

## 5

### **SW e MWNTs dopados com N em função da atmosfera de reação**

Este capítulo apresenta uma pesquisa detalhada do crescimento de nanotubos dopados com nitrogênio de parede única e múltiplas paredes utilizando a técnica de CVD.

Os resultados mais interessantes que serão mostrados, esclarecem como a morfologia depende fortemente da composição da atmosfera de reação. Se os experimentos forem feitos em uma atmosfera determinada unicamente pela pressão vapor dos componentes da fonte, é possível conseguir homogeneidade utilizando seja fontes puras de C/N ou baixas concentrações desta em um solvente que faça o papel de fonte de C puramente. Baixo estas condições também a temperatura têm um papel importante na distribuição de diâmetros. Isto será analisado em detalhe nas próximas seções de este capítulo.

#### **5.1**

##### **Estágio atual da pesquisa neste campo**

Quando queremos fazer NTs dopados com N, a escolha da fonte de carbono/nitrogênio é um dos elementos chave para o crescimento de material de alta qualidade como já foi mencionado no capítulo 3. Durante o processo de síntese a formação de diferentes espécies gasosas que contêm N, assim como diferentes ambientes químicos na estrutura sólida, são inevitáveis. A quantidade relativa de cada forma produzida, depende tanto dos parâmetros de síntese, quanto da fonte de C/N utilizada. Isto pode ser analisado dos trabalhos reportados na literatura na síntese de nanotubos dopados com N (34, 33, 35, 36, 37). A pesar de ter sido observado que a temperatura joga um papel definitivo na formação dos diferentes ambientes químicos, as condições favoráveis para produzir nanotubos relacionado com a utilização de fontes puras o misturadas não tem sido devidamente esclarecido. Por isto é importante caracterizar os produtos em relação à composição da atmosfera de reação.

A grande maioria, se não forem todos os métodos de CVD, utilizam fontes de C/N diluídas em fontes cujos resultados na produção de SWNTs é muito

efetiva. Até que ponto é isto válido? Qual a diferença entre uma fonte pura e uma diluída.

A incorporação de N nas paredes dos tubos não é necessariamente energeticamente desfavorecida quando fontes puras são utilizadas, como se acredita em geral. Na verdade, o problema está relacionado à janela de temperatura na que os nanotubos incorporam os hetero-átomos nas suas paredes utilizando CVD com *floating* e *supported catalysts*. Isto, evidentemente combinado com a fonte precursora, jogam um papel muito importante na formação não só de nanotubos, senão também diferentes estruturas com N em diferentes ambientes químicos.

Em este contexto, as séries de experimentos aqui apresentadas, foram feitas com diferentes concentrações de acetonitrilo diluído em etanol. O acetonitrilo foi já utilizado com sucesso para produzir MWNTs com N (31). No caso do etanol, a escolha foi feita porque é bem sabido que o etanol gera amostras de SWNTs de boa qualidade e grande quantidade (67, 68). Ambas as duas fontes líquidas têm valores próximos de pressão de vapor, e isto é uma vantagem para o propósito aqui estabelecido. A seguinte seção depende completamente desta idéia.

## 5.2 A fonte

Como já foi mencionado, vamos considerar a composição da fonte entre acetonitrilo puro e misturas de etanol/acetonitrilo. Estes dois líquidos têm valores de pressão de vapor muito similares e portanto chegam a uma saturação da evaporação media muito próxima. Já que os seus pesos moleculares são similares, e levando em conta a lei de Graham, a taxa de efusão da mistura destes dois vapores é inversamente proporcional à massa das partículas de cada fonte. Esta lei é de fato aplicável nas condições experimentais de alto vácuo nas que foram feitos os experimentos. A descrição deste sistema de CVD se encontra no capítulo 3 (ver fig 3.3). Em este caso em particular, a taxa  $R_A/R_E \sim 1$ , permite considerar uma contribuição relativa proporcional das duas componentes da solução nos experimentos de deposição química na fase de vapor.

No que tem a ver com mecanismo de formação dos nanotubos, é claro que o crescimento dos nanotubos acontece quando a supersaturação leva à precipitação do carbono em estruturas cristalinas tubulares e isto se consegue com a decomposição da fonte em presença de catalisadores. Porém, nas altas temperaturas em que acontece a síntese dos nanotubos, a contribuição individual molecular de cada fonte tem também um papel muito importante.

