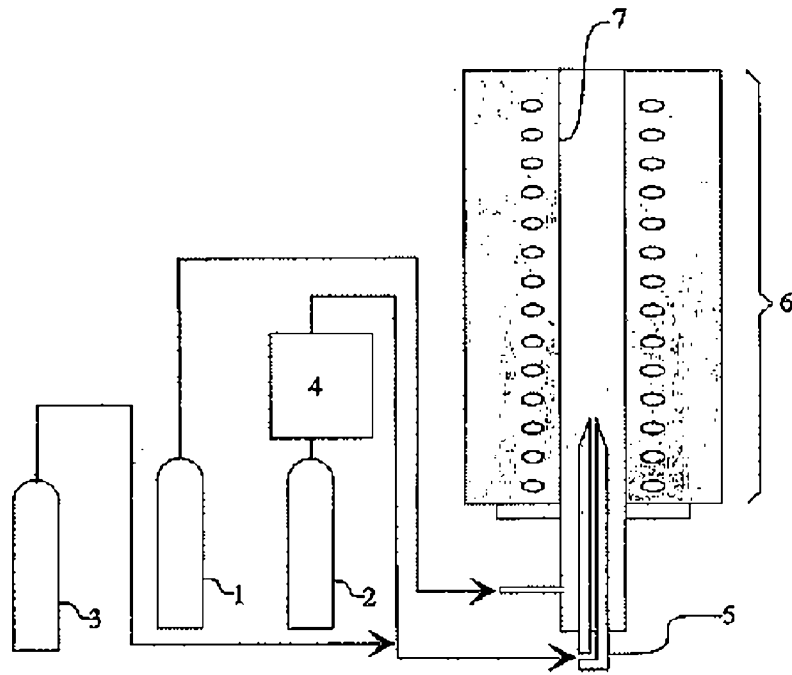


Fig. 3a

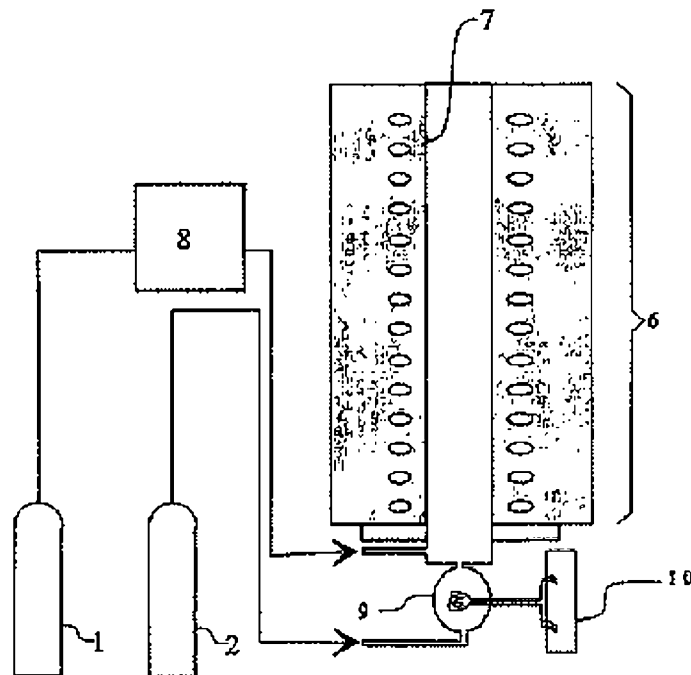


Fig. 3b

