

## 5 Resultados e Discussão

O estudo da dopagem em nanotubos de carbono tem chamado a atenção, nas últimas duas décadas, de um grande número de pesquisadores. Particularmente, a dopagem por átomos de fósforo, tem despertado o interesse de teóricos, especialistas em simulação computacional e experimentalistas nos anos recentes [49, 50, 52, 84, 85]. A incorporação de átomos de impureza na estrutura dos nanotubos pode criar defeitos e modificar a sua estrutura eletrônica, vibracional e propriedades químicas e mecânicas, tendo como resultado que sejam mais promissores em determinados tipos de aplicações [50, 51]. Assim, para estudar o efeito da dopagem na estrutura e propriedades dos nanotubos foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM), de transmissão (TEM) e de varredura por transmissão (STEM), difração de raios-X e termogravimetria.

### 5.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman

As principais características do espectro Raman dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas podem ser vistos na figura 5.1. Nesta podem-se observar as bandas D, G e G' (ou 2D).

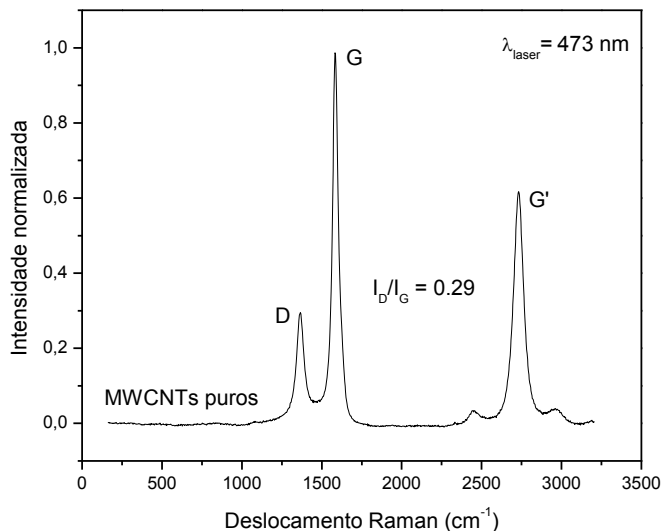


Figura 5.1. Espectro Raman de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem dopar obtido com um laser azul de comprimento de onda 473 nm (2,62 eV de energia) e potência de 0,14 mW e resolução espectral de 3 cm<sup>-1</sup>. Neste se podem observar as bandas D, G e G' nos valores de 1367, 1586 e 2729 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

A principal característica observada neste espectro é a banda G (ao redor dos 1600 cm<sup>-1</sup>). Esta tem a sua origem nas vibrações tangenciais das ligações C-C (no carbono sp<sup>2</sup>) ao longo das paredes dos nanotubos. Em SWCNTs este pico apresenta um dubleto sendo esta uma característica única, que dependendo do tipo de amostra a ser analisada pode chegar a ser até mais confiável que o modo de respiração radial (RBM) na identificação dos tubos de paredes simples na região de baixas energias (muitos materiais também apresentam picos na mesma região [86]). Nos SWCNTs um destes picos encontra-se ao redor dos 1590 cm<sup>-1</sup> e é chamado de G<sup>+</sup> enquanto que o outro ao redor dos 1570 cm<sup>-1</sup> é chamado de G<sup>-</sup>. O G<sup>+</sup> está associado com a vibração dos átomos ao longo do eixo do tubo e o G<sup>-</sup> está associado com as vibrações na direção circunferencial e apresenta certa dependência do diâmetro e quiralidade dos tubos [87]. Em MWCNTs esta banda está constituída de um único pico cuja frequência está muito próxima da encontrada no grafite,

neste caso em  $1586\text{ cm}^{-1}$ . Este modo está representado na figura 5.2a, por um processo de espalhamento Raman ressonante de primeira ordem. O modo de respiração radial no que os átomos vibram em fase na direção radial está usualmente localizado entre  $(100 - 300\text{ cm}^{-1})$  e está relacionado ao diâmetro dos nanotubos, este modo de vibração não está presente nos MWCNTs. Somente no caso em que o diâmetro interior do tubo seja menor que  $2\text{ nm}$  e a condição de ressonância seja satisfeita este modo Raman poderia ser observado [88].

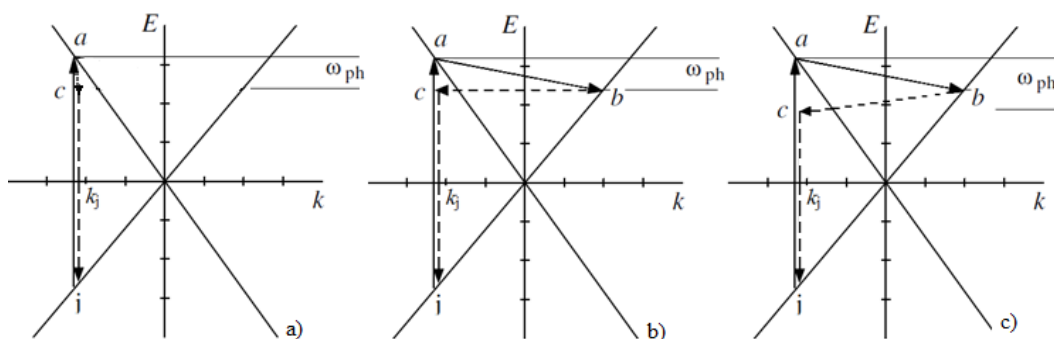


Figura 5.2. Processos de espalhamento Raman ressonante com o fóton incidente em duas bandas eletrônicas lineares que podem ser consideradas como uma aproximação das bandas do grafeno próximas ao ponto K. a) Processo de espalhamento Raman de primeira ordem. b) Processo de espalhamento Raman de segunda ordem correspondente ao espalhamento por um fônon e por um defeito. c) Processo de espalhamento Raman de segunda ordem correspondente ao espalhamento inelástico por dois fônons de vetores de onda opostos. As transições ressonantes (não ressonantes) estão indicadas com linhas sólidas (linhas tracejadas) (adaptado de [89]).

A banda D ou modo induzido por defeitos (ao redor dos  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$  dependendo da energia do laser), tem sido utilizado amplamente para caracterizar defeitos em muitos tipos de materiais gráfiticos [90] incluindo nanotubos de carbono, fazendo da espectroscopia Raman uma das técnicas mais sensíveis para caracterizar defeitos em materiais à base de carbono com hibridização  $sp^2$ . Esta banda está associada a um processo de espalhamento Raman de segunda ordem onde um fônon e um evento de espalhamento elástico estão envolvidos no processo. Na figura 5.2b estão representadas duas bandas

eletrônicas lineares que podem ser consideradas como uma aproximação das bandas do grafeno próximas ao ponto K. Nesta o fóton incidente excita ressonantemente um elétron no estado  $k_j$  até o estado  $a$ . Posteriormente o elétron é ressonantemente espalhado por um fônon (de frequência  $\omega_{ph}$ ) do estado  $a$  ao  $b$ . Em  $b$  o elétron é elasticamente espalhado por um defeito [86, 91, 92] até  $c$  (com  $k_c \approx k_j$ ), onde finalmente este recombina com o buraco emitindo-se um fóton. Estas últimas duas transições são não ressonantes. Assim o elétron é primeiro espalhado inelasticamente por um fônon e depois elasticamente por um defeito. Desta forma a intensidade Raman da banda D aumenta com o aumento do número de defeitos e a sua posição também é deslocada com o aumento da energia dos fótons incidentes. Através desta banda pode se determinar se a dopagem ou as impurezas em geral estão comprometendo a cristalinidade dos nanotubos, sendo a relação  $I_D/I_G$ , razão entre as intensidades das bandas D e G, uma medida do dano causado na estrutura dos tubos. Outros modos Raman de segunda ordem podem ser observados no espectro com frequências acima dos  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , sendo o mais conhecido de todos a banda G' (*overtone* da banda D) localizado no intervalo de  $2400\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ . Neste modo o espalhamento elástico pelo defeito na banda D é substituído por um espalhamento inelástico por um segundo fônon da mesma frequência, mas com vetor de onda oposto. Este processo pode ser visto na figura 5.2c. Esta banda tem sido utilizada para medir os efeitos locais provocados por defeitos ou dopagens nas propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono, pois ela tem se mostrado muito sensível a dopagens substitucionais tipo  $n$  ou tipo  $p$  mesmo a baixas concentrações (0,3 % atômico) [85, 93]. Os autores mostraram que a banda G' se divide em duas, uma correspondente a sítios nos nanotubos sem defeitos ou dopantes, e a outra proveniente dos sítios dopados como resultado de uma renormalização das energias dos elétrons e dos fônons na vizinhança dos sítios dopados [93].

A figura 5.3a mostra uma comparação entre todos os espectros Raman de todas as amostras obtidas, dos MWCNTs puros e dopados com fósforo utilizando diferentes concentrações de trifenilfosfina ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ), medidos com um laser azul de 473 nm de comprimento de onda e potência 0,14 mW. As concentrações de trifenilfosfina utilizadas foram, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 e 0,65 % em peso.

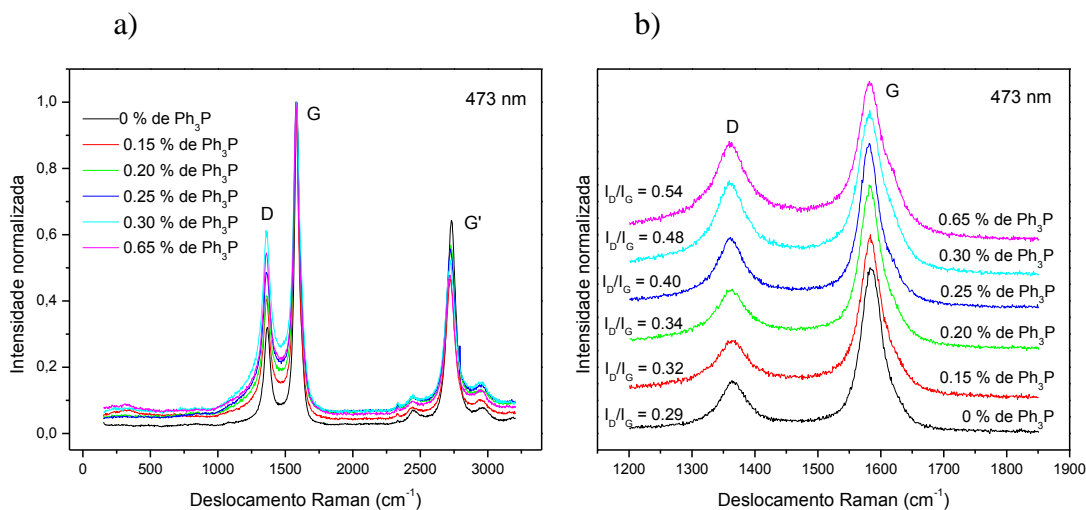


Figura 5.3. Espectros Raman dos nanotubos puros e dopados com fósforo, obtidos com um laser azul de comprimento de onda 473 nm (2,62 eV de energia). a) Comparação geral entre os nanotubos puros e dopados com fósforo (resolução espectral de 3 cm<sup>-1</sup>). b) Comparação entre as bandas D e G das amostras puras e dopadas com diferentes concentrações de fósforo (resolução espectral de 1 cm<sup>-1</sup>).