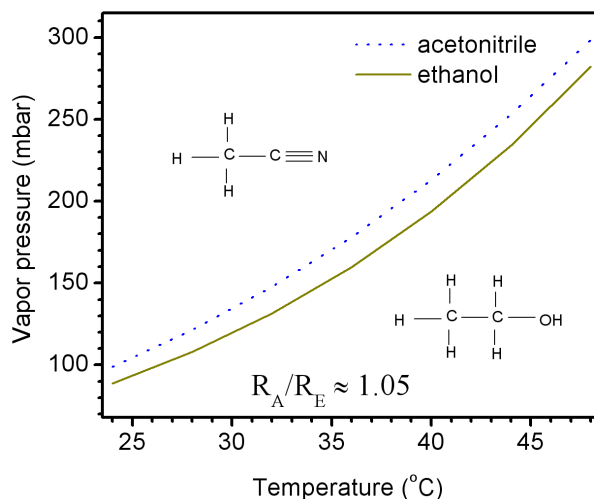


Figura 5.1: Pressão de vapor do acetoneitrilo e o etanol a temperatura ambiente.

Por esta razão a incorporação do nitrogênio precisa de outras considerações adicionais. A figura 5.1 é uma aproximação das curvas isobáricas do acetoneitrilo e o etanol puros. Utilizando simplesmente a pressão de vapor de fontes líquidas de C/N em métodos como CVD em alto vácuo, os parâmetros termodinâmicos da fonte têm que ser considerados com antecedência não somente para obter grandes quantidades de material dopado, senão também para controlar eficientemente o nível de dopagem dentro das estruturas. As condições de vaporização relativamente equivalentes que o acetoneitrilo e o etanol têm, permitem considerar a pressão da atmosfera de reação como um parâmetro adicional constante durante os experimentos. Já que a quantidade produzida é também de interesse, a pressão dentro do sistema experimental foi otimizada em  $\sim 85\text{mbar}$  para produzir a maior quantidade de nanotubos independentemente da fonte utilizada.

### 5.3

#### Dados Experimentais

Todos os experimentos foram feitos no sistema de HV-CVD descrito na seção 3.2. mas lembremos algumas particularidades destes experimentos:

- A dependência na temperatura é medida diretamente na zona quente com um termopar.
- Todos os experimentos foram feitos com uma pressão base melhor que  $1 \times 10^{-6}\text{mbar}$ .

- Métodos químicos foram utilizados na preparação de catalisadores (ver seção 3.2.3). Pós nanoestruturados dispersados em ethanol foram espalhados em substratos de Si por *drop coating*.
- Catalisadores: Catalisadores que contêm ferro em suspensão sólida em misturas de materiais porosos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 3\text{nm}$ ) e  $\text{MgO}$  ( $\sim 10\text{nm}$ ). A tabela 3.1 contém a composição detalhada.
- Composição da fonte: A proporção de ethanol para acetonitrilo foi variada em peso de 0% até 100%.
- Todos os parâmetros foram mantidos constantes durante os experimentos de síntese exceto pela temperatura.
- Um tratamento de redução foi utilizado para ativar o catalisador metálico dentro dos nano-pós porosos.

## 5.4

### SWNTs do ethanol

A composição dos catalisadores foi otimizada em primeiro lugar para obter nanotubos de carbono de uma fonte pura de ethanol. Como já foi mencionado, é bem conhecido que este solvente é muito utilizado na produção efetiva de SWCNTs e DWCNTs (45) e os catalisadores descritos na tabela 3.1 são ativos e facilitam a formação de nanotubos. O C2 e o C13 foram escolhidos entre eles. Do ponto de vista de qualidade não aparece diferença, mas sim no momento de levar em conta a quantidade produzida com esta fonte.

#### 5.4.1

##### Morfologia

A janela de temperatura otimizada para o crescimento de nanotubos de parede única e dupla com o ethanol, fica entre 800 e 1050°C. As micrografias de TEM na figura 5.4.1 são uma caracterização representativa de uma amostra típica de ethanol.

Em estas imagens é claramente observado que grandes quantidades de feixes de nanotubos são formados. Estes resultados de TEM podem ser corroborados no *bulk* com medidas de espectroscopia Raman.