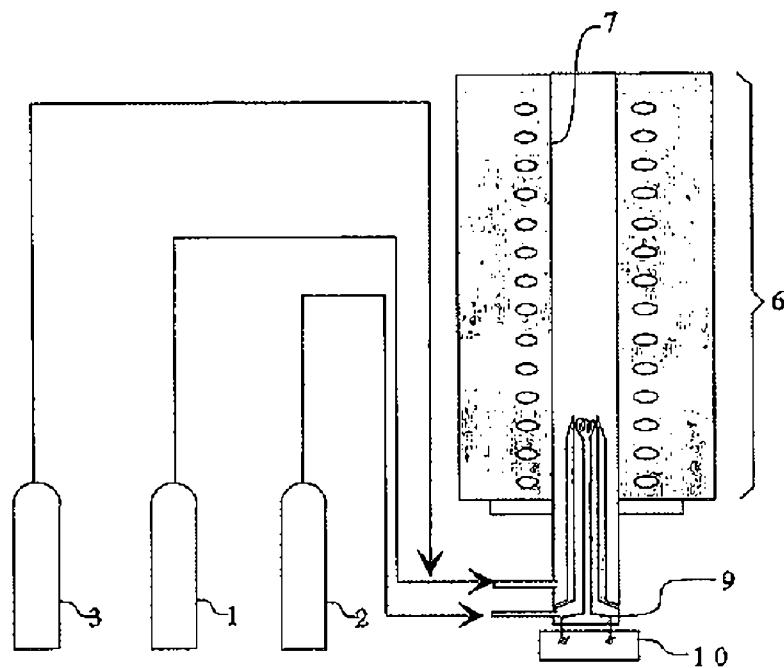


Fig. 3c

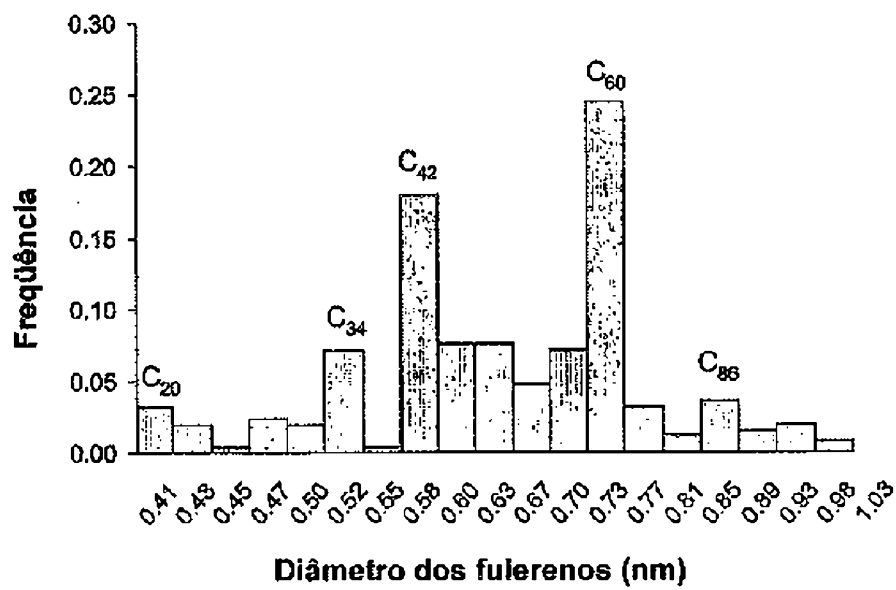


Fig. 4