Esta figura mostra que aparentemente não há nenhuma variação nas frequências obtidas para as bandas D e G, com valores localizados em 1367 e 1586 cm<sup>-1</sup> respectivamente, já a banda G' apresenta um aparente deslocamento em função do nível de dopagem, esses deslocamentos serão analisados posteriormente. A figura 5.3b mostra que a razão  $I_D/I_G$  aumenta na medida em que aumenta a concentração de fósforo nas amostras. Este aumento da intensidade da banda D pode ser atribuído às mudanças induzidas pelo fósforo nas propriedades eletrônicas e estruturais dos MWCNTs que são maiores quanto maior é a concentração de fósforo. Isso não compromete a cristalinidade dos tubos, pois as frequências observadas da banda G dos tubos dopados não apresentam deslocamentos. Assim, os níveis de dopagem nas amostras não devem ter sido suficientes como para produzir mudanças estruturais significativas nos nanotubos. A figura 5.4a mostra um estudo mais detalhado da comparação entre as bandas G' dos nanotubos puros e dopados, aqui pode-se ver que para uma mesma potência as frequências das bandas vão se deslocando ligeiramente para menores frequências até chegar a um deslocamento máximo de 9 cm<sup>-1</sup> na

amostra crescida com 0,65 % em peso de trifenilfosfina na mistura precursora quando comparada com a posição da banda G' no espectro obtido da amostra não dopada. As outras amostras apresentam deslocamentos menores que  $6 \text{ cm}^{-1}$  com respeito à amostra não dopada.

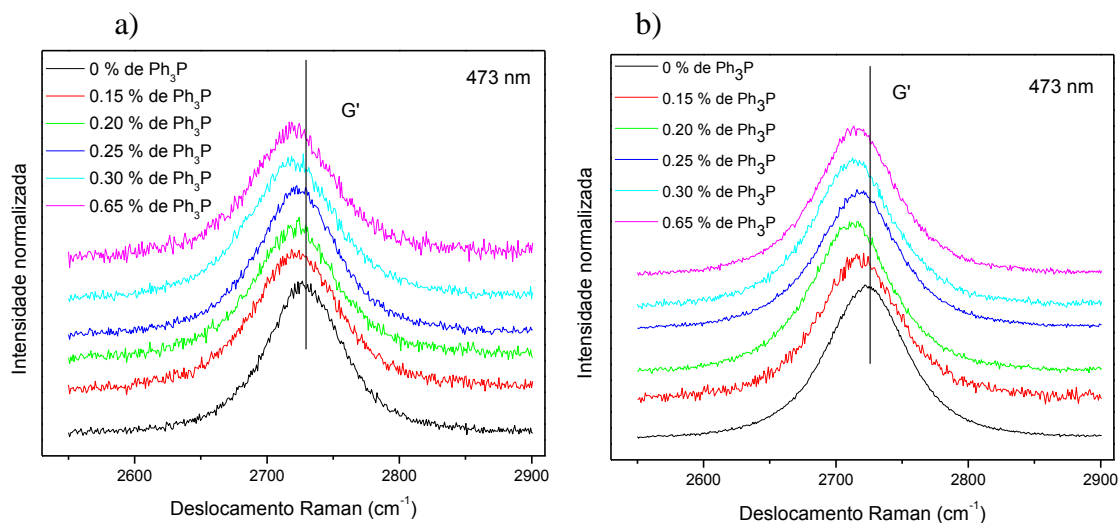


Figura 5.4. Comparação das bandas G' dos espectros Raman de todas as amostras obtidas utilizando a mesma energia de excitação ( $2,62 \text{ eV}$ ) e resolução espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , mas com diferentes potências. a) utilizando uma potência de  $0,14 \text{ mW}$ . b) Utilizando uma potência de  $0,18 \text{ mW}$ . Todas as amostras apresentam um deslocamento para menores frequências no valor da frequência da banda G' na medida que aumenta a potência do laser.

Aumentando a potência do laser, isto é, aumentando o aquecimento provocado nas amostras as frequências de todas as bandas tendem a se deslocar para menores frequências. Neste caso, tanto a frequência dos nanotubos não dopados quanto as dos nanotubos dopados se deslocam com o aumento da potência do laser e com o aumento da concentração de fósforo, de forma tal que quanto maior é a dopagem, maior é o deslocamento para menores frequências experimentado pelas bandas G e G'. No caso da banda G este deslocamento pode estar associado a uma melhora na condutividade térmica entre os feixes produto do estresse introduzido pelas ligações C-P na estrutura dos nanotubos [85]. Na banda G' o deslocamento pode ser atribuído ao aumento da transferência de carga que provoca mudanças nas condições de ressonância do processo

Raman o que é chamado de renormalização das energias dos elétrons e dos fônons próximo dos sítios defeituosos ou dopados [93]. Segundo Maciel et al. [93], a banda G' é formada por dois componentes um correspondente aos sítios dopados e que se desloca para menores frequências e o outro correspondente aos sítios sem dopante que não muda de posição. Nos nanotubos de paredes múltipla não se observa o desdobramento das bandas em duas, mas sim o deslocamento para menores frequências da banda G' em função da dopagem. A tabela 5.1 mostra em detalhe os deslocamentos para menores frequências experimentados pelas bandas G e G' com o aumento da potência do laser e a concentração de fósforo.

Tabela 5.1. Comparação entre as frequências das bandas G e G' após ser aumentada a potência do laser de 0,14 para 0,18 mW e a concentração de trifenilfosfina utilizada durante o crescimento.

Tipo de nanotubo (% de Ph <sub>3</sub> P)	Banda G (cm <sup>-1</sup> ) (0,14 mW)	Banda G (cm <sup>-1</sup> ) (0,18 mW)	$\omega_{G0,18} - \omega_{G0,14}$ (cm <sup>-1</sup> )	Banda G' (cm <sup>-1</sup> ) (0,14 mW)	Banda G' (cm <sup>-1</sup> ) (0,18 mW)	$\omega_{G'0,18} - \omega_{G'0,14}$ (cm <sup>-1</sup> )
0	1586	1583	-3	2729	2723	-6
0.15	1583	1576	-7	2724	2716	-8
0.20	1583	1576	-7	2724	2715	-9
0.25	1582	1577	-5	2723	2718	-5
0.30	1582	1577	-5	2720	2715	-5
0.65	1582	1574	-8	2720	2715	-5

Para analisar somente o efeito da temperatura sobre os deslocamentos experimentados para menores frequências pelas bandas G e G', fizemos vários espectros Raman das amostras não dopadas e dopadas a 0,30 % em peso de trifenilfosfina variando a potência do laser utilizado. Na figura 5.5a e b pode se ver que para os nanotubos dopados com fósforo a partir de potências de 0,14 e 0,13 mW para as bandas G e G' respectivamente, esta já não influi mais nos deslocamentos experimentados pelas respectivas frequências. Para os nanotubos não dopados a partir de 0,14 mW acaba o efeito da temperatura no deslocamento das bandas. Assim, praticamente abaixo de 0,14 mW de potência os deslocamentos experimentados pelas bandas são somente devidos ao aumento da concentração de fósforo nas amostras.

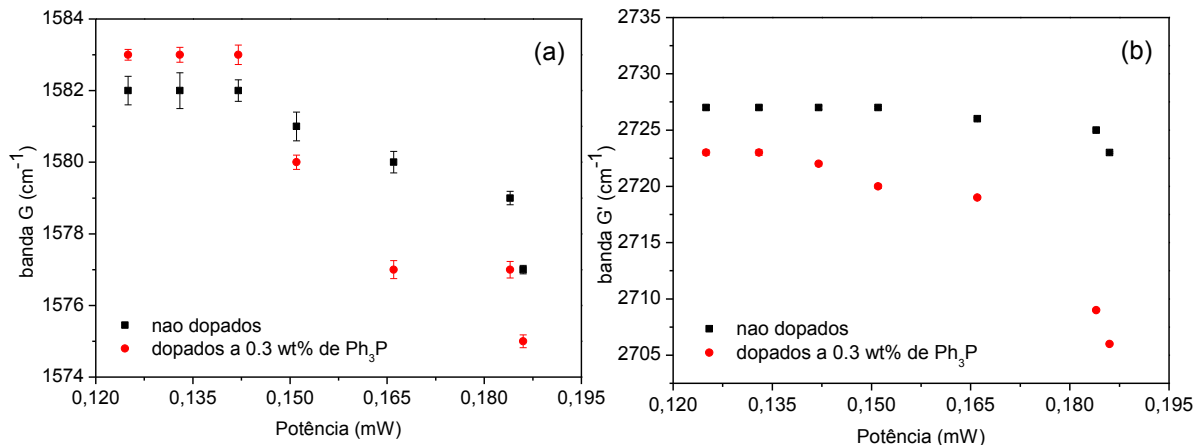


Figura 5.5. Efeito da potência (temperatura) sobre as frequências das bandas G e G' dos espectros Raman dos nanotubos puros e dopados com fósforo ao 0,30 % em peso de trifetilfosfina (resolução espectral 1 cm<sup>-1</sup>). a) banda G e b) banda G'.

Uma das amostras dopadas com fósforo e uma não dopada foram submetidas a uma análise termogravimétrica até a temperatura de 900 graus em atmosfera inerte. Como resultado as amostras puras e dopadas perderam em total 10,8 e 12,85 % de massa, respectivamente, ao cabo de aproximadamente 75 minutos de tratamento térmico. A relação entre as intensidades das bandas D e G diminuiu mais na amostra dopada que na não dopada, nos nanotubos puros praticamente permaneceu igual, como pode ser visto na figura 5.6. Isto porque a amostra dopada perdeu um pouco mais de impurezas que estavam presentes nela como resultado do uso da trifetilfosfina durante o crescimento. O tratamento térmico somente influenciou na posição das bandas G e G' dos nanotubos dopados quando foi aumentada a potência, as bandas se deslocaram para menores frequências 3 e 4 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, respeito ao comportamento mostrado na tabela 5.1, enquanto que os nanotubos puros somente experimentam um deslocamento para menores frequências de 3 e 5 cm<sup>-1</sup> da banda G em função da potência do laser, respeito ao comportamento mostrado na tabela 5.1, possivelmente produto de uma maior interação das partículas catalíticas com os tubos, nas bandas G associado a efeitos térmicos e nas bandas G' associado a efeitos de dopagem. Um resultado mais detalhado do análise termogravimétrico feito será mostrado mais adiante.



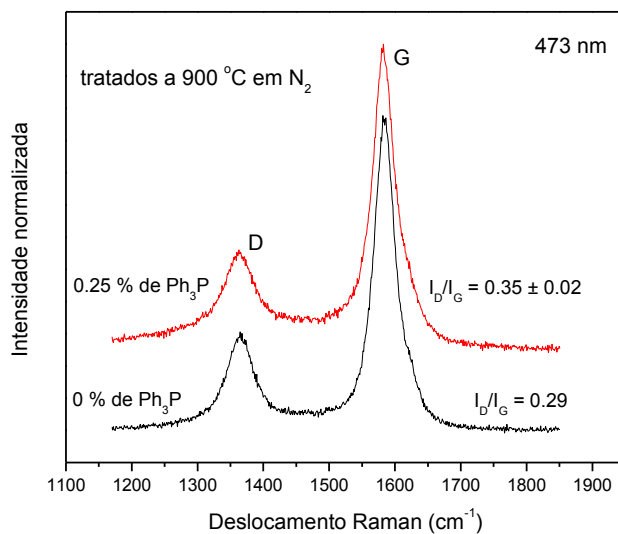


Figura 5.6. Espectros Raman dos nanotubos puros e dopados com fósforo ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina após estes serem tratados em atmosfera de nitrogênio a 900 °C (resolução espectral 1 cm<sup>-1</sup>).