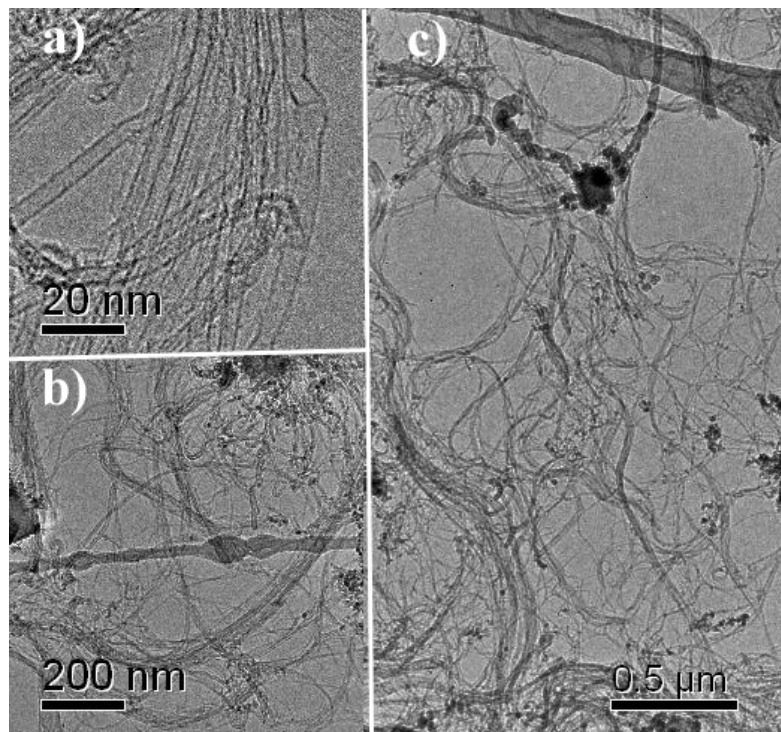


Figura 5.2: Caracterização de uma amostra típica de CNTs sintetizados de uma fonte pura de etanol. (a-b) Imagens em campo claro em alta resolução de uma amostra de SWNTs sintetizada a 950°C. (c) Imagem em campo claro de uma amostra de SWNTs feita com a mesma fonte mas a 830°C.

#### 5.4.2

##### Diâmetro e distribuição dos diâmetros

Os diâmetros de nanotubos finos vêm dados pela equação 4-6 na região do (RBM) (63). Para amostras feitas com etanol, um espectro típico de Raman é mostrado na figura 5.3. O *inset* representa a resposta no RBM utilizando a energia de excitação de 1.16eV entre 0.8 e 2nm e mostra a evidente presença de SWNTs. Isto, combinado com a baixa taxa D/G observada no espectro completo, confirma a alta qualidade do material. Com ambos os resultados de TEM e Raman, as amostras de etanol podem ser tomadas como referência sem problema nenhum.

Somente se for mencionado de maneira diferente, a mesma composição utilizada para as amostras de etanol foi utilizada para testar a reatividade das diferentes atmosferas contendo diferentes percentagem de etanol e acetonitrilo. Isto tem sido considerado já que a distribuição dos diâmetros nas amostras é também influenciado fortemente pelo tipo, mistura, uniformidade e tamanho das partículas catalisadoras. A partir deste ponto, três conjuntos de amostras sintetizados em presença de fontes de composições representativas

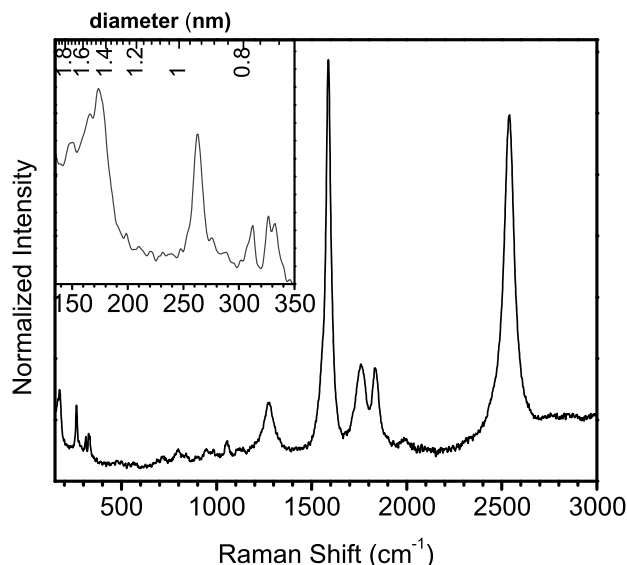


Figura 5.3: Espectro de Raman obtido de uma amostra típica de CNTs feitos com etanol. O inset mostra o RBM.

serão descritas com a finalidade de entender de melhor maneira os efeitos da atmosfera de reação no crescimento de nanotubos dopados com N.