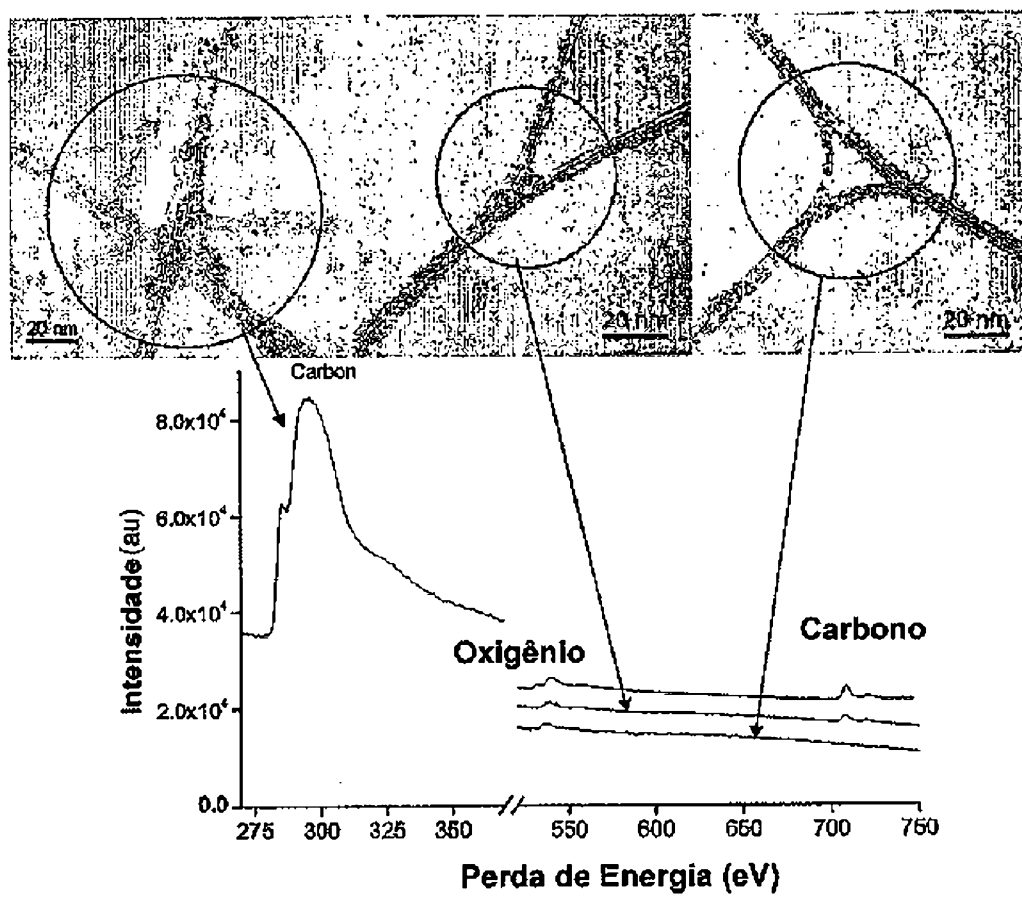


Fig. 5

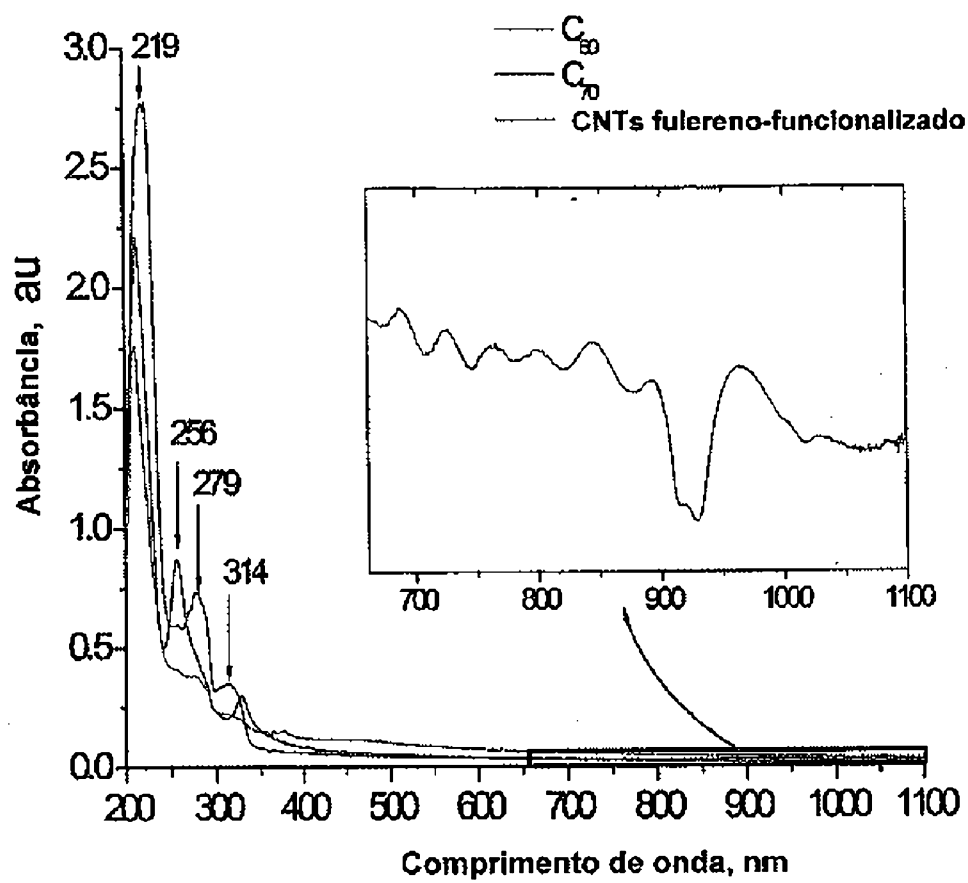


Fig. 6