## 5.2.

### Caracterização dos Nanotubos de Carbono por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos nanotubos puros e dopados com fósforo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio com canhão de elétrons por emissão de campo e operando a 1 kV. As imagens dos nanotubos puros podem ser vistas na figura 5.7.

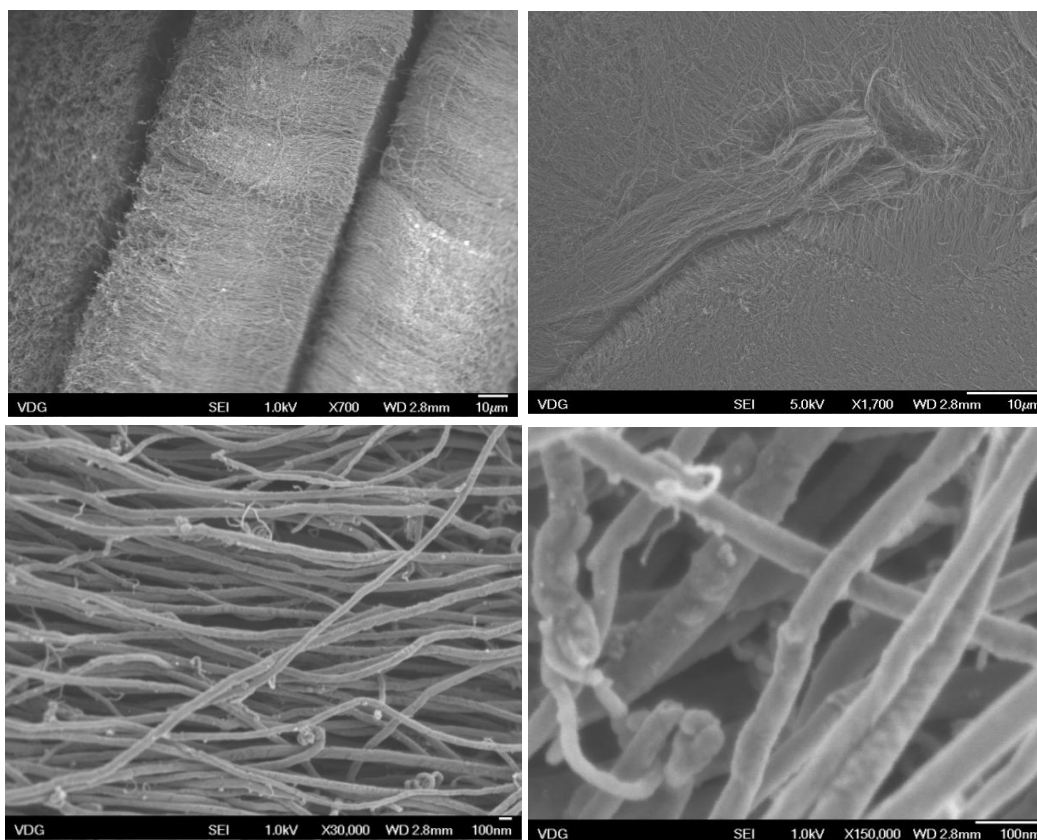


Figura 5.7. Imagens por MEV dos MWCNTs não dopados a diferentes magnificações. Estes são de aproximadamente 100 µm de comprimento e apresentam uma alta qualidade estrutural, praticamente não apresentam carbono amorfo.

A figura 5.7 mostra que a concentração utilizada de 2,0 % em peso de ferroceno em tolueno foi a ótima para crescer os nanotubos puros, pois o material obtido apresenta um alto grau de pureza, devido à ausência de carbono amorfo e da pequena concentração de nanopartículas catalisadoras, como confirmado através das relações de intensidade  $I_D/I_G$  (em média  $\leq 0,3$ ) das bandas D e G nas medições feitas por espectroscopia Raman. Outra característica destes nanotubos é o seu comprimento (cerca de 100 µm) como resultado de um crescimento ininterrupto. Na figura 5.8 podem ser vistas duas imagens por MEV dos nanotubos dopados com 0,2 % em peso de trifenilfosfina, tomando como base para o crescimento os nanotubos obtidos ao 2,0 % em peso de ferroceno em tolueno. Estes nanotubos são aproximadamente 10 vezes menores que os nanotubos puros e têm como

característica principal a sua morfologia que apresenta corrugações produto da presença de nanopartículas contendo fósforo no interior dos tubos e que também devem ser as responsáveis pelo seu curto tamanho, como veremos adiante.

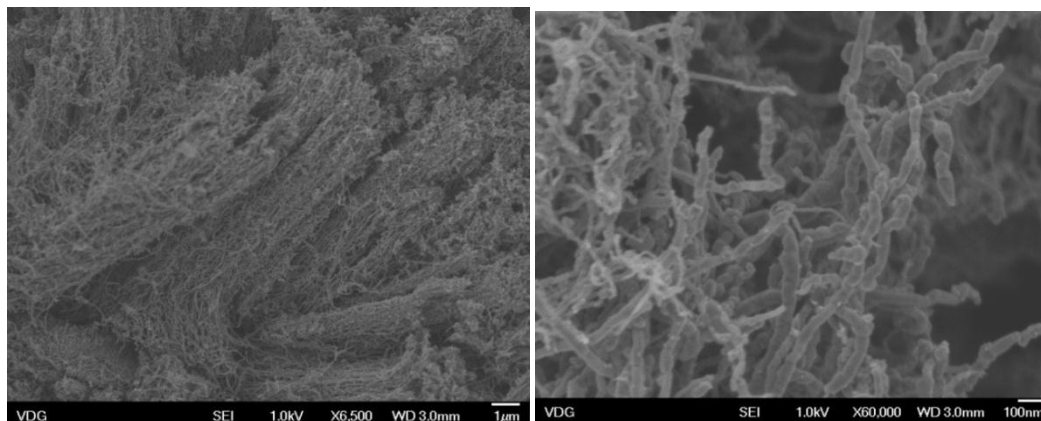


Figura 5.8. Imagens por MEV dos MWCNTs dopados com fósforo ao 0,2 % em peso de trifenilfosfina. Estes tubos são mais curtos, de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de comprimento e crescem formando corrugações na sua estrutura.

A figura 5.9 mostra a morfologia geral de todos os nanotubos dopados com fósforo. As amostras foram obtidas com concentrações de 0,15, 0,25, 0,30 e 0,65 % em peso de trifenilfosfina na solução base de ferroceno em tolueno de 2.0 % em peso. Os nanotubos são mais curtos comparados aos nanotubos não dopados e apresentam corrugações na sua estrutura, notando que na amostra dopada ao 0,65 % em peso de trifenilfosfina (figura 5.9d) pode-se ver uma distribuição de nanopartículas catalisadoras ao redor dos tubos e possível presença de carbono amorfo que se reflete no aumento da relação  $I_D/I_G$  no espectro Raman.

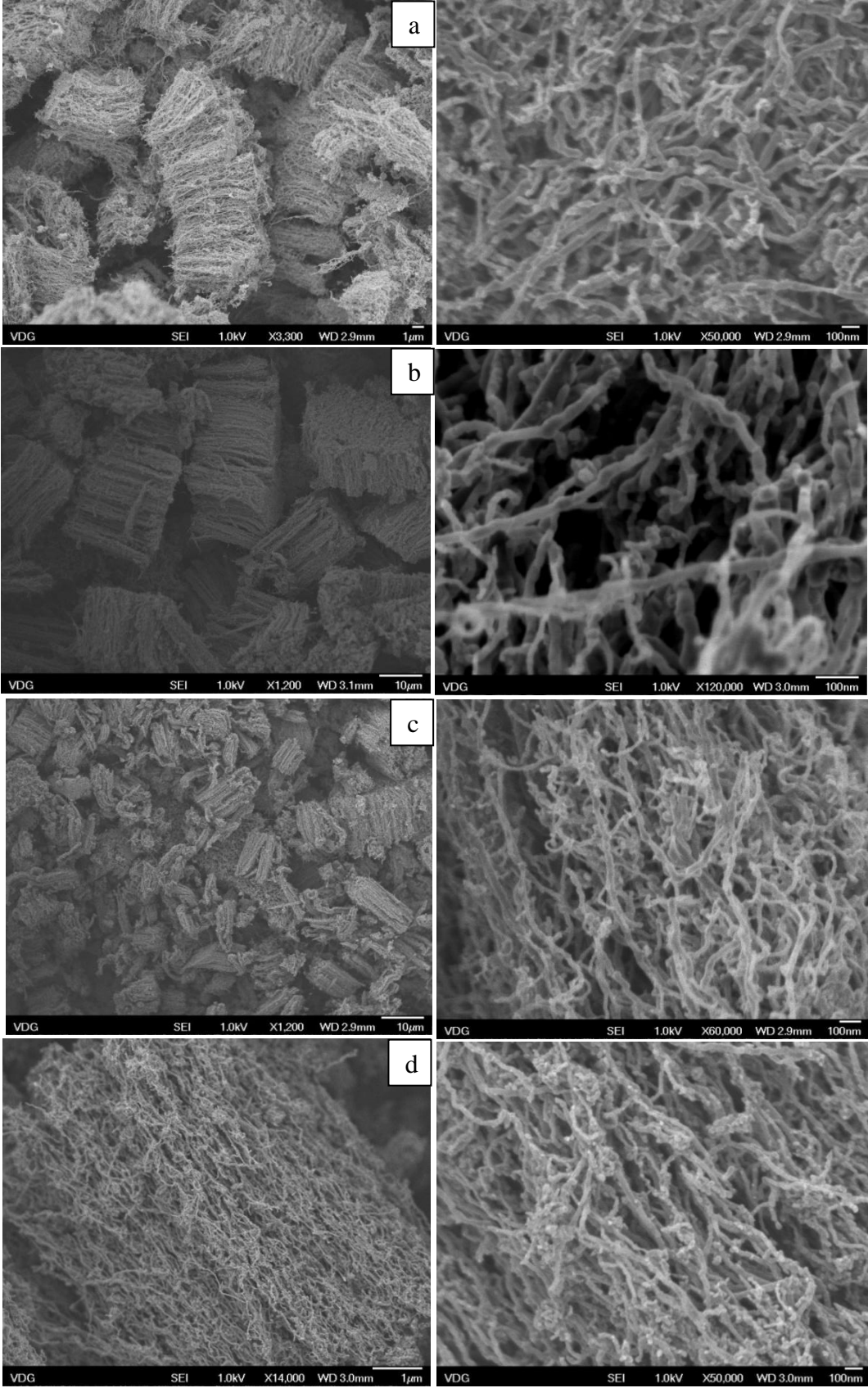


Figura 5.9. Imagens por MEV dos MWCNTs dopados com fósforo. Em a, b, c, e d, as amostras estão dopadas ao 0,15, 0,25, 0,30 e 0,65 % em peso de trifenilfosfina, todas elas mantêm o padrão de ser tubos mais curtos que os sem dopar e que crescem formando corrugações na sua estrutura.

