

4

Caracterizando Nanotubos

A caracterização de estruturas nanoscópicas envolve o uso simultâneo de uma família de técnicas. De um modo geral uma única técnica não é capaz de fornecer informação que seja suficientemente conclusiva. Nesse trabalho o principal parâmetro investigado é a incorporação de nitrogênio, em forma substitucional ou piridínica nas paredes de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Para a análise da composição química de estruturas pode-se citar duas técnicas convenientes.

- Electron Energy Loss Spectrometry (EELS) - Espectroscopia de perda de energia dos elétrons.
- X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) - Espectroscopia de Foto-elétrons induzidos por raios-x.

A primeira delas tem a vantagem de além de fornecer informações sobre a estrutura química do material pode também apresentar imagens do material analisado. Por outro lado é preciso um microscópio eletrônico de transmissão de alta-resolução, um equipamento sofisticado e de alto custo de aquisição, instalação e manutenção.

A técnica de XPS, que também é capaz de fornecer informações sobre a estrutura química, foi extensamente explorada neste trabalho uma vez que em nossos laboratórios existe um equipamento comercial.

Na primeira parte desse capítulo uma breve descrição das características principais das técnicas utilizadas e em seguida a análise completa do material selecionado.

4.1 As Técnicas de Análise

• Espectroscopia Raman

De acordo com extensa literatura [11, 14, 35, 36] em torno da caracterização de nanotubos de carbono com uso de espalhamento Raman existem quatro principais características que devem ser investigadas.

- RBM - Modo de Respiro radial (Radial Breathing Mode), na região de baixas frequências $\sim 200cm^{-1}$
- A banda D $\sim 1348cm^{-1}$
- A banda G $\sim 1580cm^{-1}$
- O espectro de segunda ordem para a banda G $\sim 2698cm^{-1}$

Os nanotubos de carbono sintetizados nesse trabalho são essencialmente de múltiplas paredes (MWCNT) e os modos RBM não serão discutidos por serem inerentes para identificação de SWCNT. De fato, o espalhamento Raman ressonante é uma técnica, que pode através da escolha da frequência da luz incidente, selecionar o diâmetro dos tubos de modo a intensificar seletivamente o sinal de resposta [14, 37]. Em conjuntos de MWCNT o que se vê nessa região é um sinal em forma de

ruído representando os diversos diâmetros presentes enquanto o sinal de nanotubos com diâmetros muito grandes é em geral muito fraco para ser detectado [35]. As características Raman para os tubos internos podem ser observadas somente quando uma boa condição de ressonância pode ser estabelecida [35, 38].

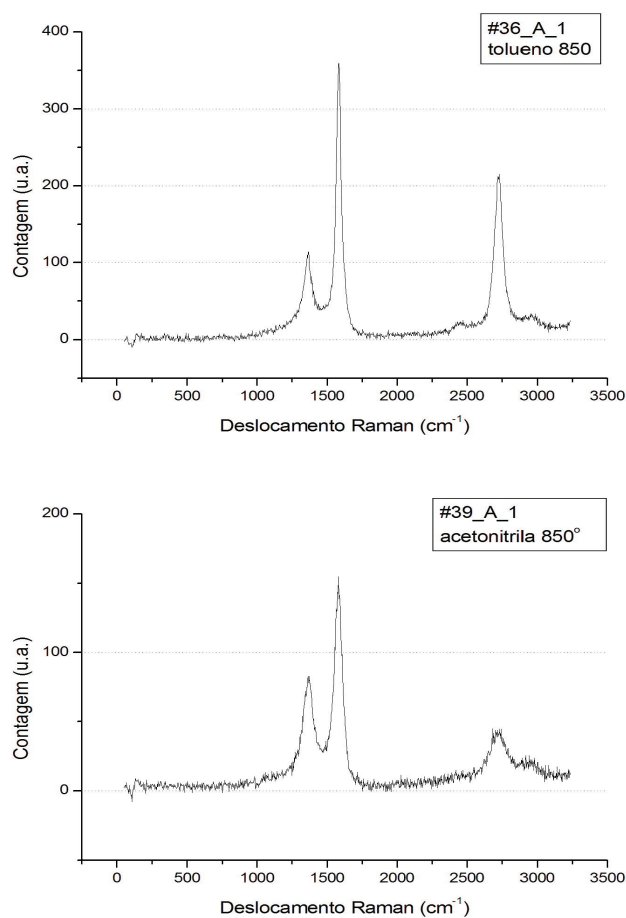


Figura 4.1: Espectros Raman típicos. Acima os espectros Raman para o setor A do tubo e para as amostras número #36(100% tolueno) acima, e abaixo a amostra #39 produzida com 100% de acetonitrila.

As análises Raman foram feitas com um espectrômetro NT-MDT Nte-

gra modelo MS5004i usando-se um laser de estado sólido com comprimento de onda de $473nm$.

Na figura 4.1 são mostrados dois espectros típicos obtidos das amostras. Acima o espectro Raman para a amostra #36_A que não contém nitrogênio no material precursor. Abaixo o espectro da amostra #39_A que foi sintetizada com acetonitrila pura e portanto máxima quantidade de nitrogênio na mistura precursora. Duas características devem ser ressaltadas. A redução relativa do pico de segunda ordem para a banda G em $2698cm^{-1}$ e o aumento proporcional da razão I_D/I_G entre as áreas dos picos G em $1580cm^{-1}$ e D em $1350cm^{-1}$. Ambas essas características estão diretamente relacionadas com a diminuição da qualidade da amostra, e serão discutidas mais detalhadamente adiante. Como a incorporação de nitrogênio tende a adicionar defeitos na rede cristalina, essa característica é auspiciosa e pode indicar que efetivamente encontraremos nitrogênio incorporado na rede em nossas amostras.

A primeira evidência observada é um pico intenso na região $1500-1600 cm^{-1}$ correspondendo aos modos normais de vibração, no plano, de um monocristal de grafite; a banda G. Quando consideramos nanotubos observa-se uma natural quebra da simetria para o modo G em duas componentes distintas G+ e G- como pode ser observado nas figuras 4.2 e esquematicamente na fig. 4.3 . A banda G+ que corresponde à vibrações na direção axial do tubo e a banda G- para as vibrações tangenciais. A extensão do pico G em torno de $1618cm^{-1}$ [fig.4.2 segundo gráfico de cima para baixo] é indicativo de defeitos em redes cristalinas de carbono sp^2 e é sempre menor quando amostras apresentam qualidade superior[35].

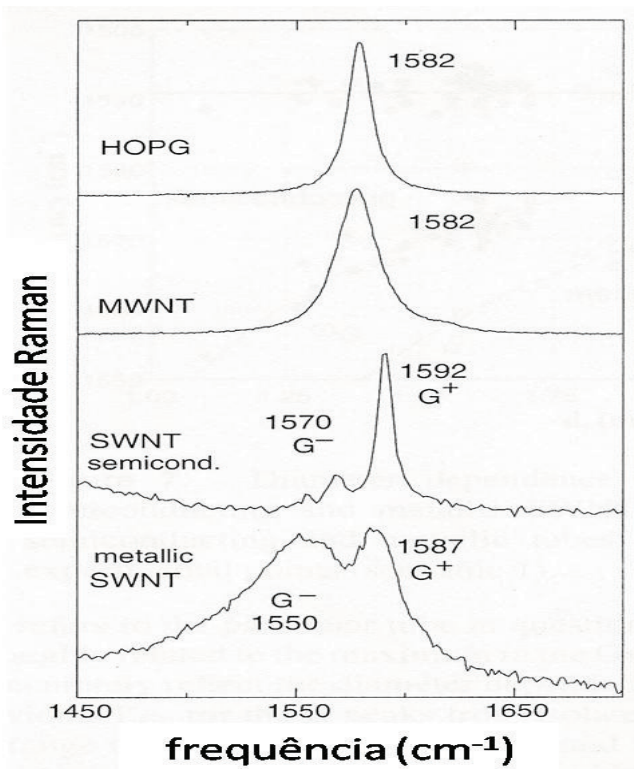


Figura 4.2: {ref.[35]} Com o intuito de se caracterizar nanotubos de carbono, mostram-se quatro espectros importantes. Ao alto a informação para o pico G de grafite HOPG. Em seguida o espectro para MWCNT, observe que isoladamente não se pode concluir sobre a existência de grafite ou nanotubos MW somente com essa informação [35]. Os dois espectros inferiores mostram o desdobramento da banda G (oculta em MWCNT) para os tubos de paredes simples, semicondutores e metálicos. A banda D se encontra fora dos limites da figura.

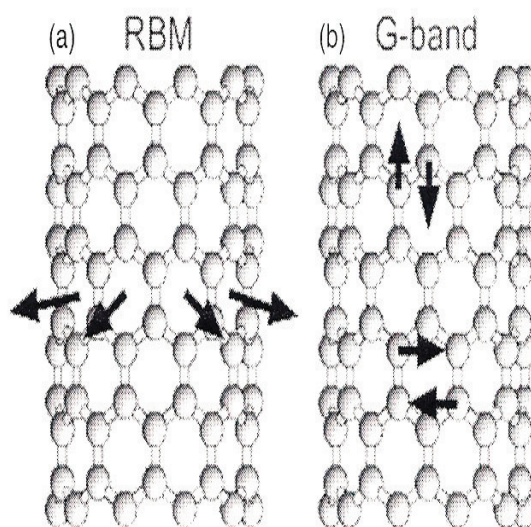


Figura 4.3: Descrição esquemática mostrando as vibrações atômicas da rede (a) o modo RBM (b) Os modos para a banda G.