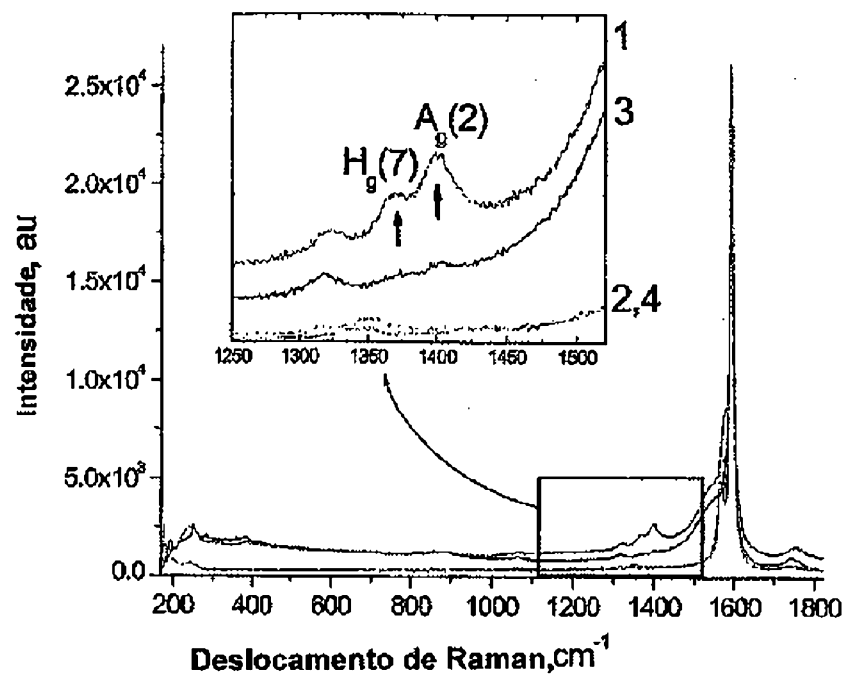


Fig. 7

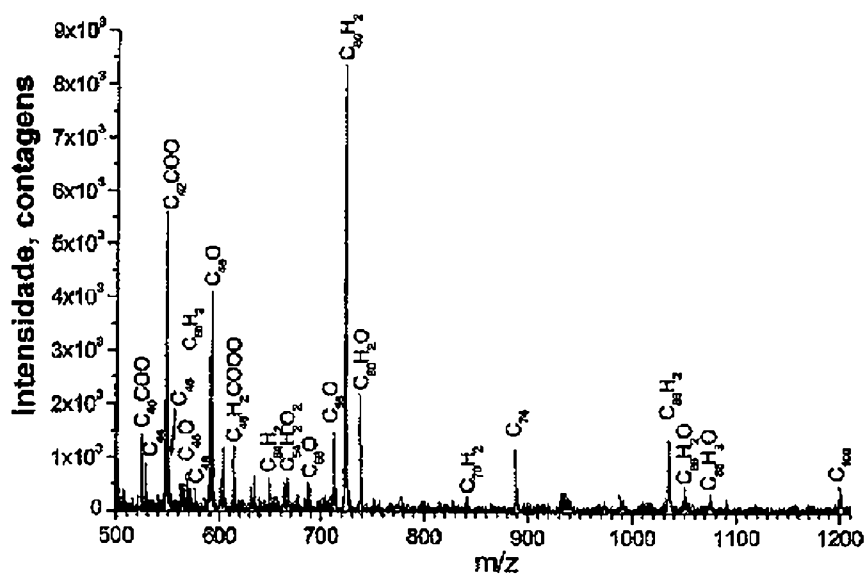


Fig. 8