## 5.5 Nanotubos de uma fonte rica em etanol com acetonitrilo diluído

### 5.5.1 Morfologia

O primeiro conjunto de amostras consiste em uma fonte de etanol com 10%wt de acetonitrilo. Das micrografias de TEM observadas na figura 5.4, fica claro que uma grande quantidade de feixes de SWNTs são obtidos, porém, comparando isto com a fonte de etanol puro, a formação de algumas estruturas tubulares com defeitos é inevitável. Se compararmos a figura 5.4.1c com a fig 5.4a, que dão uma vista geral das amostras tal como foram sintetizadas, evidentemente há uma maior presença de material catalítico residual aglomerado ao utilizarmos a fonte que têm acetonitrilo. Isto sugere a inibição da atividade catalítica nas temperaturas de reação ou a auto-pirólise da fonte contribuindo à formação de carbono amorfo aderido às partículas catalíticas. Com esta atmosfera de reação a temperatura aonde começa o crescimento dos SWNTs fica entorno de 880°C, que é um pouco mais alta

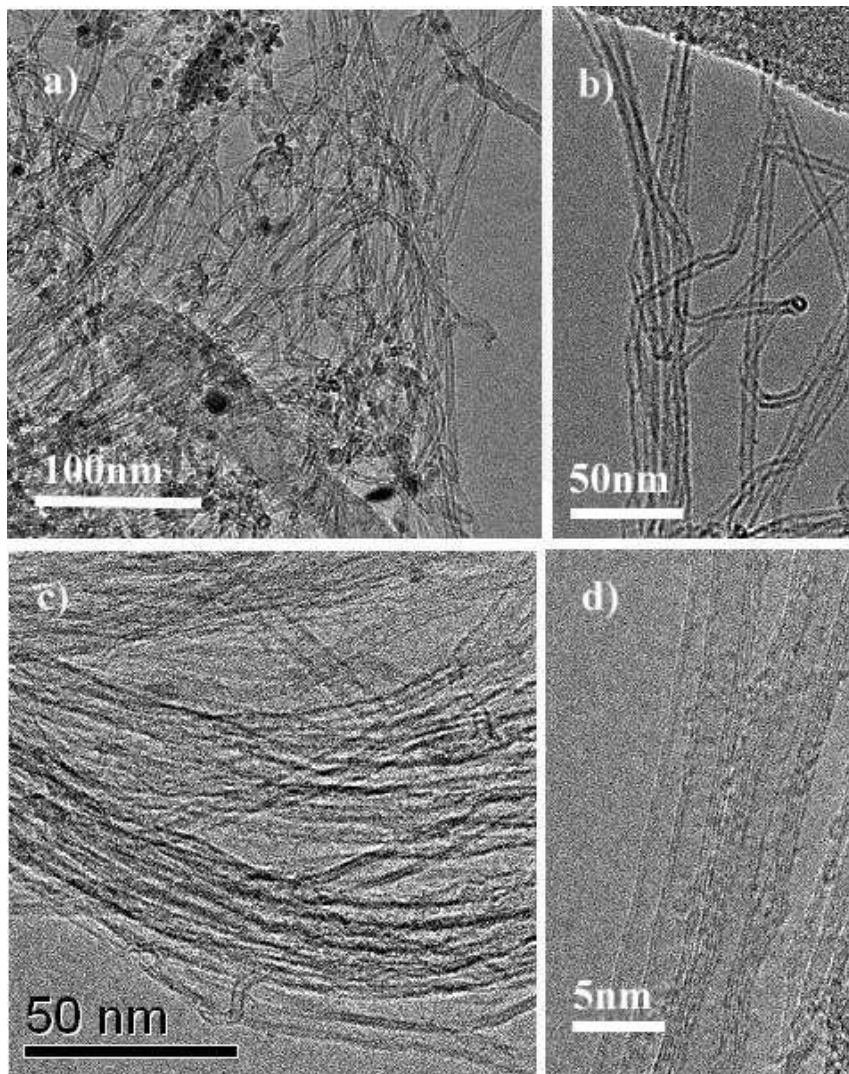


Figura 5.4: TEM de uma amostra típica de CNTs com N sintetizados com acetonitrilo diluído em etanol(1:9). (a) Micrografia em campo claro mostrando a morfologia geral da amostra. (b-c) Micrografias em alta resolução corroborando a morfologia com poucos defeitos dos tubos. (d) Micrografia de TEM em alta resolução mostrando a morfologia das amostras que contêm tanto MWNTs como SWNTs.

que aquela necessária para o etanol puro, embora a quantidade produzida seja menor. Nas figuras 5.4b e 5.4c, se observam nanotubos com baixa concentração de defeitos e feixes de SWNTs respectivamente. Porém, como podemos observar na imagem de alta resolução na fig 5.4d, a presença de poucos MWNTs também é evidente. Adicionalmente, se observa que a janela de temperatura para a síntese decresce.