Ainda com relação às características das amostras Raman e conforme mencionado, uma quantidade que avalia a qualidade de amostras é a razão entre as áreas dos picos D e G, nominalmente a razão I_D/I_G . Mostra-se a seguir o procedimento para o cálculo dessas razões.

O método usado é o ajuste dos picos I_D e I_G com o uso de Lorentzianas após a devida subtração dos fundos [veja referência [1] pág. 76]. As figuras 4.4 e 4.5 mostram na parte de cima os dados para o ajuste da amostra e abaixo as razões I_D/I_G para as amostras #36 e #39 nos cinco setores do tubo. A razão I_D/I_G passa por valores máximos nos setores B e C (parte central do tubo) indicando perda da qualidade provavelmente devido à maior temperatura nesses setores. Observa-se um comportamento sistemático onde as melhores amostras se encontram nos setores D e E, sendo que para a amostra sem nitrogênio (#36) no setor E foi

identificado a razão $I_D/I_G = 0,375$ para nanotubos não dopados. Para a amostra #39 com razão máxima de nitrogênio no material precursor a melhor razão $I_D/I_G = 0,799$ no setor D é consideravelmente superior em relação ao material não dopado, principalmente porque é sabido que a incorporação de nitrogênio nas paredes dos nanotubos tende a destruir a regularidade da rede

Uma vez que para o grafite HOPG a banda D é desprezível, admite-se como critério de melhor a menor razão para amostras de carbono, entre elas MWCNT[39].

Mostra-se em seguida na tabela 4.1 os dados para amostras produzidas com 100% de acetonitrila no material precursor onde a qualidade do material em função da temperatura é investigada. As análises da razão I_D/I_G são feitas para a parte central do tubo (setor C). Os dados indicam que a temperatura de 950°C é mais indicada por apresentar menor razão I_D/I_G . Na figura 4.6 pode-se ver acima os espectros Raman para as amostras da tabela 4.1 e em baixo as razões I_D/I_G para cada setor do tubo.

Tabela 4.1: A relação das temperaturas de deposição para amostras produzidas com 100% de acetonitrila e coletadas no setor C do tubo. Veja figura 4.6.

amostra #	temperatura
#8	800°
#5	900°
#9	950°
#7	1000°

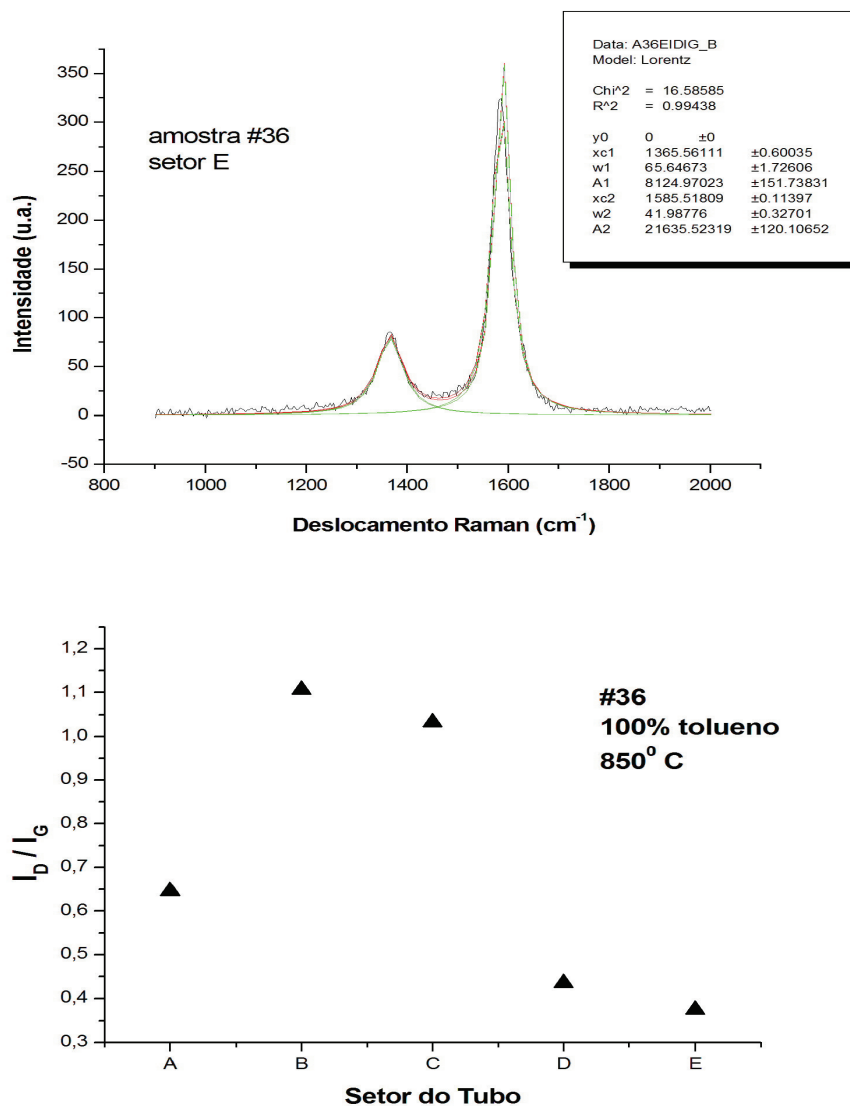


Figura 4.4: Amostra #36 (100% tolueno - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.

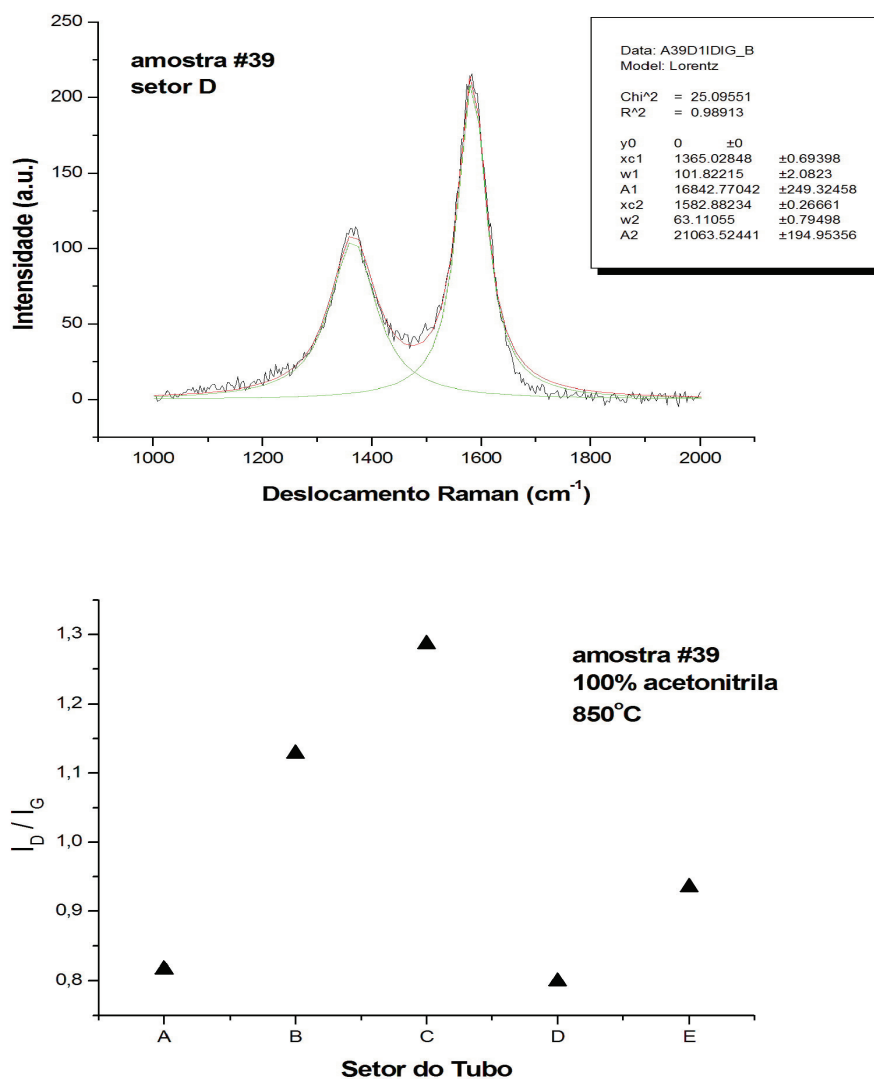


Figura 4.5: Amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) : Acima a curva após o ajuste com os dados significantes no quadro e abaixo as razões I_D/I_G para os setores ao longo do tubo.