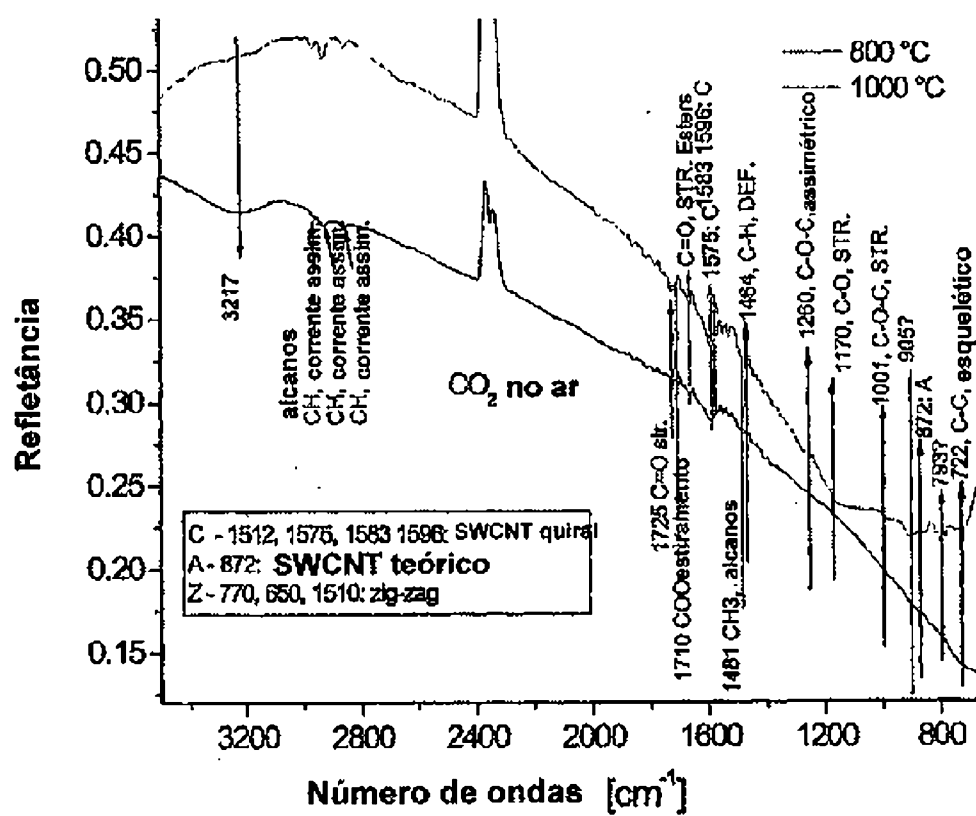


Fig. 9

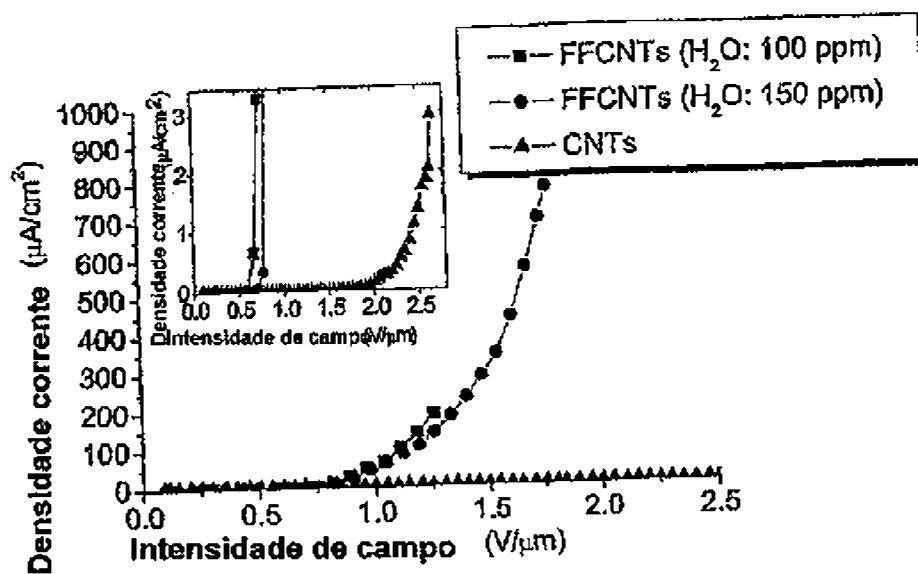


Fig. 10a