### 5.5.2

## Análise Raman

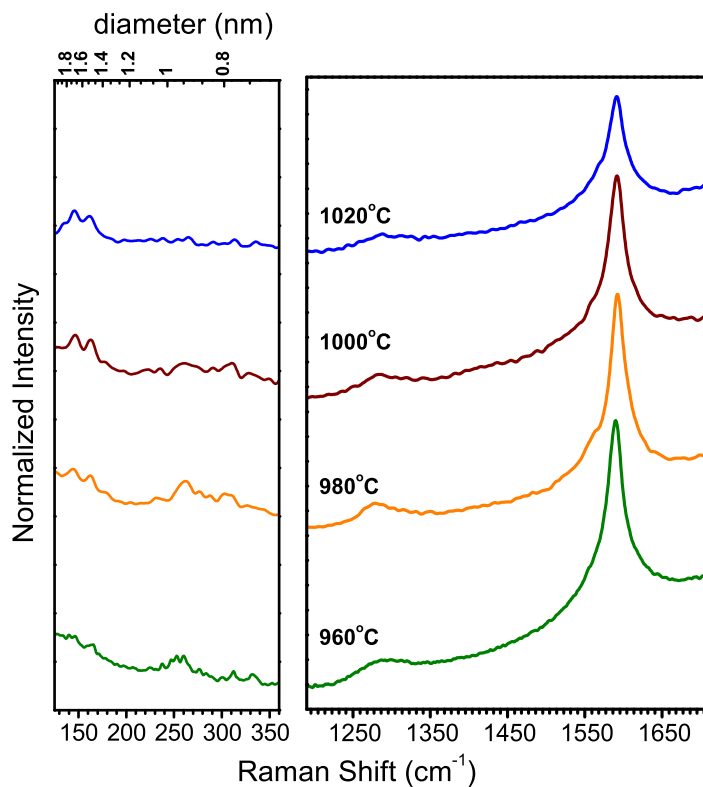


Figura 5.5: Espectro de FT-Raman de amostras de NT feitos com uma fonte de acetonitrilo diluído em etanol (1:9) na faixa de temperatura de 960 a 1020°C.

Os espectros de FT-Raman obtidos das amostras feitas a diferentes temperaturas da atmosfera de 10% de acetonitrilo são mostradas na fig 5.5. A taxa D/G permanece praticamente sem mudança nenhuma com exceção do espectro superior. Este representa a maior temperatura e de fato sugere o crescimento de tubos mais defeituosos. Além disto, analisando a região dos RBM é evidente que os diâmetros e a distribuição dos diâmetros dos tubos ressonantes é diretamente influenciada pela temperatura de síntese. Isto é observado nos diferentes sinais de ressonância dos tubos na resposta de Raman entre 100 e 350  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.6



### Contribuição equivalente de fontes

Vamos agora analisar um segundo caso representativo aonde uma fonte que contém 1:1 acetonitrilo/etanol é utilizada. Em estas circunstâncias, esperaríamos obter uma quantidade maior de SWNTs dopados com N e condições de temperatura otimizadas. Porém, isto ainda tem muito trabalho na frente, já que uma morfologia múltipla é sempre encontrada independentemente da temperatura de síntese. A figura 5.6 mostra micrografias de um conjunto de amostras sintetizadas na janela de temperatura entre 770 e 825°C.