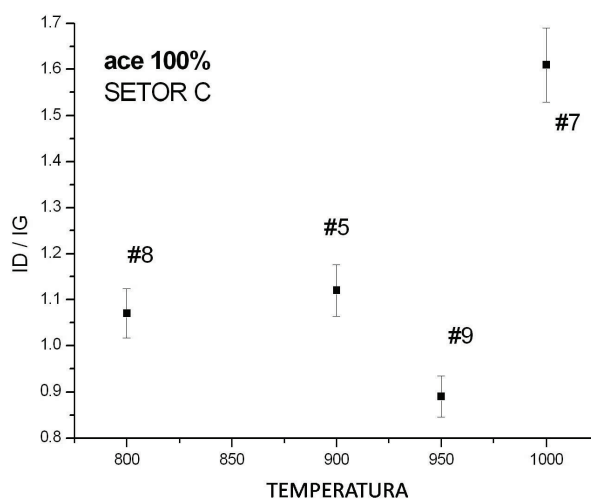
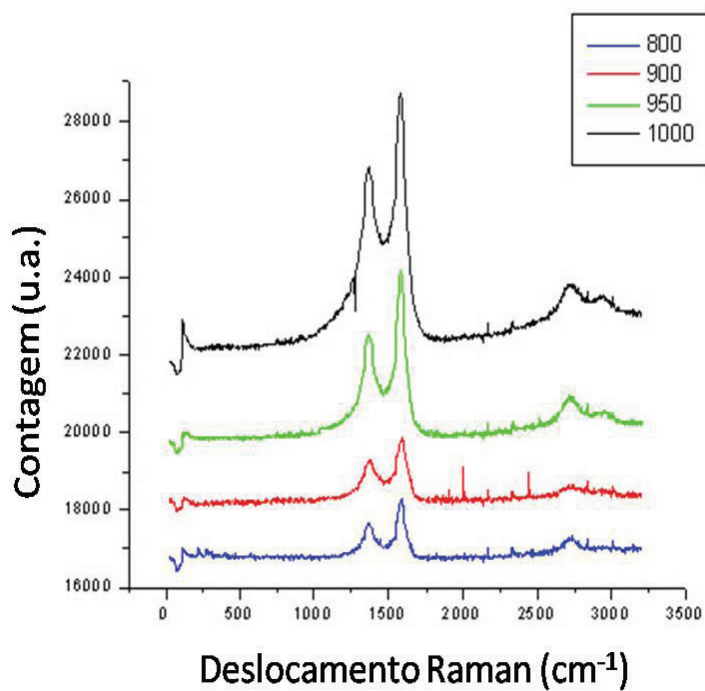


Figura 4.6: Acima os espectros Raman em função da temperatura de deposição para as amostras da tabela 4.1. Em baixo a razão I_D/I_G . Os erros típicos da razão são também mostrados na figura.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (SEM - Scanning Electron Microscopy) é um instrumento chave para a identificação de nanotubos de carbono. Sua profundidade focal de alcance juntamente com resolução aprimorada permitem obter claras imagens em uma faixa de ordem de centímetros a nanômetros. O cuidado no preparo e o tipo da amostra, assim como o ambiente de medição e a qualidade do equipamento são responsáveis por exibir facilmente aumentos de até cem mil vezes com resolução na ordem de 1nm.

Todas as imagens apresentadas, salvo indicação contrária, foram obtidas com o microscópio SEM-FEG JSM 6330F no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os parâmetros de identificação importantes são mostrados individualmente em cada imagem.

As imagens SEM permitem simultaneamente a observação em áreas extensas assim como pontos focados singularmente. Um exemplo claro dessa característica pode ser visto na figura 4.7, onde se pode ver o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 1000°C) em forma de paisagem (acima) e em detalhes abaixo.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A caracterização visual de nanotubos de carbono por microscopia de varredura tem utilidade no sentido de eliminar a possibilidade de que a resposta Raman corresponda a material depositado na forma de grafite, uma vez que os sinais são parecidos. Mas somente em microscópios com alta resolução é possível mostrar as paredes dos nanotubos de múltiplas camadas e diferenciá-los de fibras de carbono muito finas.

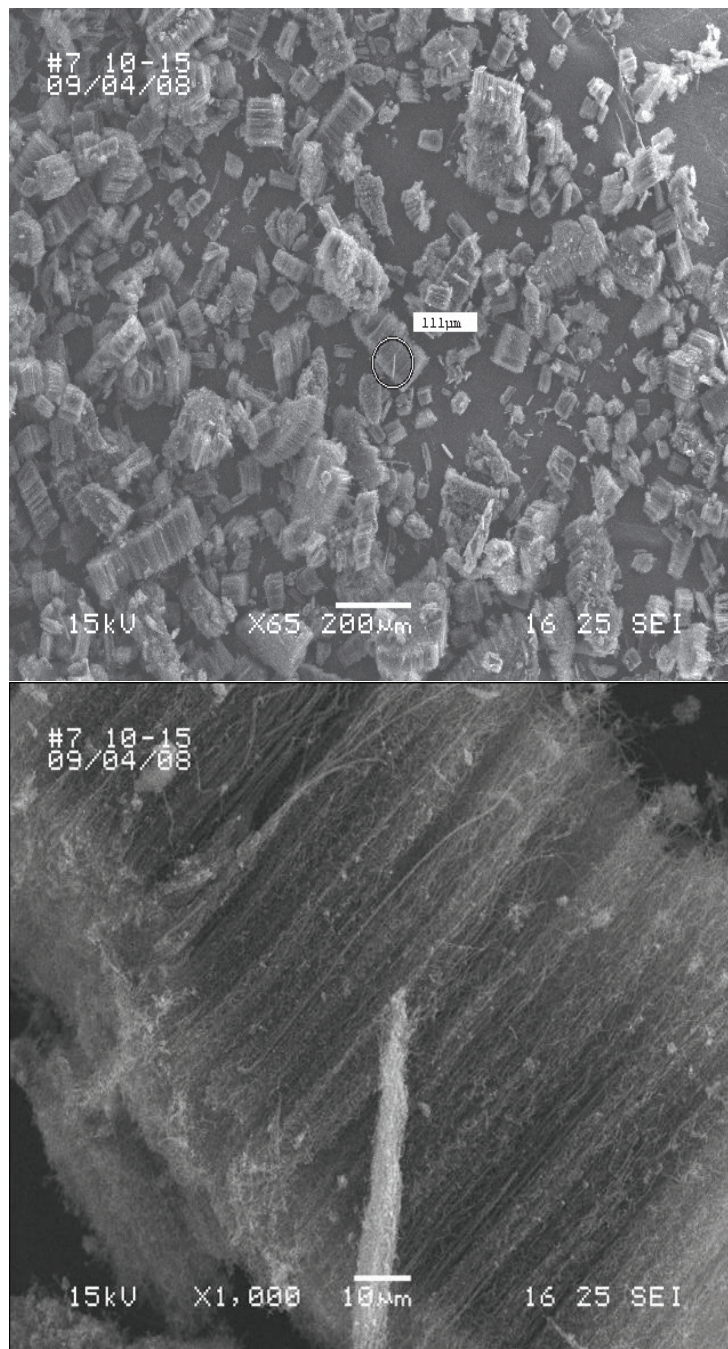


Figura 4.7: Acima a imagem para o setor C da amostra #07 (acetonitrila 100% - 950°C) em forma de paisagem e abaixo um detalhe da mesma imagem em maior magnitude de ampliação.

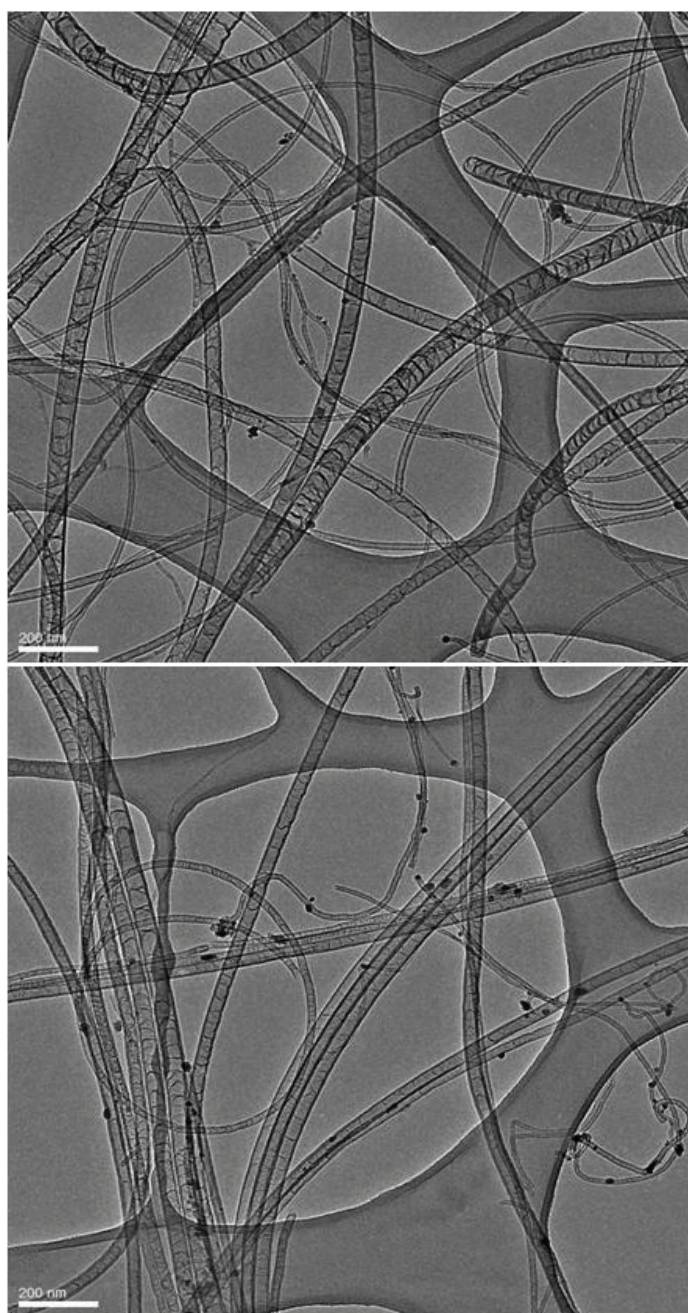


Figura 4.8: Na figura imagens TEM para as amostras #05 (acima) e #06 (abaixo), ambas produzidas a partir de acetonitrila 100% em 900°C no setor C do tubo.(cortesia Dra. P. Ayala)

A microscopia de transmissão de alta resolução HRTEM¹⁰ é a ferramenta ideal para visualizar a estrutura de múltiplas camadas podendo inclusive evidenciar o espaço interno ao nanotubo de menor diâmetro assim como o espaçamento entre paredes. Se o mecanismo de medida for devidamente configurado, um HRTEM com detector EELS pode fornecer informações importantes, principalmente sobre a taxa de nitrogênio incorporado. As imagens TEM neste trabalho foram gentileza da Dra. Paola Ayala

Na figura 4.8 pode-se observar o aspecto dos tubos das amostras #05 e #06 respectivamente. Essas imagens correspondem ao setor C do tubo de quartzo e pode-se observar claramente não só as paredes dos tubos como também o aspecto de bambú das estruturas, compatível com estruturas de MWCNT dopados com nitrogênio.