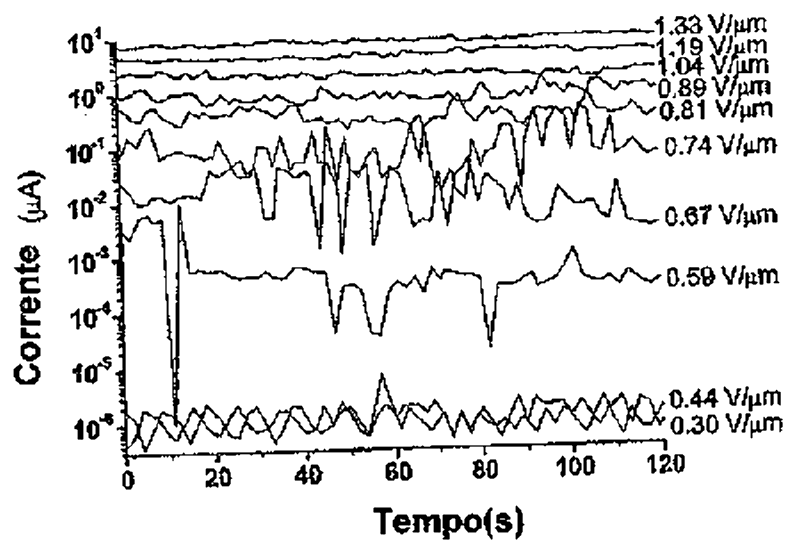
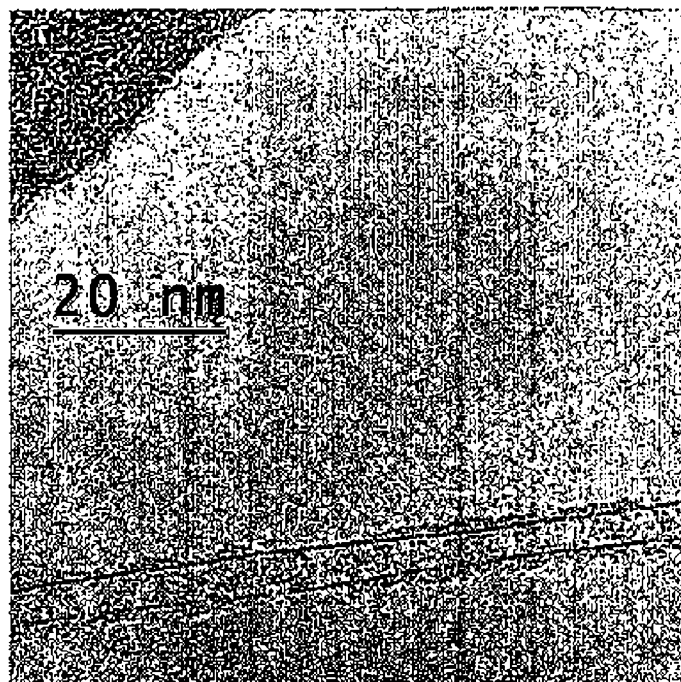
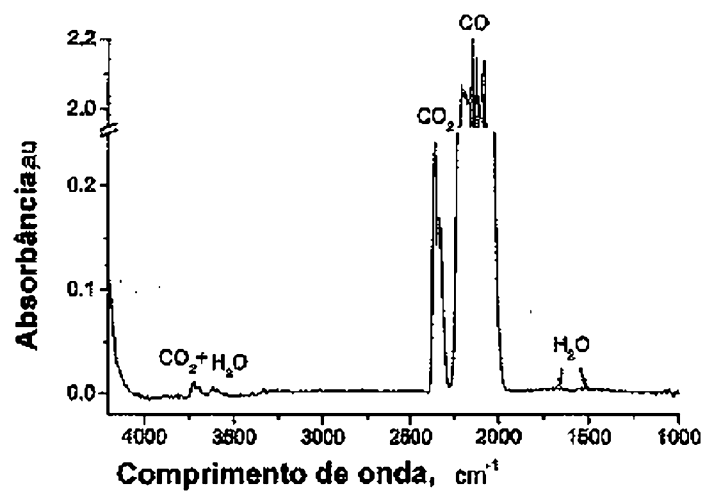