A figura 5.10 mostra duas imagens de microscopia de varredura por transmissão (STEM) em campo escuro, feitas no MEV na amostra dopada ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina. Aqui já pode se ver que a morfologia dos nanotubos consiste em inclusões ou entrecruzamento das camadas gráficas para formar uma estrutura tipo corrente de carbono se deve a presença de partículas catalíticas no interior dos tubos e até possivelmente nas suas paredes.

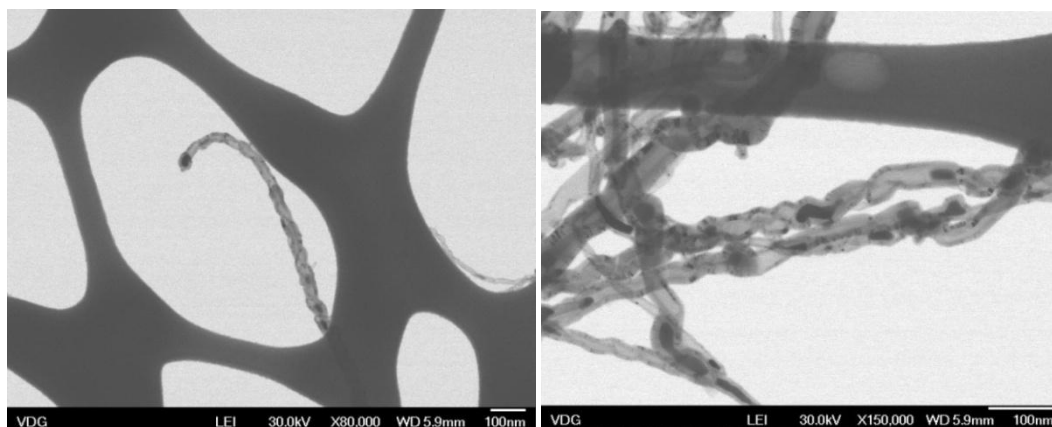


Figura 5.10. Imagens obtidas por microscopia de varredura por transmissão (STEM) em campo claro feitas no MEV dos nanotubos dopados ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina. Estas imagens obtidas a 30 kV e distância de trabalho de 6 mm mostram as corrugações presentes neste tipo de nanotubos.

### 5.3. Caracterização por espectroscopia de raios X (EDS)

Os nanotubos também foram caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) para analisar de forma semiquantitativa a composição química dos elementos químicos presentes na amostra. A figura 5.11 mostra a área da amostra que foi

selecionada para fazer o espectro EDS. Esta foi um bloco de nanotubos parecido ao observado na figura 5.8, que mostra qualitativamente os elementos presentes nas amostras provenientes dos elementos utilizados durante o processo de crescimento, exceto o oxigênio que entrou como contaminante durante o processo de crescimento.

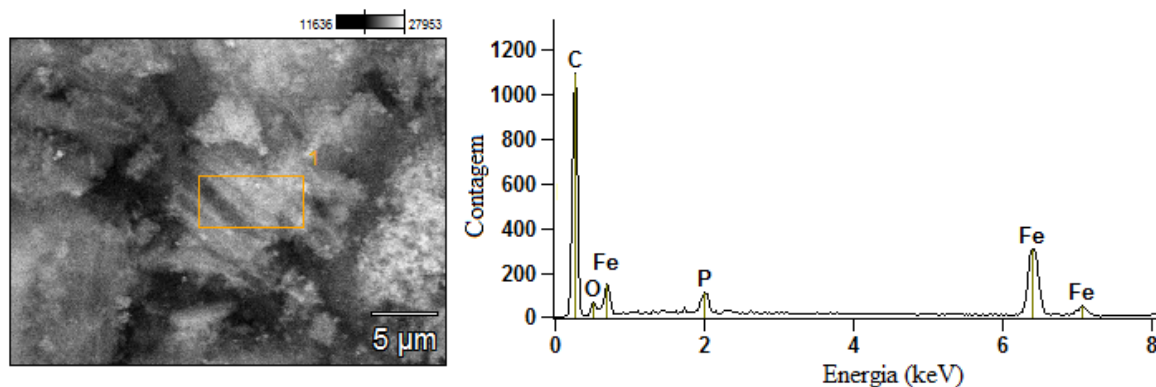


Figura 5.11. Imagem e análise por EDS dos nanotubos dopados a 0,30 % em peso de trifenílfosfina. A imagem e o espectro foram obtidos a 20 kV e a uma distancia de trabalho de 15 mm.

Nesta mesma área da amostra foi feita uma análise por EDS tipo line scans para ver o comportamento dos elementos encontrados ao longo de uma direção. A análise mostrada na figura 5.12 revelou que tanto o ferro quanto o fósforo estão distribuídos homogeneamente através de toda a linha varrida na amostra, enquanto que o perfil do carbono varia de acordo com o perfil mostrado na imagem. Aqui pode se ver que nas posições 2,42, 5,78 e 7,77 os elementos O, P e Fe seguem praticamente o mesmo comportamento como indicio da formação de um composto entre eles.

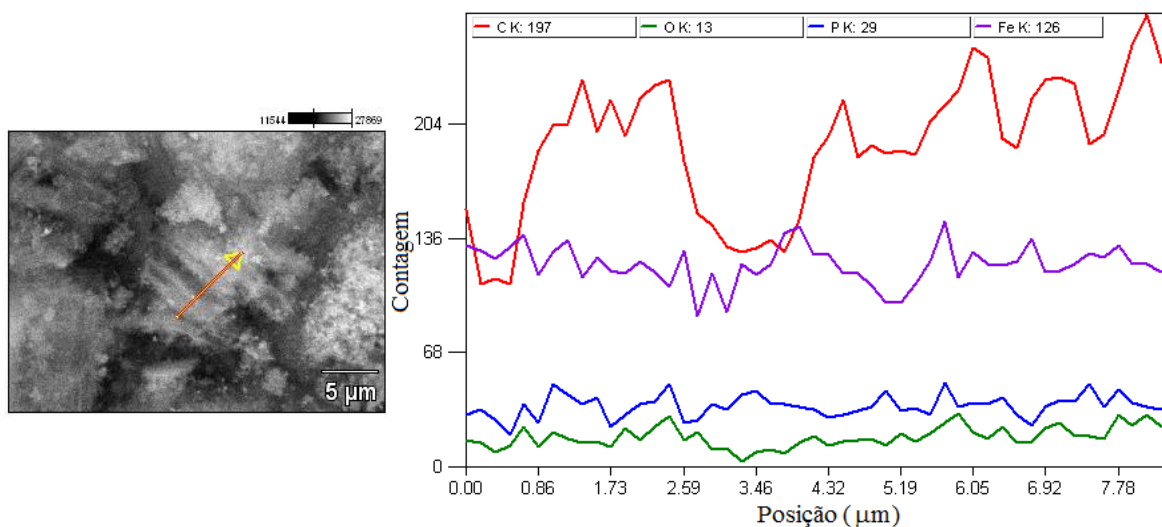


Figura 5.12. Análise por *lines scans* dos nanotubos obtidos ao 0,30 % em peso de trifenilfosfina mostrando os perfis do C, Fe, P e O. A análise foi feita a 20 kV e a uma distância de trabalho de 15 mm.

Para determinar a localização exata do fósforo utilizado como dopante nos nanotubos uma análise mais detalhada no modo STEM de um microscópio de transmissão deve ser feita.

#### 5.4. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Difração de Raios X

A qualidade estrutural dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas antes e depois de serem dopados com fósforo, bem como as possíveis fases formadas como resultado da presença das partículas catalisadoras e dopantes foi analisada por difração de raios-X. A largura a meia altura (do inglês FWHM) foi o parâmetro utilizado para avaliar a qualidade estrutural dos nanotubos. A figura 5.13 mostra os espectros de raios-X dos nanotubos puros e dopados a 0,2 e 0,30 % em peso de trifenilfosfina. Nestes pode-se ver que enquanto a posição do pico correspondente ao plano (002) do grafite localizado em  $26,1^\circ$  praticamente não varia de posição em função da dopagem, a sua largura a meia altura aumenta consideravelmente, tomando os valores de  $1,01^\circ$ ,  $1,44^\circ$  e  $1,94^\circ$ , para os nanotubos puros e dopados ao 0,2 e 0,3 % de trifenilfosfina, respectivamente, possivelmente como resultado

da introdução de átomos de fósforo ou de nanopartículas de ferro/fósforo entre as camadas gráficas dos nanotubos. Este pico nos nanotubos está relacionado com a distância entre as folhas concêntricas de grafeno nos MWCNTs. O aumento do FWHM também pode estar relacionado com a presença de partículas de fosfato de ferro ( $\text{FePO}_4$ ), pois precisamente o seu pico de maior intensidade corresponde a difração do plano (012) que praticamente coincide com a posição do pico do grafite em  $26,2^\circ$ .

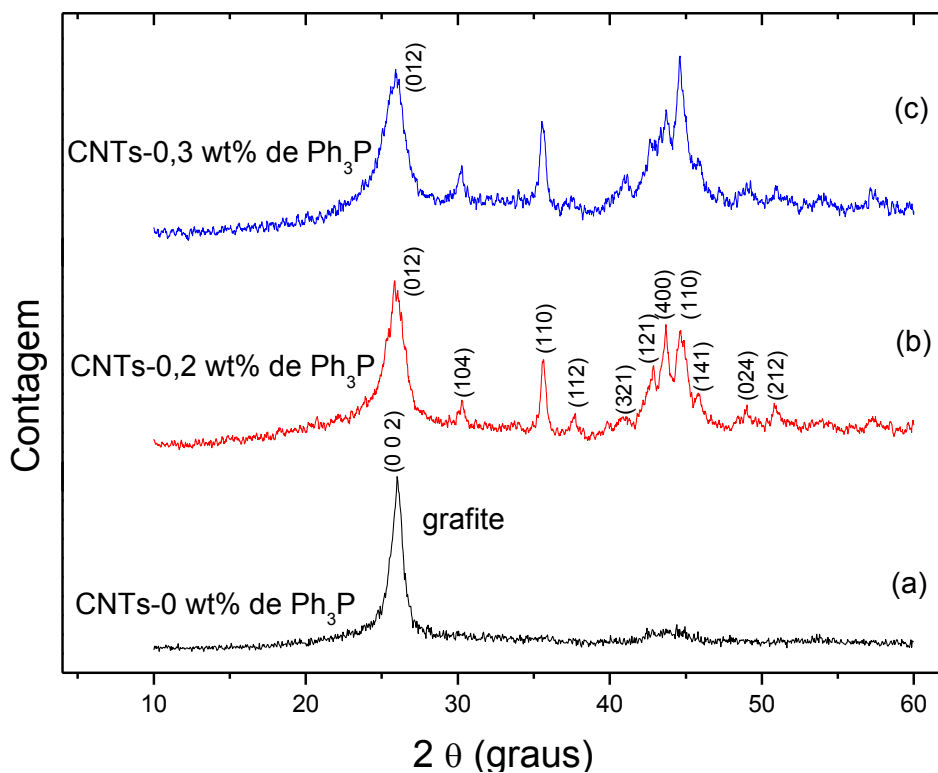


Figura 5.13. Difratomogramas de raios-X dos nanotubos não dopados e dopados com fósforo. a) Nanotubos de carbono não dopados, sua característica principal é o pico associado ao plano (002) do grafite em  $26,1^\circ$ . b) Nanotubos de carbono dopados com fósforo utilizando 0,2 % em peso de trifenilfosfina em tolueno. c) Nanotubos de carbono dopados ao 0,3 % em peso de trifenilfosfina.