Uma característica chama a atenção na figura 4.8 : a reduzida espessura das paredes dos tubos. Em nanotubos de carbono de múltiplas paredes produzidos pela técnica de *spray-pyrolysis* a espessura da cavidade vazia se encontra na proporção de um terço em relação às paredes. Os tubos produzidos mostram cavidades interiores com dimensões bastante superiores. Somente um estudo detalhado do processo de crescimento pode sugerir uma razão apropriada.

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X**

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)¹¹ é uma técnica quantitativa que pode avaliar a composição, a fórmula química, e o estado eletrônico de um material. É uma técnica de análise de superfícies no sentido de que a informação útil vem das primeiras cama-

¹⁰do original em inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy

¹¹Do original em inglês - X-Ray Photoelectron Spectroscopy

das do material, usualmente até uma profundidade que não ultrapassa 10nm[40].

Na figura 4.9 à esquerda mostra-se um exemplo típico para uma análise XPS de uma amostra de nanotubos de carbono contendo nitrogênio (amostra #11 setor A 100% acetonitrila - 950°C). Nesse espectro completo pode-se visualizar as principais assinaturas. Em torno de 286ev. o pico do carbono. São indicados também os picos do Ferro em 750ev. e do nitrogênio em torno de 400 ev. No lado direito, o espectro amplo para as amostras #29 (10% de acetonitrila em 90% de tolueno - 850°C) destacando o reduzido pico para o nitrogênio devido à pequena quantidade de acetonitrila no material precursor, e a amostra #39 (100% acetonitrila - 850°C) que apresenta um pico discreto na região do nitrogênio. A maior incorporação de nitrogênio para a amostra #11 em relação à amostra #39 têm origem em duas características : primeiro a deposição se dá em temperatura superior, e segundo conforme já discutido no capítulo 3 a amostra #11 foi produzida com uma inclinação positiva do tubo de quartzo. As análises XPS foram feitas usando-se a linha K_{α} do alumínio ($h\nu = 1,486\text{ev.}$) como fonte dos raios-x e um analisador hemisférico ALPHA 110 VGTherm equipado com 7 detectores.

Para a amostra #11 a taxa de incorporação de nitrogênio é de 7,2%, razão pela qual pode-se perceber o intenso pico para o nitrogênio [veja figura 4.9]. As figuras 4.10 e 4.11 mostram em detalhe a região dos picos do carbono e nitrogênio respectivamente, assim como o ajuste usado para se obter a taxa de incorporação.

Como mencionado no capítulo 3 a síntese se dá sob uma atmosfera inerte de argônio, e o pico para o oxigênio é uma clara evidência da

contaminação da amostra ao ser exposta à atmosfera. Por ser altamente reativo, é impossível manter a amostra livre de oxigênio após breve exposição ao ambiente.

Admitindo-se que oxigênio é incorporado após o completo resfriamento da amostra e desprezando-se as ligações ferro-nitrogênio podemos compor um quadro em que ao nitrogênio é permitido preferencialmente as ligações mostradas nas tabelas 4.2 e 4.3. Não se pode entretanto, descartar-se a hipótese de oxigênio estar presente na mistura precursora. Os valores para as energias de ligação dos orbitais 1s foram obtidas em cálculos *ab initio* [41] e consideram as seguintes configurações cíclicas.

- (a) e (b) Nitrogênio em coordenação tripla ligado à carbono em coordenação sp^3 .
- (c) Nitrogênio em configuração sp^2 na forma piridínica.
- (d) e (e) Nitrogênio substitucional sp^2 em estruturas do tipo grafite.

Esses valores se encontram de acordo com a localização do pico 1s para o nitrogênio apresentado nas amostras. Não correspondem absolutamente a ampla gama de compostos possíveis mas servem como orientação na identificação das estruturas presentes.

Mostra-se a seguir o procedimento para a avaliação da quantidade de nitrogênio que se encontra em ligação substitucional nas paredes dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes. Em primeiro um espectro típico do orbital 1s para o carbono é mostrado fig:4.10. A Deconvolução do pico 1s é mostrada com suas três componentes. À esquerda e com

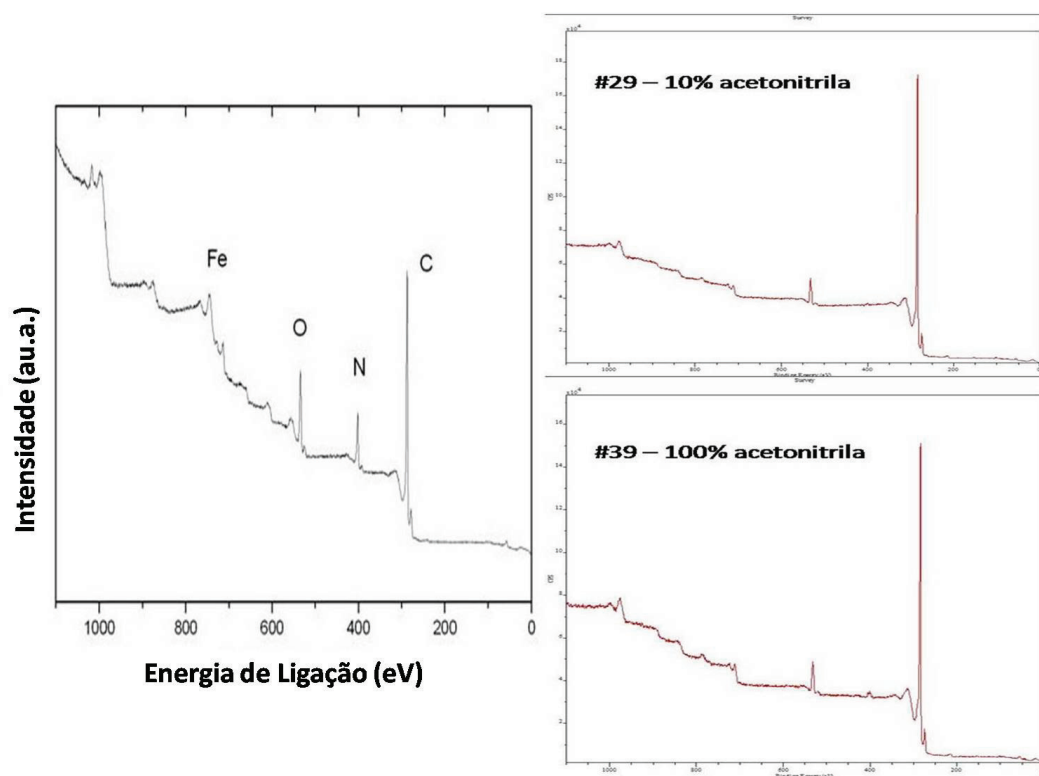


Figura 4.9: Espectro amplo de varredura (survey) para a amostra #11 (100% acetonitrila - 950°C) produzida com inclinação positiva. À direita da imagem dois exemplos da variação de intensidade do pico 1s para o nitrogênio em função da presença no material precursor. São as amostras #29 e #39 (obtidas por deposição à 850°C) acima e embaixo respectivamente. Observe que para a amostra #29 o pico do nitrogênio é quase imperceptível.

Tabela 4.2: Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configuração sp^3 .

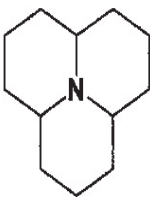
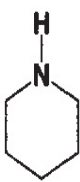
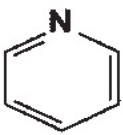
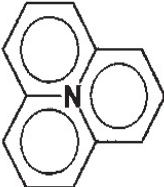
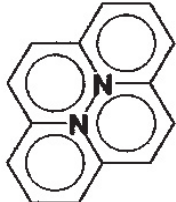
(a)	(b)
 <p>398.3 eV</p>	 <p>398.4 eV</p>

Tabela 4.3: Energia do nível 1s para o nitrogênio em compostos aromáticos contendo carbono em configurações sp^3 e sp^2 .