Fig. 10b

**Fig. 11****Fig. 12**

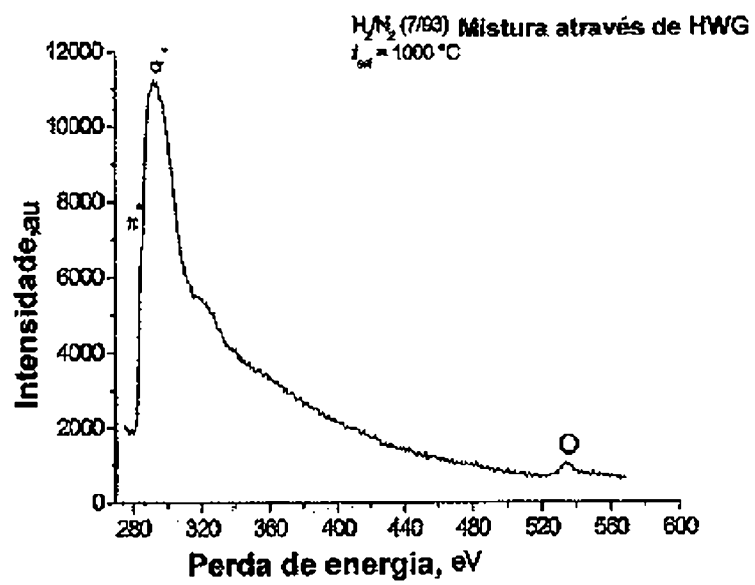
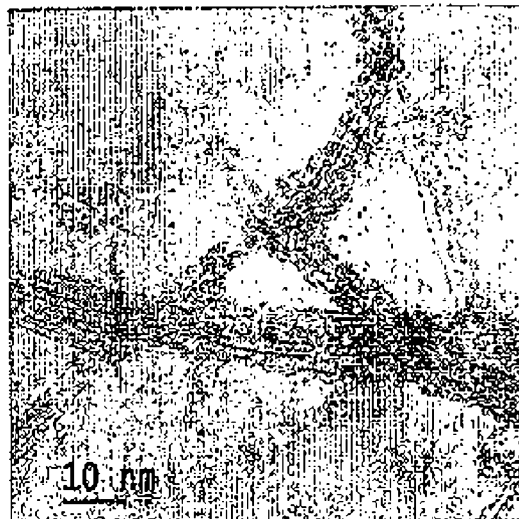