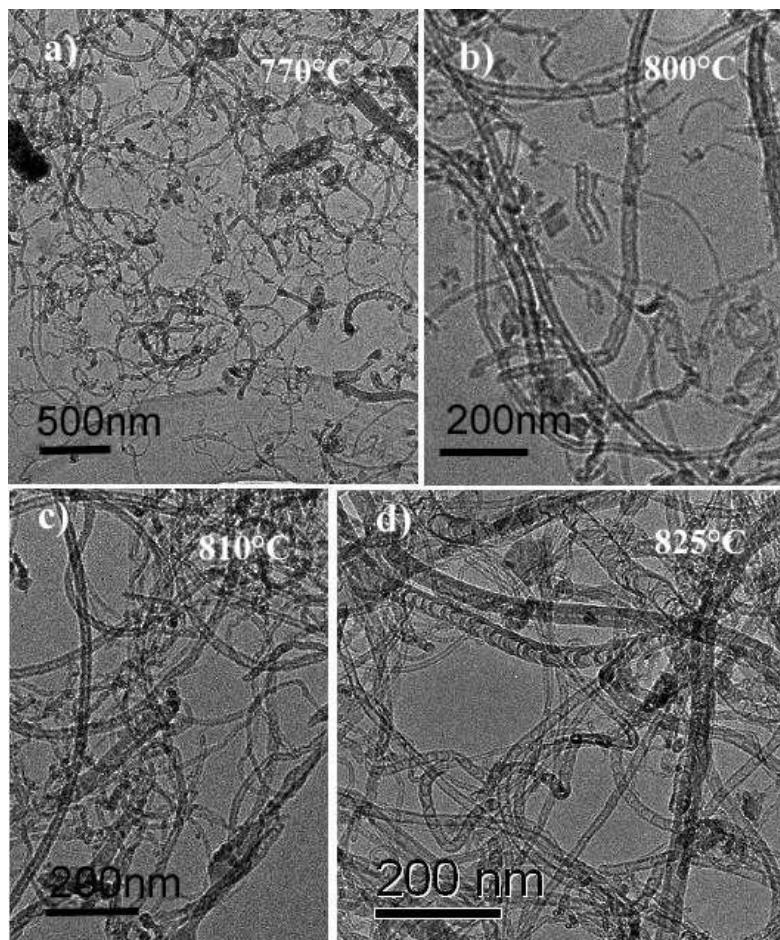


Figura 5.6: Caracterização por TEM de amostras sintetizadas com uma fonte que contém 50%wt de acetonitrilo e 50%wt etanol. As micrografias mostram uma visão geral da morfologia de amostras crescidas a: (a)770°C(b)800°C(c)810°C(d)825°C.

Na figura 5.6a podemos observar que o material formado a 770°C está formado por nanotubos curtos( $\sim 500\text{nm}$ ) e finos ( $\sim 1$  a  $15\text{ nm}$ ) e uma porcentagem mínima ( $\sim 5\%$ ) de não mais do que  $100\text{nm}$  estruturas cônicas empilhadas (parecendo nanotubos curtos tipo bambu). Uma situação

comparável no que tem a ver com a morfologia relativa, acontece a 800°C, onde ambos os SW e os MW são observados. Porém, em contraste com a amostra feita na temperatura mais baixa, os nanotubos formados consistem em fitas comprimidas. Como se observa na figura 5.6, a presença de MWNTs é relativamente mais alta (~ 40%) quando a comparamos com a amostra sintetizada a 770°C. Tanto nanotubos de parede múltipla com uma série de defeitos, quanto estruturas tipo bambu são observadas, e todos eles com comprimentos de até ~ 4µm. Os SWNTs presentes em esta amostra estão entorno de ~ 3 até 5µm e em caso nenhuma aparecem aglomerados em feixes. Na micrografia 5.6c se observa a morfologia diferente de uma amostra feita somente com 10°C de gradiente de temperatura. A 810°C a porcentagem mais alta de material formado corresponde a MWNTs de > 3µm. Porém, em este caso a presença de tubos tipo bambú é predominante. Isto é conseqüente com os resultados observados para uma temperatura de síntese de 825°C, aonde quase o 90% do material consiste em nanotubos MW divididos em seções. É uma morfologia dividida entre cones empilhados e tubos com laminais gráficas fazendo divisões na parte interna dos MWNTs.

### 5.6.1

#### Raman

Os resultados de TEM das amostras sintetizadas da fonte de 1:1 acetoneitrilo/etanol concordam perfeitamente com os dados obtidos com espectroscopia Raman. Como se observa na figura 5.7, a tendência para valores baixos de intensidade da linha G com os incrementos de temperatura, confirma a formação de grandes quantidades de MWNTs que contêm N. A maior intensidade do RBM a 800°C utilizando o laser de 1064nm, confirma uma melhor formação de SWNTs em comparação com as outras temperaturas. A resposta do RBM a 825°C decresce consideravelmente, confirmando a pouca formação de finos SWNTs. Ambos, os resultados de Raman e TEM confirmam a extrema sensibilidade na temperatura na formação de SWNTs quando uma componente que contém N se encontra presente na fonte. Mais uma vez, a janela de temperatura na que se formam os SWNTs vai ficando menos larga conforme a porcentagem de acetoneitrilo é acrescentada e vai se tornar praticamente nula quando se usa uma fonte pura de acetoneitrilo como vamos ver agora.