Comparando o difratograma dos nanotubos puros com os dos nanotubos dopados pode se ver que aparecem uma série de picos adicionais relacionados a possíveis efeitos da



redução da atividade catalítica do ferro provocada pelo fósforo [63] durante o processo de crescimento, fazendo com que partículas de ferro e de ferro/fósforo fiquem inativas e seja propiciada a formação de carbetos de ferro. Desta forma, as figuras 5.13b e 5.13c mostram que a proporção de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe) correspondente ao pico centrado na posição  $44,6^\circ$  produto da difração de seu plano (110) aumenta na medida que a concentração de fósforo aumenta de 0,2 para 0,3 % em peso de trifenilfosfina, pois a sua intensidade relativa ao pico de grafite em  $26,1^\circ$  também aumenta. Os picos localizados em  $30,27^\circ$ ,  $35,6^\circ$  e  $49,1^\circ$  são da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) correspondentes aos planos (104), (110) e (024). Os picos localizados em  $37,6^\circ$ ,  $42,78^\circ$  e  $51,0^\circ$  são correspondentes aos planos (112), (121) e (212) do carbeta de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) enquanto que os picos em  $41,0^\circ$  e  $45,8^\circ$  são provenientes dos planos (321) e (141) do fosfeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), respectivamente, e finalmente o pico em  $43,7^\circ$  pode ser atribuído ao plano (400) da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Assim, a simples presença do fósforo na estrutura dos nanotubos de carbono propicia a formação de produtos não desejados durante o crescimento dos nanotubos, como os óxidos detectados por difração de raios-X.

### 5.5. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

Para se observar as amostras no microscópio eletrônico de transmissão 0,3 mg de nanotubos de carbono dopados com fósforo foram dispersados em 10 ml de álcool isopropílico para posteriormente serem pingadas duas gotas sobre uma grade tipo *holey carbon*. As imagens por TEM na figura 5.14 mostram a morfologia geral dos nanotubos puros e dopados a 0,25 % em peso de trifenilfosfina, nelas pode-se ver que os tubos dopados majoritariamente formam uma estrutura corrugada tipo corrente de carbono e possuem muitas inclusões de partículas catalíticas no interior e nas pontas dos tubos. Os tubos não dopados não apresentam este tipo de estrutura e possuem menos partículas catalíticas em seu interior.

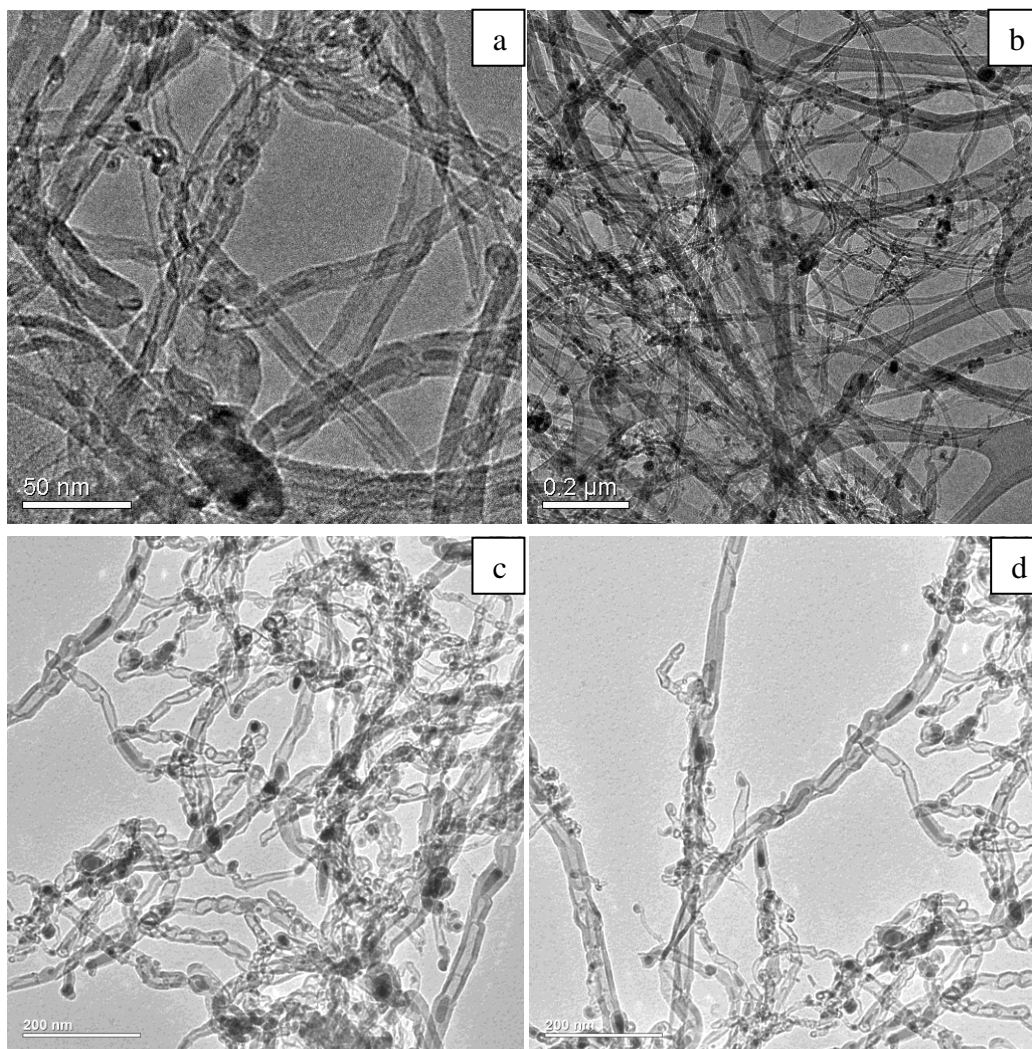


Figura 5.14. Imagens por TEM mostrando a morfologia geral dos nanotubos não dopados e dopados ao 0.25 % em peso de  $\text{Ph}_3\text{P}$ . a), b) Imagens dos nanotubos não dopados. c), d) Nanotubos dopados, majoritariamente corrugados e apresentam inclusões de nanopartículas catalisadoras no interior e nas pontas dos tubos.

Na figura 5.15a pode se ver em detalhe como são as corrugações presentes neste tipo de tubos que realmente são inclusões das camadas gráficas dos tubos concêntricos de forma tal que o crescimento é como interrompido e reiniciado novamente para formar uma estrutura tipo corrente de carbono. A figura 5.15b mostra uma das partículas presentes no interior dos tubos que a partir da análise de sua transformada de Fourier mostrada na figura

5.15c conseguiu-se identificar as distâncias interplanares e os planos cristalográficos correspondentes ao fosfeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ).

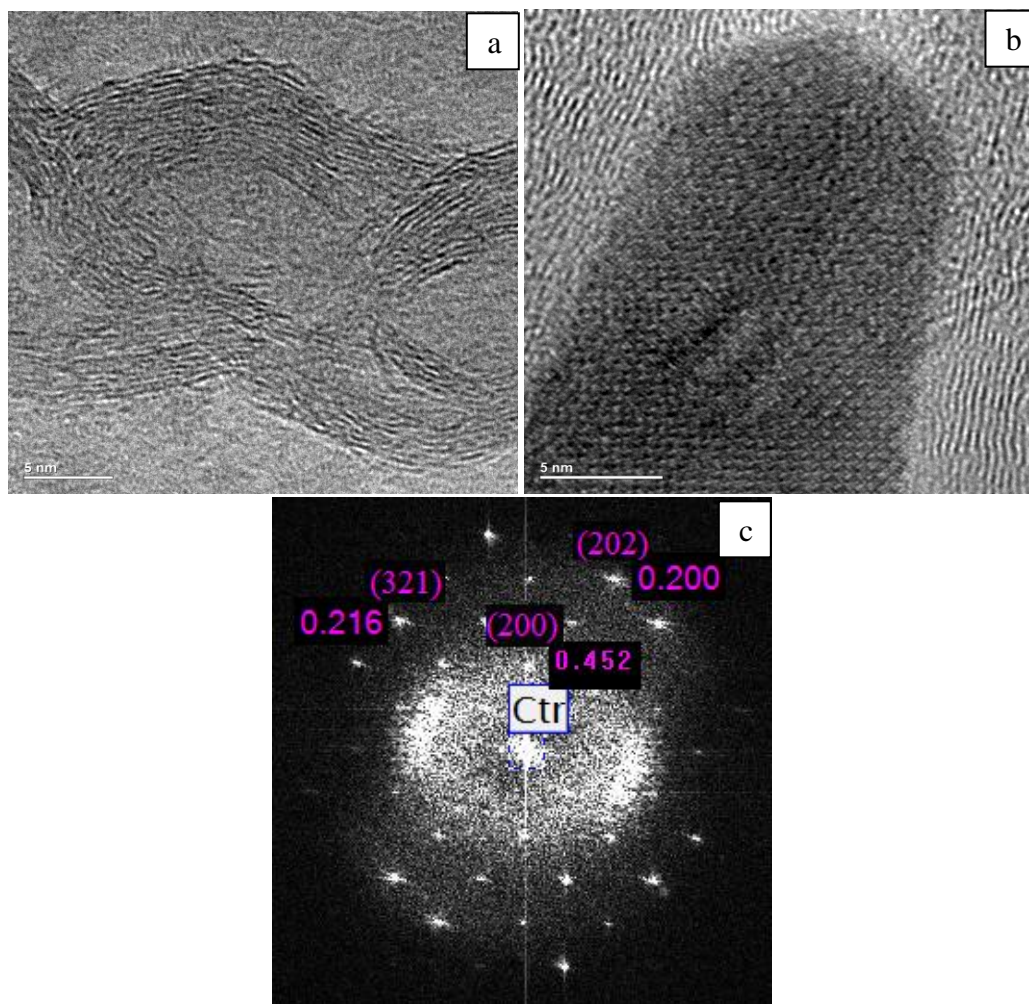


Figura 5.15. Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos dopados com 0,25 % em peso de trifenilfosfina mostrando em detalhe a morfologia dos tubos bem como uma das nanopartículas presente no seu interior. Em c) é mostrada a transformada de Fourier da imagem em b).