(c)	(d)	(e)
 <p>399.2 eV</p>	 <p>401.9 eV</p>	 <p>401.0 eV</p>

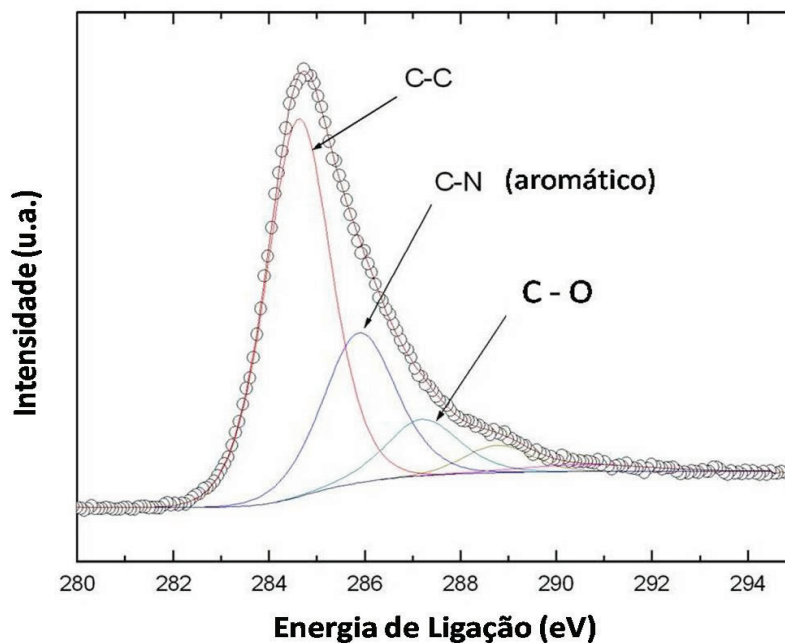


Figura 4.10: Deconvolução do pico 1s do carbono. Corresponde à amostra #11_A produzida com acetonitrila 100% e temperatura 950°C.

maior intensidade o pico indicando a ligação carbono-carbono e ao lado o pico de interesse na avaliação que indica a presença de nitrogênio substitucional. Mostra-se ainda uma componente que representa ligações carbono-oxigênio. Nesse trabalho não foi considerado na análise de concentração a componente C-O no pico do carbono, justificado pelo fato de que sua exclusão corresponde à uma variação na concentração de nitrogênio em forma sp^2 inferior à 1% e portanto menor que a resolução do instrumento.

A figura 4.11 mostra a deconvolução do pico do nitrogênio situado em torno de 400 eV. Os três componentes importantes são identificados.

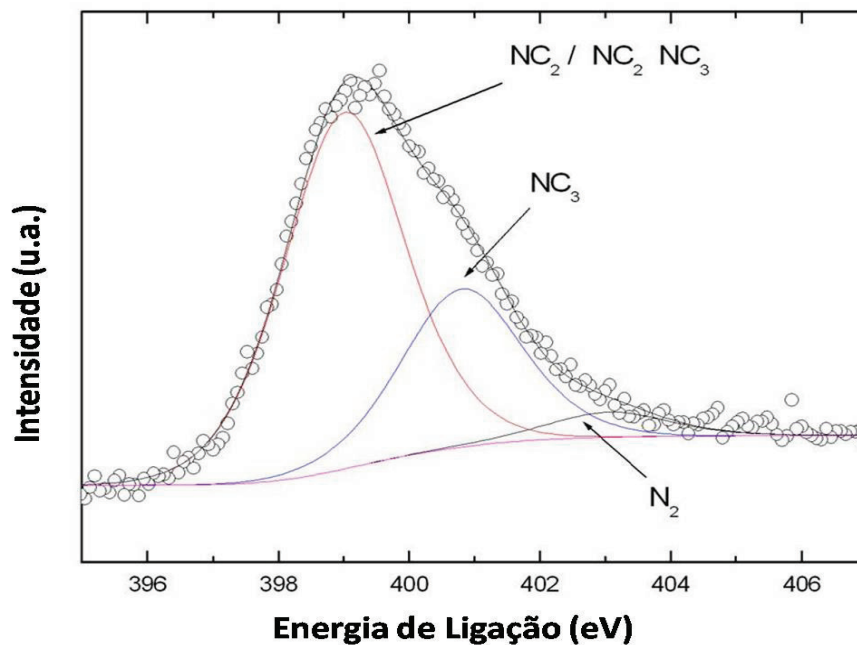


Figura 4.11: Deconvolução do pico 1s do nitrogênio. Corresponde à amostra #11_A produzida com 100% acetonitrila e temperatura 950°C.

Em torno de 398eV o pico que mostra a incorporação na forma piridínica (veja figura 5.1). Em seguida outro pico em torno de 400 ev. indicando a presença de nitrogênio substitucional. E por último em torno de 403 ev. a evidência de nitrogênio em forma gasosa.

4.2 Incorporação de Nitrogênio em Nanotubos de Carbono Sintetizados por *spray-pyrolysis*

Nesta última parte de análise serão mostrados os resultados a respeito da incorporação de nitrogênio nas amostras. Dois grandes conjuntos serão descritos.

Em primeiro, uma análise para a incorporação de nitrogênio para a amostra #07. Será considerado como parâmetro o setor do tubo onde a amostra foi coletada. A amostra #07 foi produzida com 100% acetonitrila, em inclinação positiva e sob temperatura de 1000°C.

Em seguida uma análise completa em função da porcentagem de nitrogênio no material precursor. Sendo a fonte de carbono puro o tolueno, apresenta-se os resultados considerando duas fontes distintas de nitrogênio : a acetonitrila e a propionitrila.

4.2.1 Os Setores do Tubo

Na figura 4.12 pode-se ter uma visão do aspecto do material produzido em cada setor do tubo. Pode-se observar que à medida que percorremos o tubo da entrada em direção à saída o material apresenta uma maior fragmentação. Visualmente o setor A parece apresentar material com melhor qualidade, mas uma análise da figura 4.13 mostra que de fato a razão I_D/I_G indica o setor B.

O gráfico da figura 4.13 mostra uma distribuição das razões I_D/I_G um pouco diferente das observadas anteriormente. Nas figuras 4.4 e 4.5 observa-se um comportamento onde a razão I_D/I_G aumenta ao longo do tubo pas-

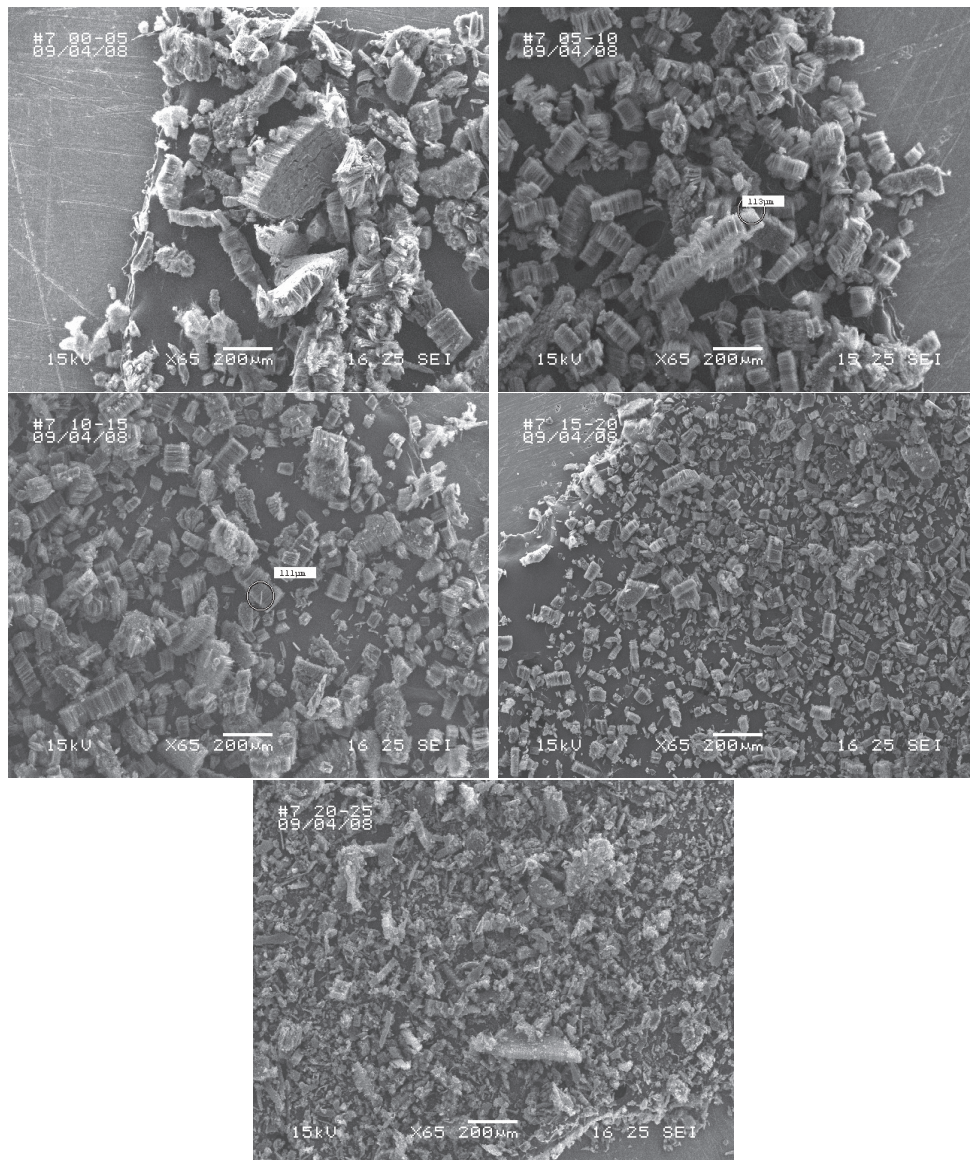


Figura 4.12: A figura acima mostra como varia a característica do material depositado ao longo do eixo do tubo para a amostra #7. Observa-se que o comprimento médio tende a diminuir assim como o material se apresenta mais fragmentado. Esse efeito pode ser devido tanto ao consumo do catalisador como ao fato de que nos setores mais afastados é maior a probabilidade de o tamanho da gota precursora ter tamanho médio menor devido ao aumento da temperatura durante o vôo. Os setores estão indicados no alto ao lado do número da amostra: A[00-05] B[05-10] C[10-15] D[15-20] E[20-25]