Fig. 13

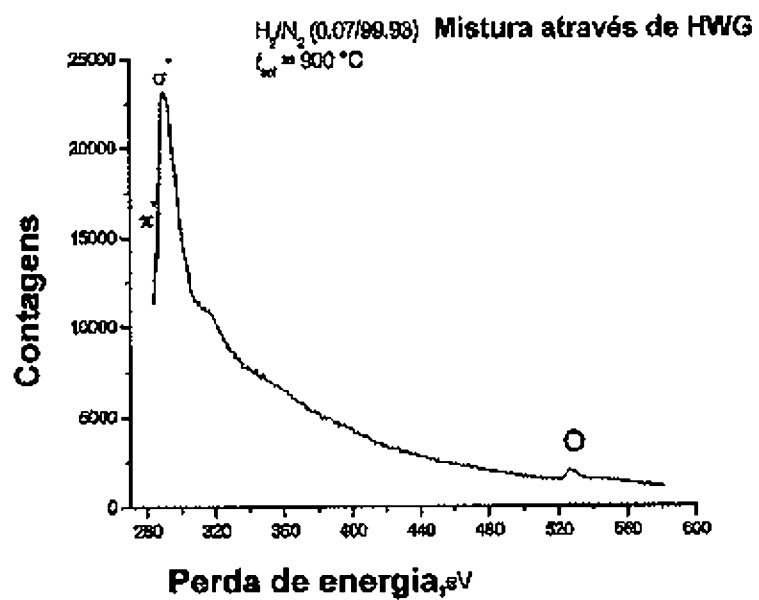
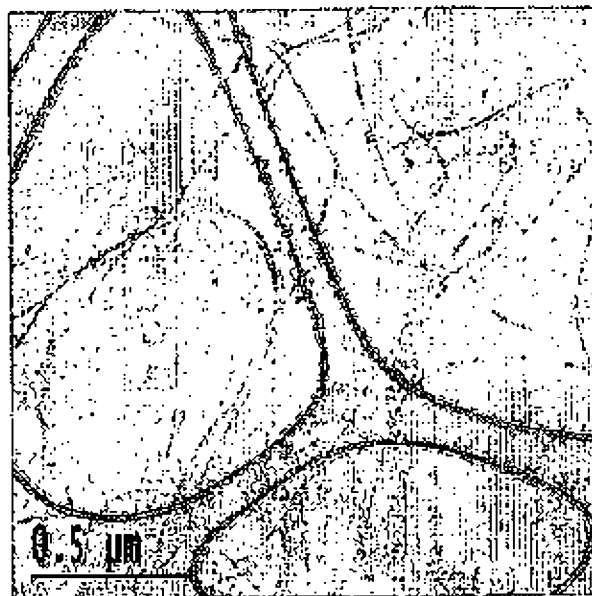


Fig. 14

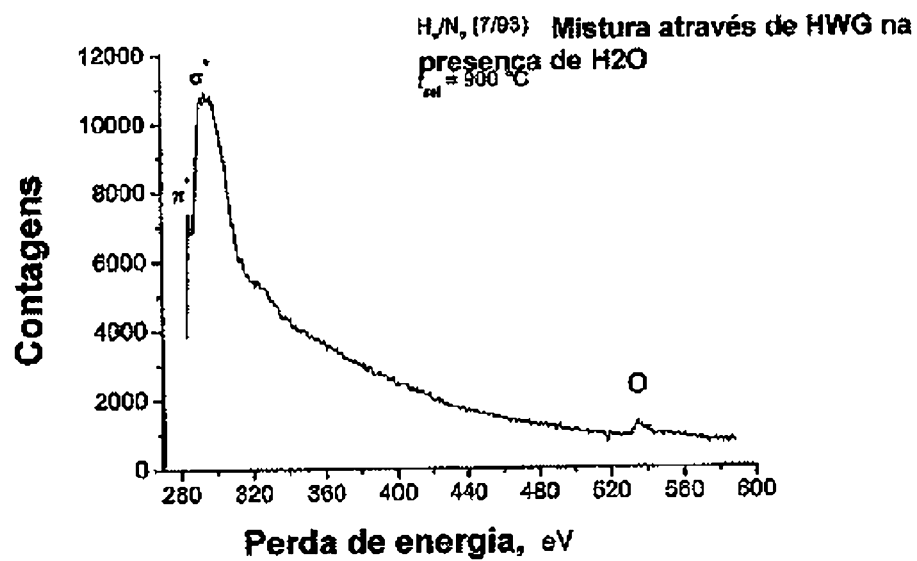


Fig. 15



Fig. 16a

Fig. 16b

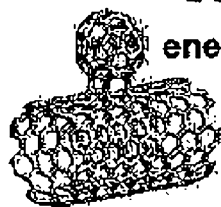
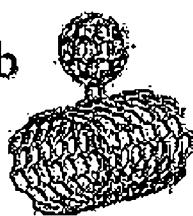


Fig. 16c

energia, eV

- -6.86
- -6.75
- -6.88
- -6.86
- -7.06
- -7.16
- -7.26
- -7.39
- -7.46
- -7.60
- -7.68

Fig. 16d

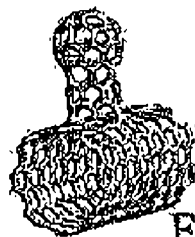
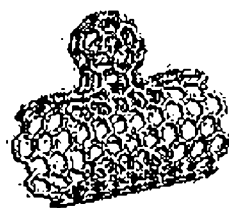


Fig. 16e