A figura 5.16 mostra que, além das partículas no interior dos tubos, existem outras fixadas as paredes exteriores dos tubos e entre as suas camadas gráficas, sendo responsáveis pelo crescimento dos nanotubos e por modificações nas distâncias

interatômicas entre as camadas concêntricas dos nanotubos de paredes múltiplas. Na figura 5.16a pode-se ver a possível presença de nanopartículas presas entre as paredes de um MWCNT, confirmado na figura 15.6b que mostra os planos atômicos das nanopartículas entre as paredes dos tubos. Na figura 5.16c pode-se ver como a partir de uma partícula catalítica crescem filamentos de carbono, possivelmente SWCNTs.

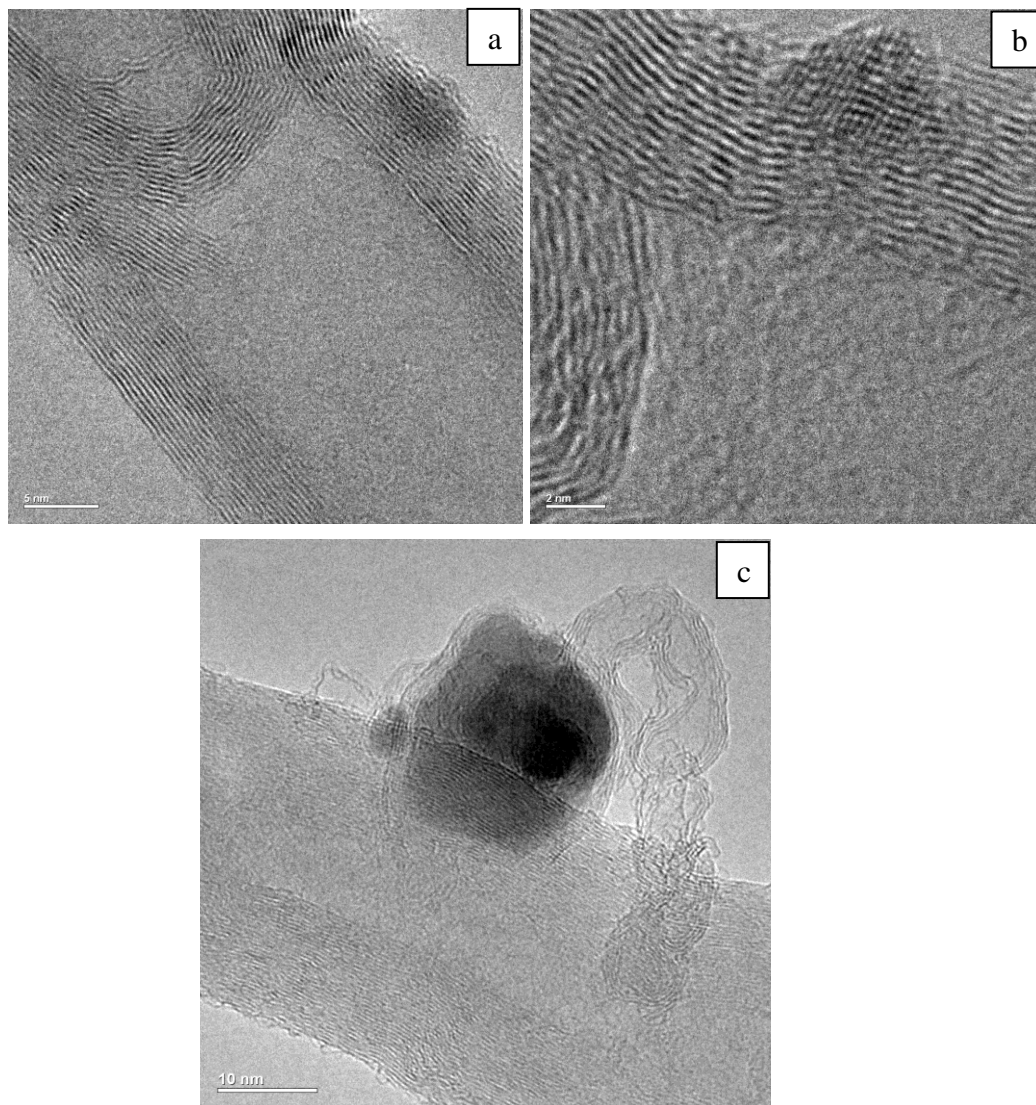


Figura 5.16. Imagens por TEM e HRTEM de nanopartículas localizadas em diferentes posições nos nanotubos de carbono. a), b) Entre as paredes gráficas dos nanotubos. c) Nas paredes exteriores dos nanotubos. Escala de 5 nm em (a).

Estas imagens também mostram que se trata de nanotubos de 30 e 20 nm de diâmetro aproximadamente.

### 5.6. Caracterização por EDS no modo STEM do TEM

Várias análises preliminares feitas por *line scans* no modo STEM do microscópio de transmissão mostraram que o fósforo se encontra fundamentalmente localizado nas regiões onde se encontra o ferro em lugar de estar entre as camadas dos nanotubos. Isto sugere que a quantidade de fósforo formando nanopartículas de fosfato de ferro é maior que a quantidade de fósforo que se encontra ligado ao carbono dopando substitucionalmente os nanotubos. As figuras 5.17 e 5.18 mostram as imagens e perfis do carbono, fósforo e ferro através de um nanotubo que contém uma partícula em seu interior. É importante lembrar que as análises foram feitas usando 200 kV e com um feixe de elétrons maior que 5 nm de diâmetro, o que causa danos na amostra durante a varredura, dificultando a detecção do fósforo presente nas paredes dos tubos.

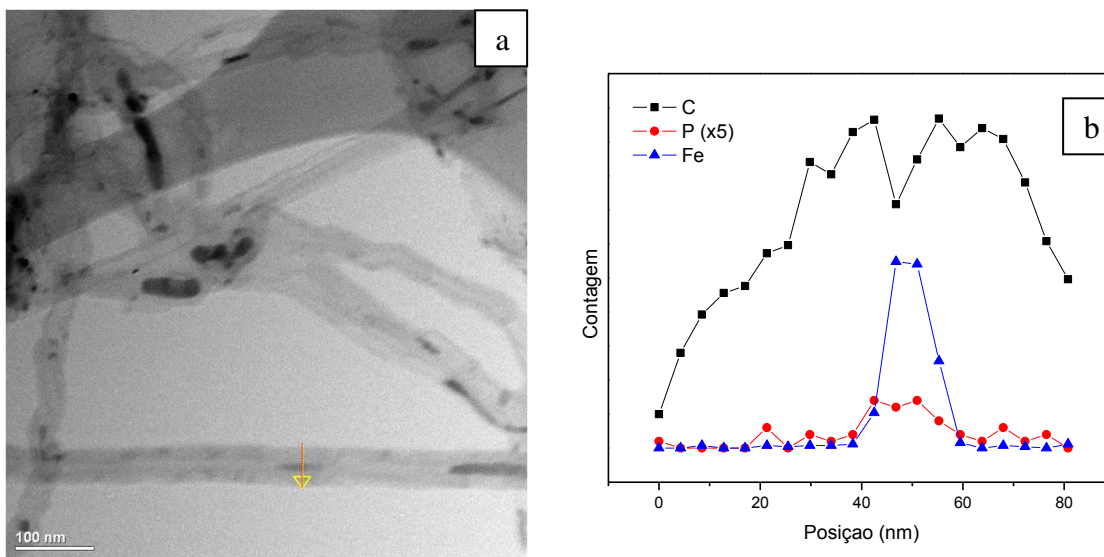


Figura 5.17. (a) Mapeamento por *line scans* (seta vermelha) no modo STEM do TEM dos nanotubos dopados com fósforo a 0.25 % em peso de trifetilfosfina. Aqui através dos perfis em (b) pode-se ver que o fósforo encontra-se localizado fundamentalmente próximo ao ferro.



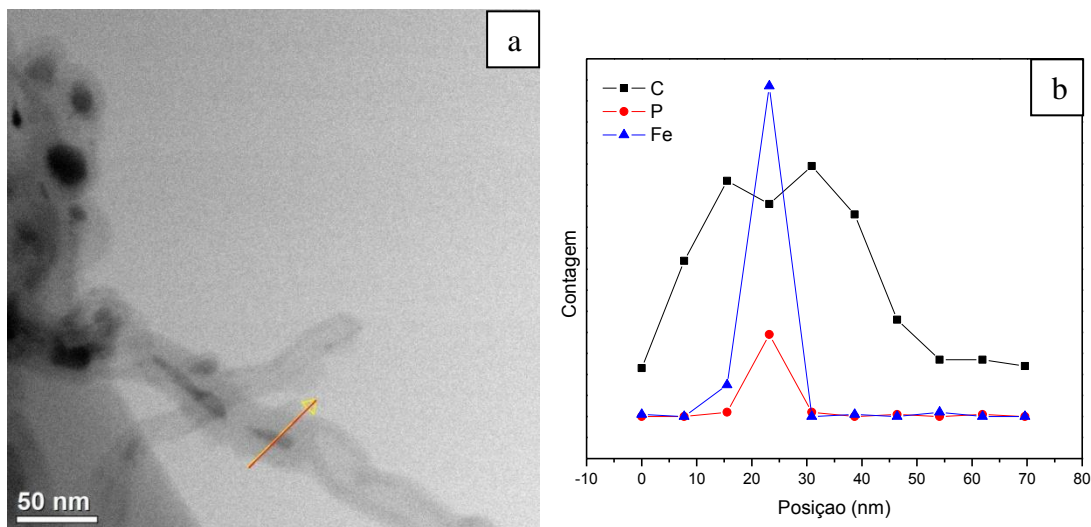


Figura 5.18. (a) Mapeamento por *line scans* (seta vermelha) no modo STEM do TEM dos nanotubos dopados com fósforo a 0,25 % em peso de trifenilfosfina. Aqui utilizando a metade dos pontos por varredura e em outra região da amostra. O perfil do fósforo em (b) mostra novamente que este encontra-se localizado fundamentalmente nas partículas de ferro.

Os resultados das análises feitas por STEM não são conclusivas tanto para poder-se afirmar que todo o fósforo está localizado nas partículas de ferro quanto para dizer que não existe fósforo ligado a carbono. Estes resultados simplesmente mostram qualitativamente que o fósforo preferencialmente tende a se ligar ao ferro para formar um composto tipo fosfato ou fosfeto de ferro. Assim outras técnicas de caracterização como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X devem ser utilizadas para determinar a natureza química das ligações envolvidas e a quantidade exata de fósforo incorporada na estrutura, além de medidas de STEM utilizando-se feixes de dimensão da ordem de um nanômetro de diâmetro e energias inferiores a 100 keV.

### 5.7. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de XPS nos permite determinar a composição química e a natureza das ligações envolvidas nos nanotubos dopados com fósforo, através das medições das energias de ligação nos diferentes níveis eletrônicos dos fotoelétrons emitidos da amostra, após esta ser bombardeada por raios-X. Foram feitos espectros de baixa resolução, tipo *survey*, para identificar e quantificar os elementos presentes nas amostras, colocando os nanotubos sobre o porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla face de cobre. Na figura 5.19 pode-se ver um espectro completo dos nanotubos puros e dopados com fósforo a 0,3 % em peso de trifenilfosfina. Esses espectros mostram os quatro elementos presentes nas amostras, C, O, Fe e P nas concentrações apresentadas na tabela 2. O pico que aparece ao redor de 979 eV é o pico Auger do O 1s.