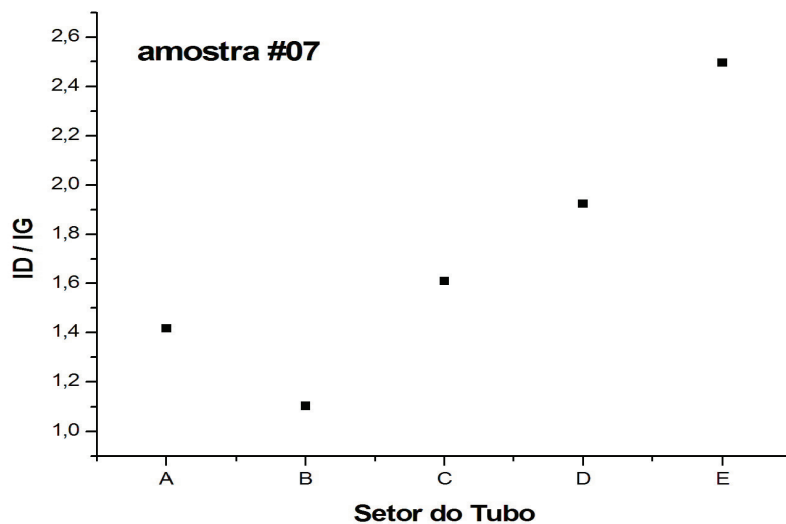


Figura 4.13: As razões I_D/I_G para cada setor do tubo para a amostra #07.

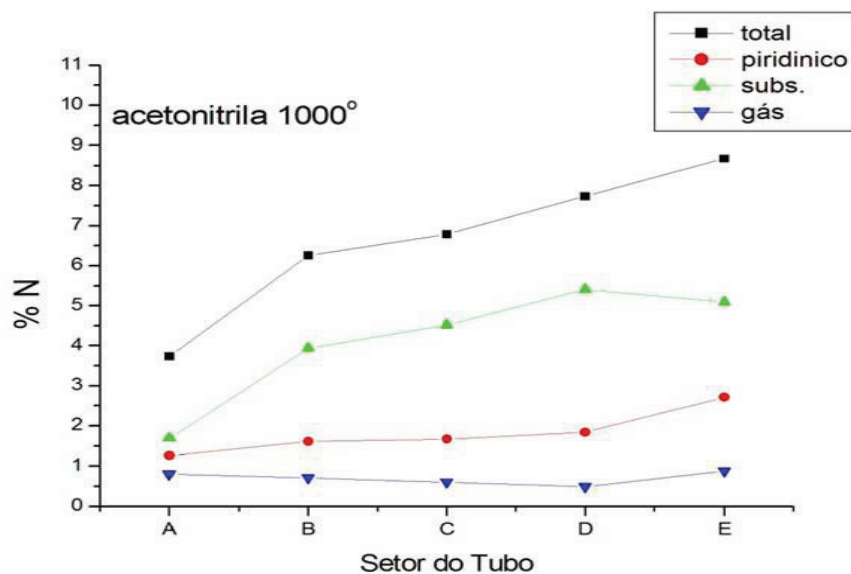


Figura 4.14: A porcentagem de nitrogênio incorporado para a amostra #07 em cada setor do tubo

sando por um máximo no setor central (setor C) e volta a se reduzir quando alcançamos os setores de saída do tubo, os setores D e E. Para a amostra #07 observa-se um comportamento inverso em que a menor razão I_D/I_G se dá imediatamente antes do setor central. Esse resultado é um indicativo da sensibilidade do aparato de deposição em relação à sua inclinação. Enquanto as amostras #36 e #39 foram produzidas com inclinação negativa, a amostra #07 foi produzida com inclinação positiva. Aparentemente, analisando a distribuição das razões I_D/I_G é possível inferir a inclinação do aparato experimental.

Quanto à taxa de incorporação de nitrogênio observa-se uma incorporação aproximadamente constante para a forma piridínica, assim como para a formação de nitrogênio gasoso. Veremos mais à frente que isso se deve ao fato de que provavelmente na inclinação positiva o N_2 aquecido pode facilmente alcançar a saída da região de síntese sem ter tempo para ficar aprisionado nas estruturas que estão se formando. Quanto à forma substitucional observa-se um aumento de aproximadamente 100% se considerarmos os setores A de entrada e E de saída da região de síntese. Pode-se observar ainda que do setor A para o setor B temos uma redução na razão I_D/I_G e um aumento considerável na proporção de nitrogênio incorporado sob forma substitucional. A conclusão óbvia é que o material formado no setor B é superior aos demais tanto quanto à sua qualidade como ao fato de ter maior quantidade de nitrogênio incorporado. Quando se iniciou o processo de tentativa de dopagem de nanotubos de carbono era objetivo inicial obter a maior taxa possível de incorporação. Atualmente adota-se um caminho diferente onde buscam-se taxas menores, que em analogia com a técnica de crescimento de dispositivos semicondutores considera-se dopagem taxas da ordem de partes por milhão, de forma que uma taxa de incorporação na ordem de 2% são considerados

materiais compostos ao invés de dopados.

4.2.2 O Material Precursor

A incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono é fortemente dependente da quantidade deste elemento no material precursor. A idéia central é usar uma mistura de tolueno com duas fontes distintas de material contendo nitrogênio, a saber: acetonitrila e propionitrila. Pode-se ver da tabela 3.1 que excluindo-se as propriedades físico químicas, a diferença básica entre esses líquidos orgânicos é a fração carbono-nitrogênio. Enquanto na acetonitrila são dois carbonos para cada nitrogênio, na propionitrila a proporção é de 3:1. Os dois compostos possuem nitrogênio em posição terminal fazendo uma ligação tripla com o carbono adjacente.

Tabela 4.4: Tabela com os dados das amostras para análise de incorporação de nitrogênio. Na coluna à esquerda #N identifica o número da amostra [veja a tabela de deposições no apêndice 7]. O número entre parênteses indica a proporção de acetonitrila ou propionitrila no material precursor. Na amostra #29 temos 10% de acetonitrila em tolueno enquanto na amostra #47, por exemplo, o material precursor é 100% acetonitrila. Em ambos os casos o catalisador é o ferroceno.

amostra # (% dopante no reagente)	setor	dopante / temperatura
#29(10),#30(20),#31(40),#40(60),#39(100)	A	acetonitrila 850°C
#41(10),#43(20),#45(40),#46(60),#60(100)	A	acetonitrila 900°C
#54(10),#55(20),#56(40),#57(60),#53(100)	B	propionitrila 850°C
#49(10),#50(20),#51(40),#58(60),#47(100)	A	propionitrila 900°C

Como pode ser visto na tabela 4.4, foram escolhidas as razões de 10%,

20%, 40%, 60% e 100% de acetonitrila ou propionitrila na mistura com o tolueno, a tabela mostra também o setor do tubo em que foram consideradas as análises assim como os reagentes dopantes e a temperatura de deposição.

As tabelas 4.5 e 4.6 apresentam as razões I_D/I_G para cada uma das amostras consideradas.

Tabela 4.5: As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com acetonitrila. A porcentagem de acetonitrila em cada amostra está indicada entre parênteses.

amostra # 850°C	I_D/I_G	amostra # 900°C	I_D/I_G
#29 (10%)	0,608	#41 (10%)	0,426
#30 (20%)	0,667	#43 (20%)	0,353
#31 (40%)	0,506	#45 (40%)	0,859
#40 (60%)	0,718	#46 (60%)	0,861
#39 (100%)	0,816	#60 (100%)	0,796

Tabela 4.6: As razões I_D/I_G para as amostras produzidas com propionitrila. A porcentagem de propionitrila em cada amostra está indicada entre parênteses. Os campos indicados por ND representam dados não disponíveis.

amostra # 850°C	I_D/I_G	amostra # 900°C	I_D/I_G
#54 (10%)	0,612	#49 (10%)	0,566
#55 (20%)	0,676	#50 (20%)	0,731
#56 (40%)	0,752	#51 (40%)	0,818
#57 (60%)	ND	#58 (60%)	ND
#53 (100%)	ND	#47 (100%)	0,781

Na figura 4.15 [temperatura igual à 850°C] pode-se ver a porcentagem de incorporação de nitrogênio em função da fração de acetonitrila (em volume), em relação ao volume de tolueno. Não existem dados para o material com 100% de acetonitrila no material precursor a esta temperatura. São mostradas quatro curvas representando a incorporação em forma substitucional, em forma piridínica, e o aprisionamento de nitrogênio gasoso (N_2) bem como a curva para o valor total. Pode-se perceber que existe uma distribuição regular nas formas substitucional e piridínica indicando pouca ou nenhuma preferência por determinada configuração. Apesar de o aumento de nitrogênio no material precursor ser acompanhado por um aumento na incorporação, quando a fração de acetonitrila ultrapassa 40% existe forte tendência a se formar nitrogênio gasoso, que pode ser explicado pela inclinação negativa do aparato que tem como consequência manter o gás N_2 dentro da região de síntese e portanto aumentando a possibilidade de seu aprisionamento. Essa regularidade é mantida para a temperatura de 900°C.