### 5.7

#### Nanotubos de acetoneitrilo puro

Agora vamos analisar uma fonte pura de acetoneitrilo. Foram feitos testes na janela entre 650 e 1050°C e não foram observados SWNTs. Analisando

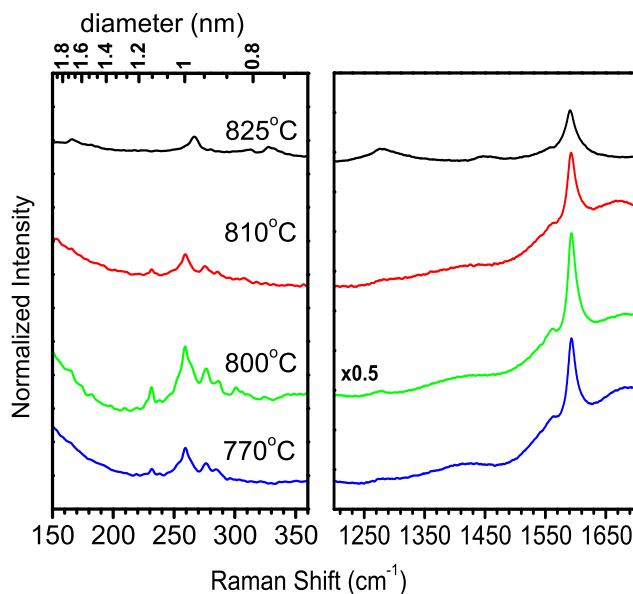


Figura 5.7: Espectros de FT-Raman de NTs de uma fonte de 1:1 acetoni-trilo/etanol

as características morfológicas do material resultante em uma fonte pura de acetonitrilo, foi corroborado que entre  $\sim 750$  e  $900^\circ\text{C}$  MWNTs sempre aparecem. Aqui, uma mistura simples de tubos tipo bambu e tubos MW defeituosos são observados como podemos ver na fig 5.8a. Porém, somente entre  $800$  e  $830^\circ\text{C}$  um material homogêneo de MW tipo bambu é formado como podemos ver nas figuras 5.8b-c, aonde os compartimentos dos tubos têm tamanhos uniformes. Aproximadamente um 95% do material crescido consiste em nanotubos tipo bambu com diâmetros entre  $15$  e  $20\text{nm}$  nesta faixa de temperatura.

## 5.8

### A incorporação do Nitrogênio

#### XPS

Como ponto final, alguns fatos sobre a composição atômica elementar tem que ser esclarecidos. Para isto foram feitas medidas de XPS em todas as amostras aonde se esperava incorporação de N. Com este método de estudo no *bulk* foi possível examinar a qualidade das amostras fazendo varreduras de *survey*. Para a análise elementar, apareceu que para os conjuntos de amostras nas que a porcentagem de acetonitrilo foi menor a 100% o máximo conteúdo

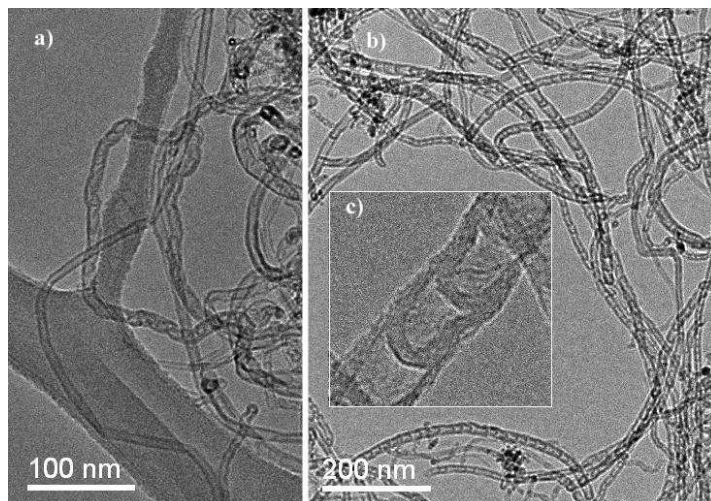


Figura 5.8: Caracterização por TEM de amostras sintetizadas de uma fonte pura de acetonitrilo (a) MWNTs defeituosos sintetizados fora da temperatura ótima de crescimento. (b) Micrografia típica de TEM de uma amostra sintetizada entre 800 e 830°C que consiste principalmente em nanotubos de parede múltipla dopados com N com uma estrutura tipo bambú.