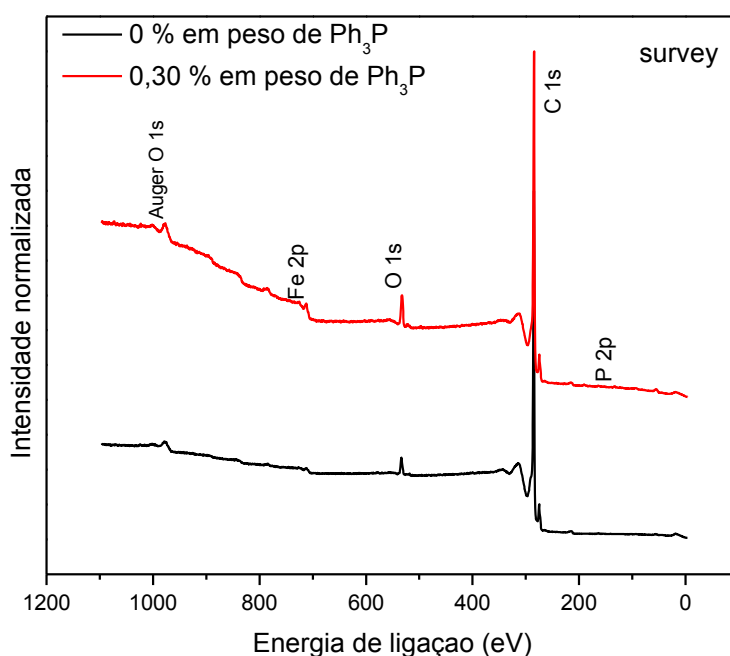


Figura 5.19. Espectro de XPS tipo *survey* dos nanotubos puros e dopados ao 0,3 % em peso de trifenilfosfina, mostrando os diferentes elementos presentes nas amostras.

Nesta tabela 5.2 pode-se ver que pelo geral há um aumento de fósforo na medida que a concentração da trifenilfosfina aumenta, a concentração de ferro e oxigênio também aumentam, confirmando os resultados obtidos por raios-X, que mostram a presença de óxido de ferro e de ferro/fósforo uma vez que a trifenilfosfina é introduzida durante o processo de crescimento. Para a amostra obtida ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina foi realizada somente uma análise por XPS, o que pode explicar o comportamento da concentração de fósforo fora do padrão das outras amostras que são o resultado da média de várias medições.

Tabela 5.2. Concentrações em % At. dos diferentes elementos presentes nos MWCNTs puros e dopados. Os resultados são os valores médios de várias medições feitas. O erro calculado é o desvio de uma média produto da subtração de diferentes fundos nos respectivos picos.

Amostras	Carbono (% At.)	Fósforo (% At.)	Oxigênio (% At.)	Ferro (% At.)
0 % de Ph <sub>3</sub> P	97,31	0	2,58	0,11
0.15 % de h <sub>3</sub> P	94,92	0,26	4,54	0,28
0.20% de Ph <sub>3</sub> P	96,28	0,29	3,03	0,40
0.25% de Ph <sub>3</sub> P	96,59	0,11	3,01	0,30
0.30% de Ph <sub>3</sub> P	94,25 ± 0,47	0,33 ± 0,12	4,97 ± 2,30	0,46 ± 0,27
0.65% de Ph <sub>3</sub> P	91,84	0,65	6,65	0,86

Para analisar a natureza química das possíveis ligações presentes nas amostras obtidas, foi feito um espectro de alta resolução para cada um dos elementos presentes nas amostras começando com o fósforo. Para compensar os efeitos de carga da superfície, todas as energias de ligação nos espectros foram referenciadas ao pico do carbono, C 1s em 284,6 eV. A deconvolução de cada um dos espectros apresentados foi feita mediante a aplicação de componentes em forma gaussiana/lorentziana usando o programa CasaXPS. A figura 5.20 mostra a deconvolução do pico P 2p, que inclui dois componentes principais devido às ligações do carbono com o fósforo e o ferro.



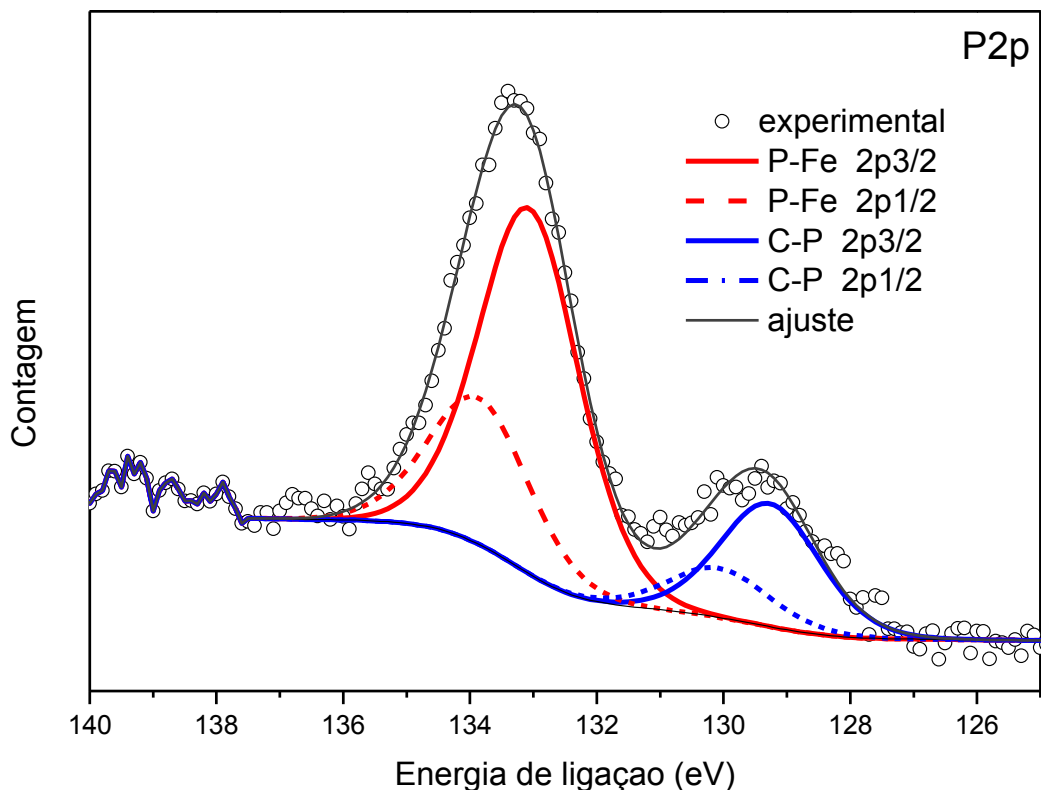


Figura 5.20. Espectro de XPS do P 2p dos nanotubos dopados ao 0,3 % em peso de trifetilfosfina em tolueno. O ajuste dos dois picos aos dados experimentais foi feito com quatro picos localizados em 129,3 e 130,0 eV e em 133,1 e 133,9 eV.

O espectro mostra o pico principal e de maior intensidade localizado em 133,3 eV corresponde à ligação P-Fe [94]. A forma e posição deste pico foi ajustada aos dados experimentais por dois picos correspondentes ao P 2p<sub>3/2</sub> localizado em 133,1 eV e outro ao P 2p<sub>1/2</sub> localizado em 133,9 eV, estes picos podem ser associados com a formação das nanopartículas de fosfato de ferro. O pico de menor intensidade localizado em 129,5 eV pode ser ajustado por P 2p<sub>3/2</sub> localizado em 129,3 eV e por P 2p<sub>1/2</sub> localizado em 130,0 eV. De forma tal que este pico pode ser associado com a ligação C-P na trifetilfosfina. Como já foi sugerido por vários autores [95, 96, 97] ele pode ser atribuído à ligação C-P nos nanotubos de carbono, como resultado de uma dopagem substitucional do P nos

MWCNTs. Nenhum pico que pudesse corresponder à ligação P-P conseguiu ser deconvolvido, mas mesmo assim a possibilidade deste tipo de ligação não pode ser descartada completamente. É importante destacar que o ajuste dos picos da figura 5.20 foi feito com o auxílio do programa CasaXPS através de um longo processo no que se levaram em conta as características de cada pico do fósforo representados pelos dubletos em vermelho e em azul. Estas características são a separação entre cada pico do dubleto de 0,8 eV, as larguras a meia altura de cada pico e as relações entre as áreas de cada pico no dubleto. Como a existência de uma base de padrões de XPS que mostre as ligações do fósforo com carbono e do fósforo com outros compostos é insuficiente para identificar ou confirmar as ligações C-P nos nossos nanotubos dopados, utilizamos as posições dos picos do C-P na trifenilfosfina e do P no fósforo vermelho [95] medidos no nosso equipamento de XPS para serem usados como critério de comparação. Estas medidas podem ser vistas na figura 5.21. Aqui se pode ver claramente que existe uma diferença entre os picos associados à ligação P-Fe nos nanotubos dopados localizados aproximadamente em 133,3 eV e o pico associado à ligação C-P nos nanotubos dopados e na trifenilfosfina localizado aproximadamente entre 129,5 e 130,2 eV. As posições destes picos estão ligeiramente diferenciadas da posição encontrada para o fósforo vermelho que é de 129,2 eV.

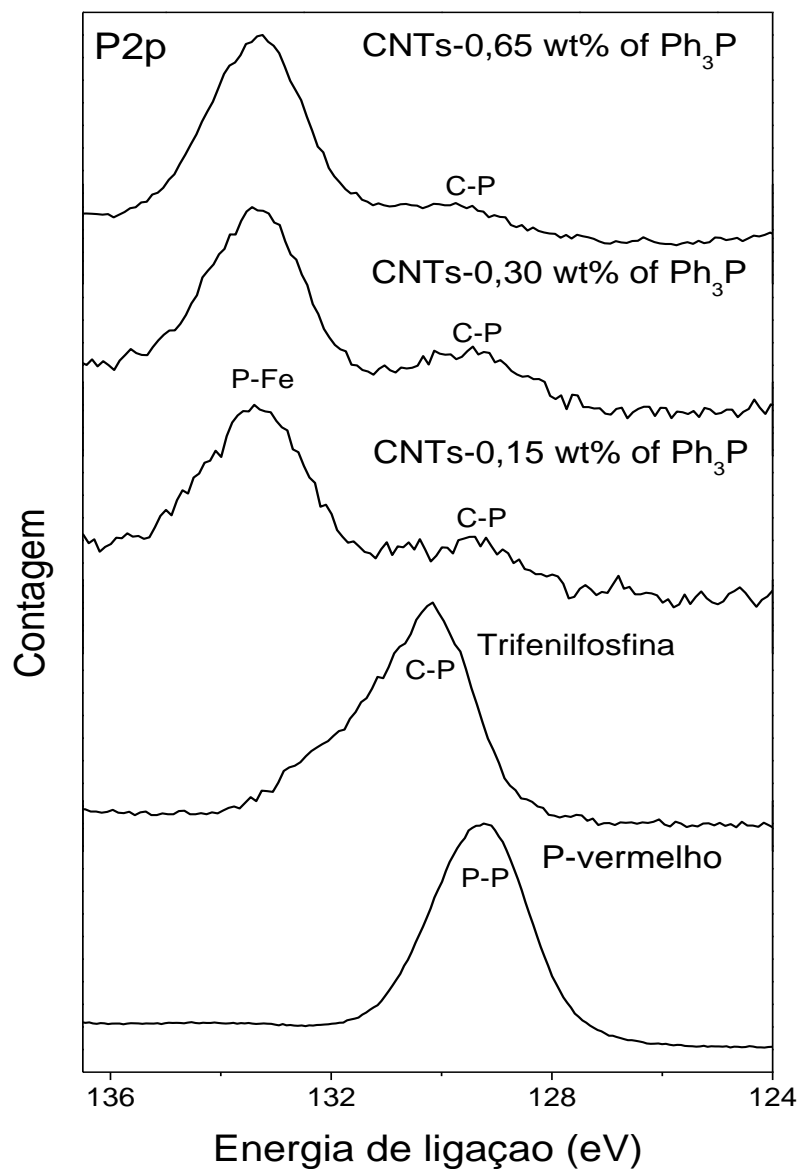


Figura 5.21. Comparação entre os espectros por XPS obtidos para os nanotubos de carbono dopados com fósforo, para a trifenilfosfina e para o fósforo vermelho. Neste pode-se ver claramente dois picos bem diferenciados, um correspondente à ligação C-P e outro a ligação P-Fe.