Veja que ao contrário da amostra #07, que foi sintetizada em inclinação positiva, as amostras das tabelas 4.5 e 4.6 possuem inclinação negativa. A consequência disso é que na figura 4.14 pode-se observar que a incorporação de nitrogênio na forma de gás é sempre inferior às formas substitucional e piridínica, sendo consequência da natural expulsão do N_2 da região de síntese uma vez que a saída do tubo de quartzo se encontra em posição mais elevada. Quanto às razões I_D/I_G essas se mostram aparentemente independentes da proporção de nitrogênio no material precursor e estão na faixa de [0,5-0,8]% para a temperatura de 850°C apresentando variação mais acentuada [0,3-0,9]% para a temperatura de 900°C.

Apesar de não haver disponível dados para a incorporação de nitrogênio para a razão de 100% sob temperatura de 850°C, o gráfico na parte supe-

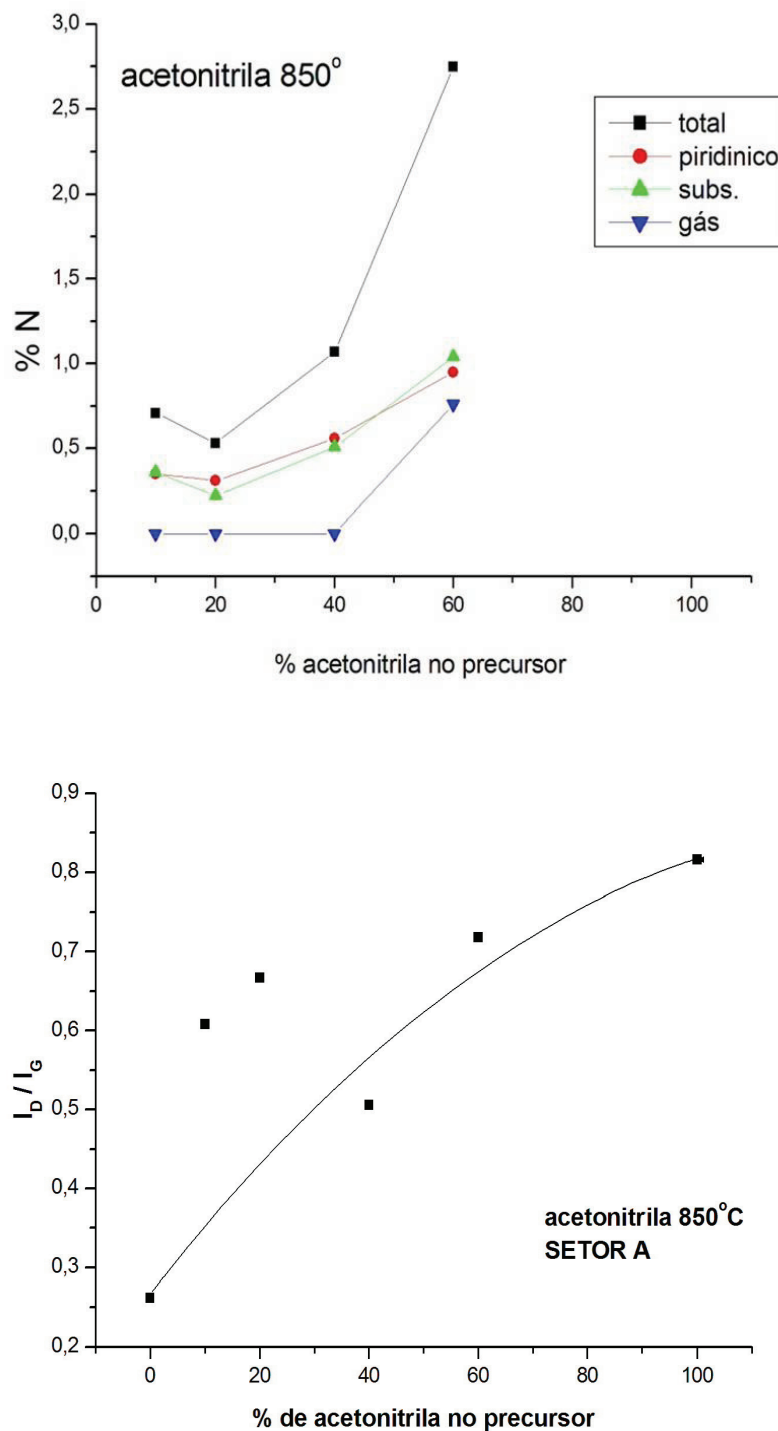


Figura 4.15: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.

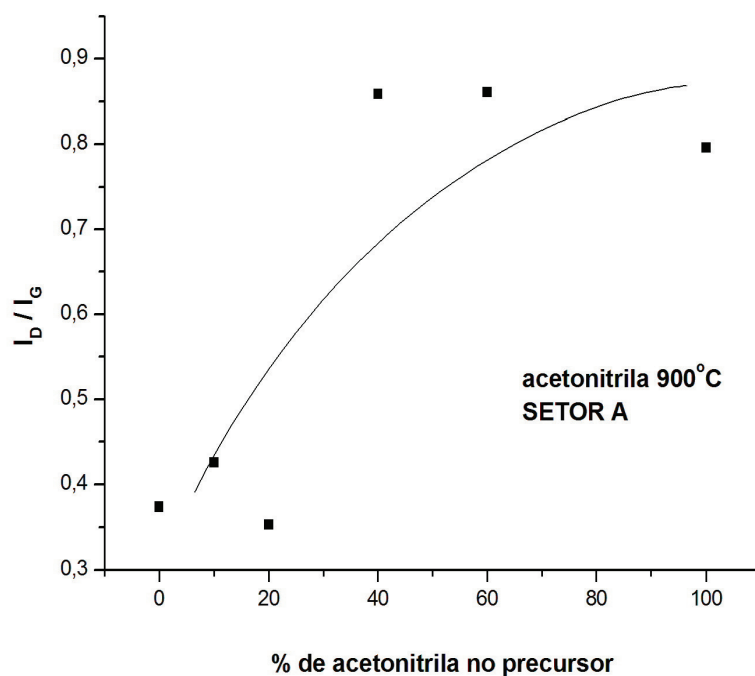
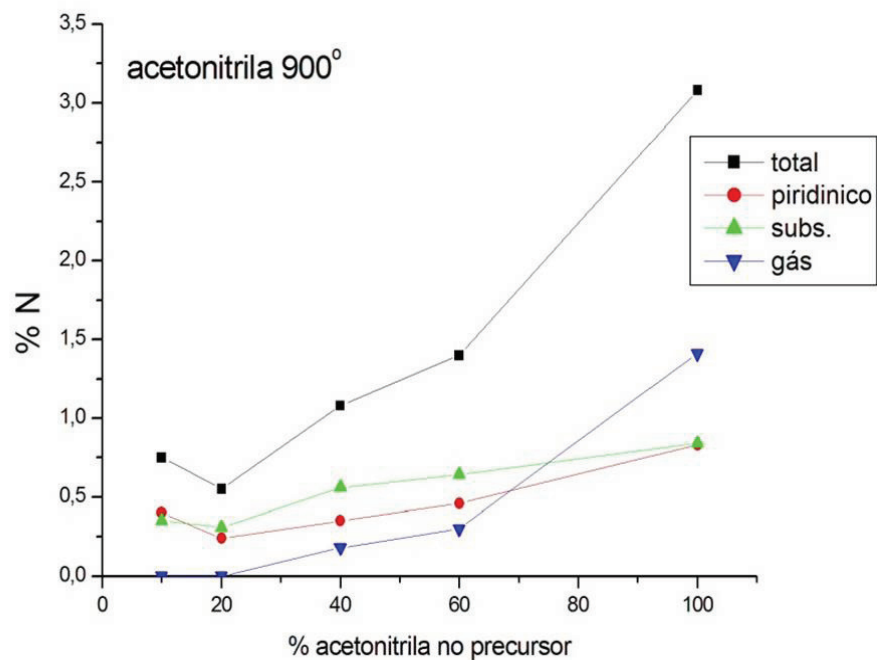


Figura 4.16: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de acetonitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.

rior das figuras 4.15 e 4.16 indica que para essa configuração experimental o aumento da proporção de nitrogênio no material precursor se reflete no crescimento preferencial da fração de nitrogênio gasoso na amostra. Veja que essa proporção é sensível à temperatura uma vez que para $T = 850^{\circ}\text{C}$ 40% parece ser o limite máximo indicado enquanto para $T = 900^{\circ}\text{C}$ ocorre acima de 60%.

Análise semelhante mostra primeiramente o padrão de aumento da proporção gasosa quando o material precursor alcança 60% de propionitrila em tolueno. Se considerarmos as razões I_D/I_G (gráficos inferiores nas figuras 4.17 e 4.18) observa-se um comportamento estável para a temperatura de 850°C apesar da inexistência de dados para as proporções de 60% e 100% de propionitrila. Para a temperatura de 900°C observa-se o mesmo padrão de estabilidade com exceção do ponto para 60% de propionitrila em tolueno (40%) que apresenta alta razão I_D/I_G indicando perda de qualidade da amostra. Porém observa-se que o comportamento de incorporação apresenta características comum às referências anteriores. Na parte inferior das figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 os dados para a concentração de 0% de acetonitrila e propionitrila correspondem às amostras #20 setor A e #18 também setor A para a acetonitrila e #20 setor A e #18 setor B para as amostras produzidas com propionitrila. A razão $I_D/I_G = 0,262$ para a amostra #20 setor A é a melhor razão I_D/I_G para nanotubos de carbono não dopados com nitrogênio. Para a temperatura de 900°C obteve-se $I_D/I_G = 0,374$ para o setor A e $I_D/I_G = 0,347$ para o setor B.