de N foi  $\sim 1.5 \pm 0.02\%$ , sem importar a temperatura na que tivessem sido sintetizados. O sinal do C1s tem também sido observada e é independente da temperatura de síntese e as atmosferas de reação analisadas. Os espectros de C1s estão centrados em 284.7 eV para todas as amostras que contêm N o que concorda perfeitamente com resultados já publicados (69). Este valor é também similar a valores reportados de tubos de C puro (58), confirmando assim a formação de CNTs. Considerando a incorporação do N dentro do material sintetizado, tem sido observado que para o acetonitrilo a maior parte do N presente na síntese fica geralmente encapsulado dentro das estruturas. A forma assimétrica do pico mostrado na fig 5.9b sugere a presença de pelo menos três contribuições do N em diferentes ambientes químicos. O máximo conteúdo de N foi observado no caso da fonte de 100% acetonitrilo e foi  $\sim 1.7\%$  o que representa um valor um pouco mais alto que aquele para amostras preparadas em atmosferas mistas. Porém o perfil de incorporação de N têm uma forma similar. O pico do N1s substitucional deveria estar centrado entorno de 400.6eV e não foi encontrado em nenhum dos espectros. Porém, dependendo da temperatura de síntese, N<sub>2</sub> e outras espécies voláteis baseadas em N podem induzir à formação de ambientes químicos tipo piridínicos (398.6 eV) nas paredes dos tubos.

## 5.9

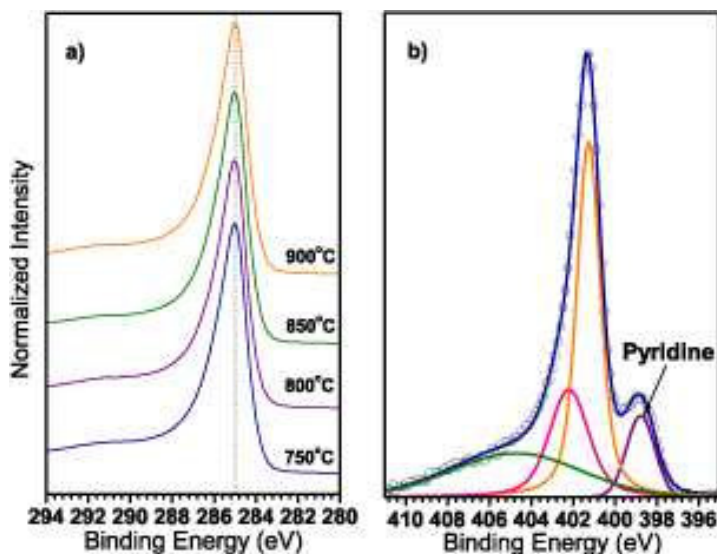


Figura 5.9: (a) Espectros de XPS da região do C1s feitos para os MWNTs que contém nitrogênio produzidos de uma fonte pura de acetonitrilo entre 750 e 900°C. (b) Espectro do N escaneado de uma amostra produzida a 850°C.

## Resumo

Foram sintetizados nanotubos de carbono que contém nitrogênio utilizando misturas de etanol e acetonitrilo. Uma detalhada caracterização foi feita em relação as temperaturas de síntese e os resultados foram analisados para quatro fontes representativas procurando elucidar a influência da atmosfera de reação durante o crescimento. A utilização de uma fonte conhecida de C, como o etanol, foi o ponto inicial para um estudo da atividade efetiva do catalisador utilizado. SWNTs puros de alta qualidade foram sintetizados do etanol entre 800 e 1050°C. Ao empregarmos cada vez percentagens maiores de acetonitrilo na fonte, a janela de temperatura na que os SWNTs se formam, vai ficando também menos larga. Também se observou sempre uma morfologia múltipla para as misturas de acetonitrilo e etanol. Nanotubos tipo bambu, MWNTs defeituosos com caroço vazio e SWNTs co-existem em diferentes porcentagens dependendo da temperatura de síntese e a composição da fonte. Isto serve para enfatizar a importância de uma cuidadosa consideração dos valores termodinâmicos da fonte escolhida para a síntese de nanotubos dopados com N, especialmente quando se trabalha com métodos como CVD em alto vácuo. Os mecanismos responsáveis para a formação de tubos estão fortemente relacionados às características independentes das fontes utilizadas e da pressão de vapor individual de cada uma delas.

De fato, alguns trabalhos reportaram a efetividade do etanol na produção de grandes quantidades de SWNTs empregando as condições ideais com os

diversos métodos disponíveis hoje em dia. Também é bem sabido que com métodos de termólise, o acetonitrilo produz MWNTs. Quando se utilizam misturas de etanol e acetonitrilo, a porcentagem de diluição mantém a proporção de formação de SWNTs e MWNTs com a reatividade característica de cada fonte.