Conforme mencionado, o estudo da incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono teve seu início marcado pela idéia de se obter a máxima taxa de incorporação. Observa-se que mesmo para reduzidas frações de material precursor dopante, como por exemplo 10%, o índice de incorporação chega

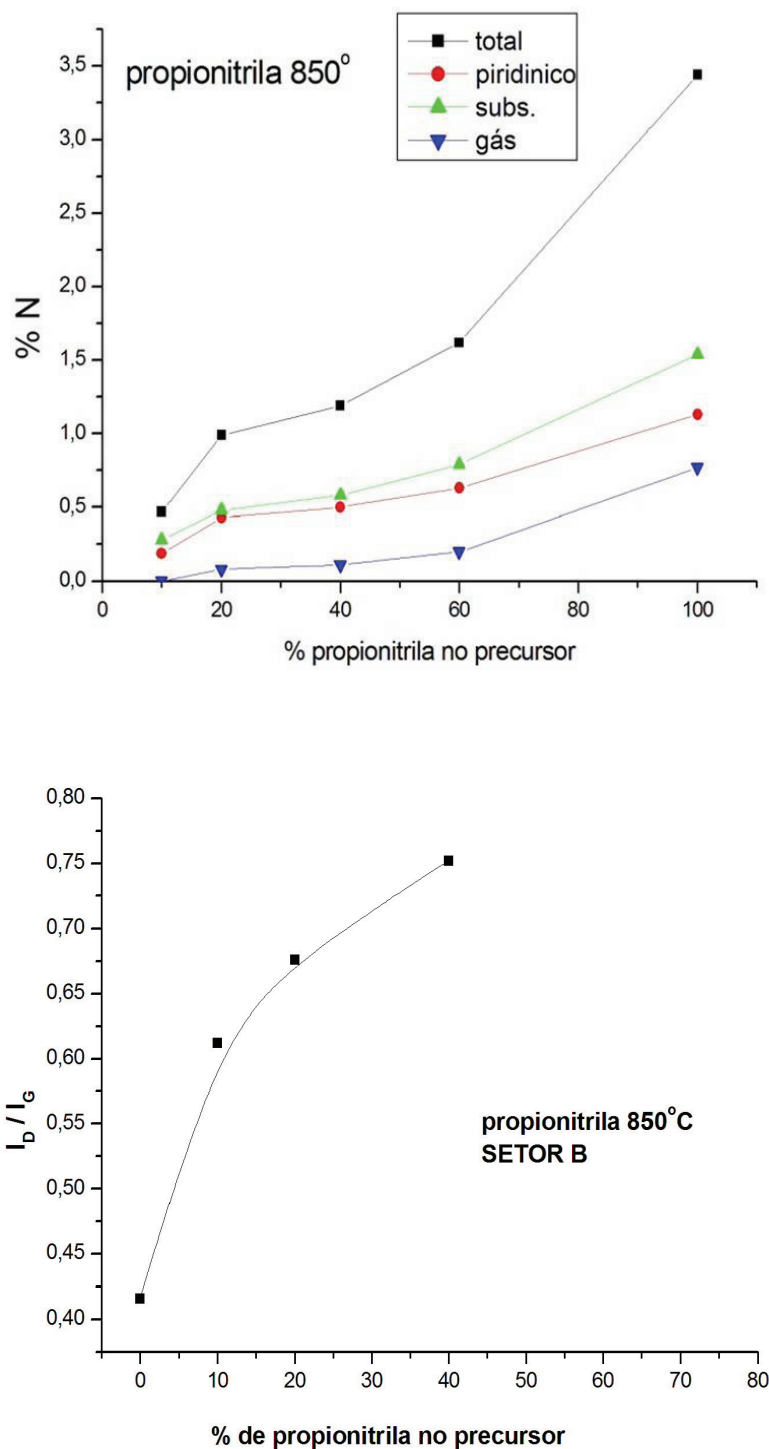


Figura 4.17: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 850°C.

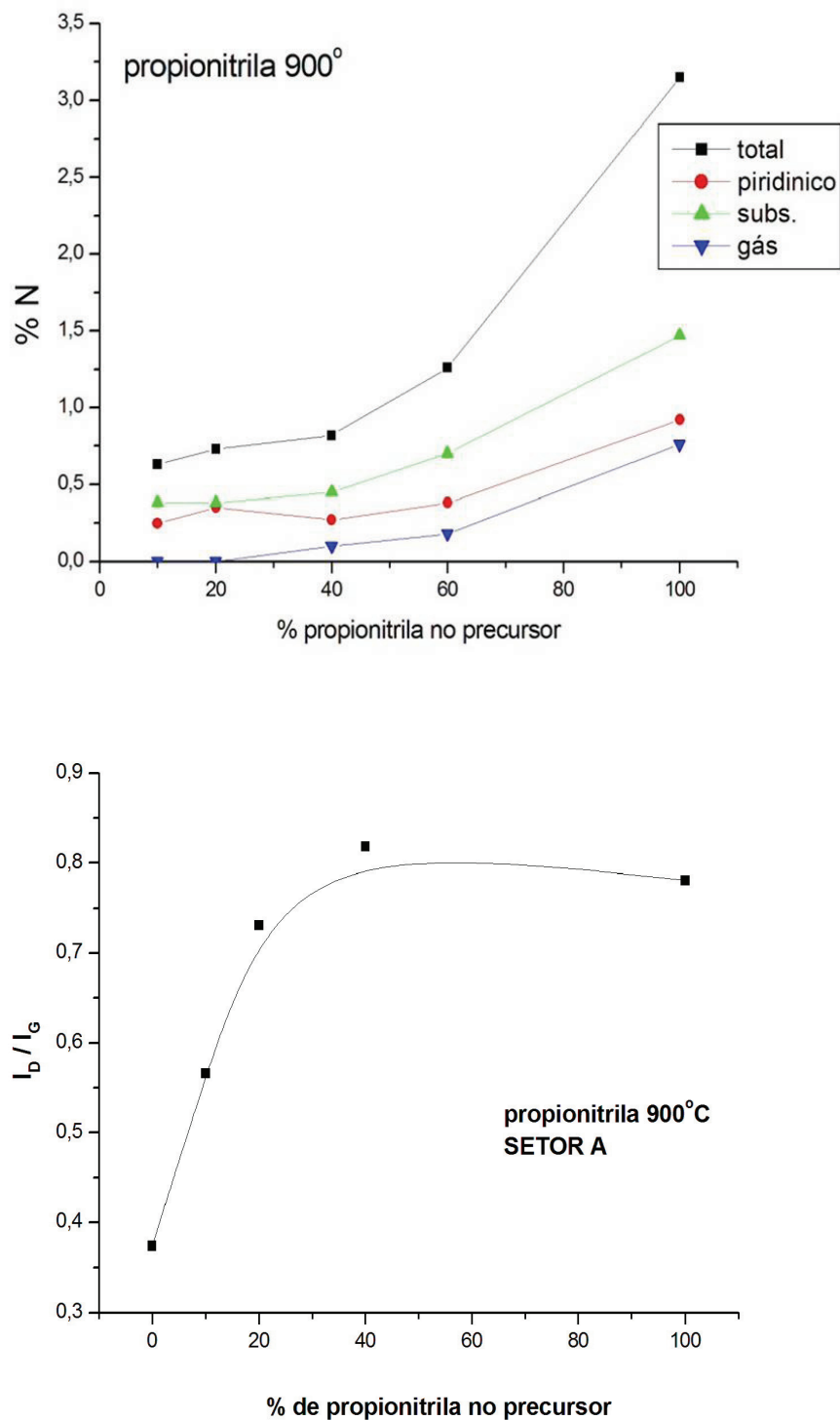


Figura 4.18: Acima a incorporação de nitrogênio em função da proporção de propionitrila como fonte precursora. O gráfico na parte inferior mostra as razões I_D/I_G para as mesmas proporções. Dados para a temperatura de 900°C.

à 0,5% para as amostras com acetonitrila em ambas as temperaturas contra 0,25% para a propionitrila em mesmas condições. Conforme apontado na tabela 3.1, a acetonitrila possui uma razão nitrogênio/carbono mais favorável à incorporação do que a propionitrila. Pode-se inferir que essa é uma das causas para a diferença apresentada acima, porque a proporção de átomos de carbono em relação à átomos de nitrogênio, que é 3:1 para a propionitrila contra 2:1 da acetonitrila faz com que exista mais átomos de carbono junto ao nitrogênio tendo como consequência a redução de nitrogênio incorporado durante a reação de síntese.

É importante ressaltar que na escala de dopagem de parte por milhão, seria necessário reduzir a fração do composto com nitrogênio em relação ao tolueno para valores inferiores à 0,1%, ou possivelmente menos ainda, mas como consequência as análises de XPS se tornariam de pouco valor e a avaliação da taxa de incorporação iria exigir o uso da técnica de EELS que demanda a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão com alta resolução (HRTEM).