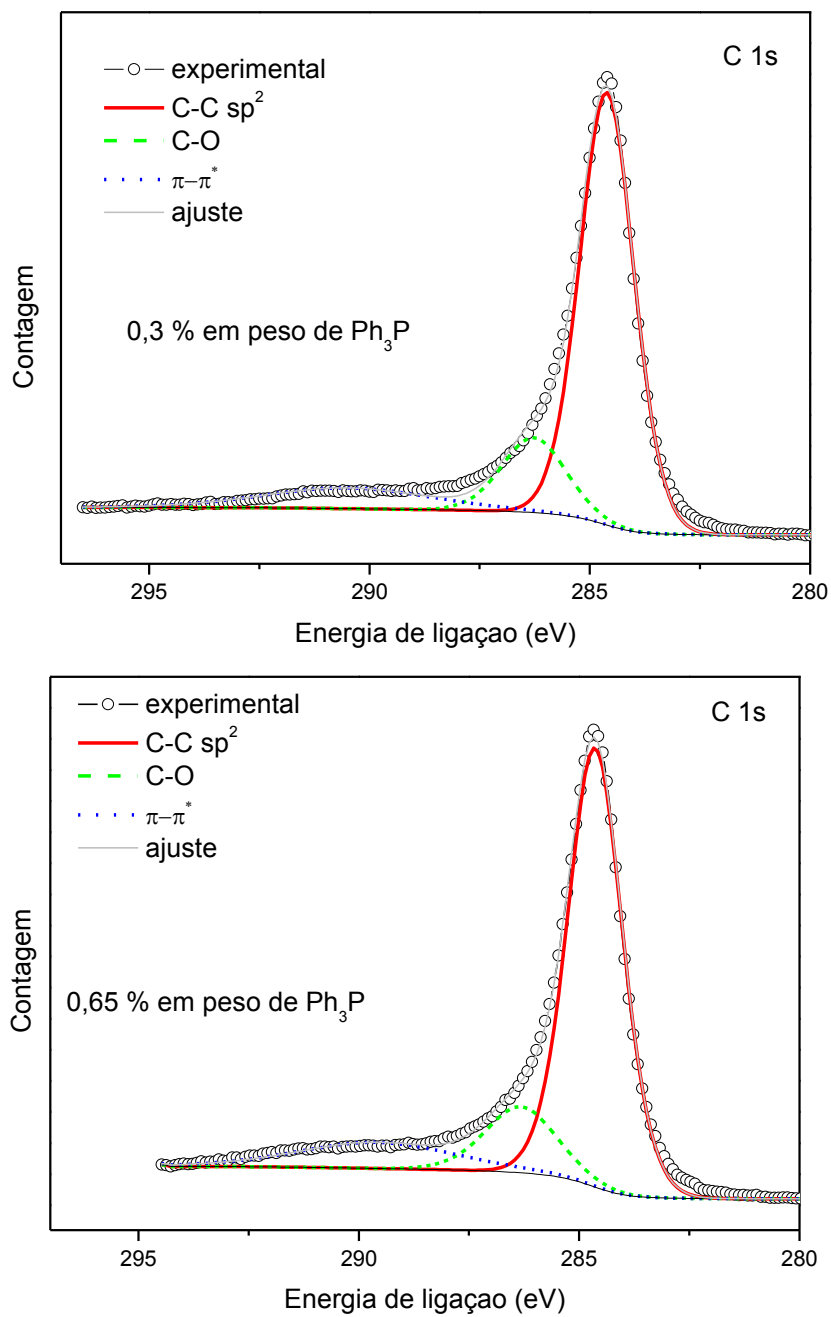


Figura 5.22. Espectro de XPS do C1s dos nanotubos dopados a 0,3 e 0,65 % em peso de trifetilfosfina.

A figura 5.22 mostra o espectro de alta resolução obtido para o carbono C 1s dos nanotubos dopados a 0,3 e 0,65 % em peso de trifetilfosfina, este pode ser deconvolvido em três picos correspondentes às ligações C-C, C-O e  $\pi$ - $\pi^*$ , localizadas em 284,6, 286,3 e 289,6 eV, respectivamente. O pico em 289,6 eV é um pico secundário do grafite chamado de linha satélite *shake-up*, que é resultado da reorganização dos elétrons de valência em um nível de mais alta energia, quando são arrancados elétrons de níveis mais internos do átomo. Ligações C-P são praticamente desprezíveis devido a pouca concentração de fósforo encontrada nas amostras, resultado pelo qual não aparecem no pico do C 1s.

Já na figura 5.23 pode-se ver o espectro XPS de alta resolução do ferro, com energias de ligação para o Fe 2p<sub>3/2</sub> em 712 eV e para o Fe 2p<sub>1/2</sub> em 725,5 eV, de forma tal que a partir da posição dos picos do Fe 2p<sub>3/2</sub> em 712 eV e do P 2p<sub>3/2</sub> em 133,1 eV (ver figura 5.20) semelhante aos encontrados para o fosfato de ferro volumétrico ( 712,8 e 133,75 eV para o Fe 2p<sub>3/2</sub> e P 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente [98]) estes devem ser associados à ligação P-Fe como resultado da presença das nanopartículas de fosfato de ferro nos nanotubos de carbono.

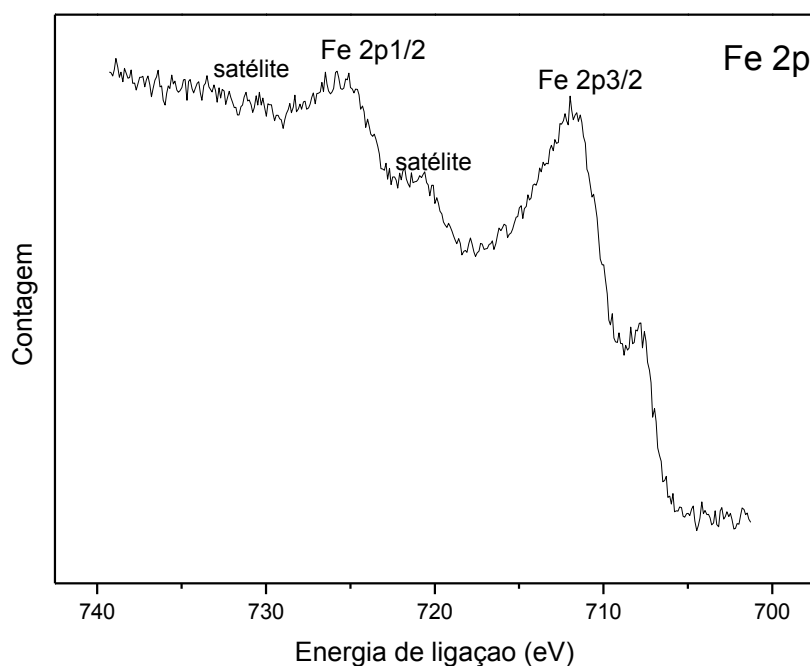


Figura 5.23. Espectro de XPS do Fe 2p dos nanotubos dopados ao 0,3 % em peso de trifetilfosfina

Os picos localizados em 720 e 730 eV e identificados como satélites na figura 5.23 são picos secundários tipo *shake up*, resultado da reorganização dos elétrons de valência produto de que elétrons das camadas mais internas são arrancados ou também podem ser o resultado do uso de uma fonte de raios X não monocromática, como o pico localizado em 708 eV.

## 5.8. Caracterização dos nanotubos de carbono por Termogravimetria

As medições feitas por termogravimetria nos permite identificar a presença de diferentes formas de carbono nas amostras através da análise da temperatura em que os eventos de perda de massa ocorrem. Isto é devido ao fato de que diferentes estruturas de carbono exibem um comportamento de oxidação diferente em função dos sítios reativos de cada forma alotrópica. Exemplo disto é o carbono amorfo que tende a se oxidar ou queimar à temperatura de 500 °C [99] devido a sua baixa energia de ativação para a oxidação ou devido a presença de um grande número de sítios ativos. Por outro lado, uma estrutura bem grafitizada começa a se oxidar a uma temperatura relativamente alta entre 600 e 700 °C dependendo do tipo de nanotubo [100]. A figura 5.24 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) feitas em ar seco dos nanotubos puros e dopados ao 0.25 % em peso de trifenilfosfina, as curvas das respectivas derivadas da perda de massa em função da temperatura também são mostradas.

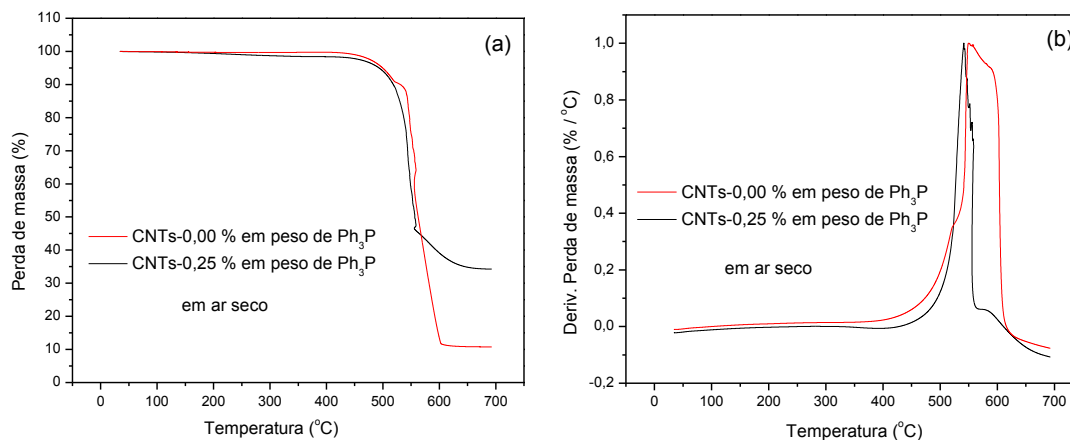


Figura 5.24. Análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas em ambiente de ar seco. (a) Gráfico da perda de massa e (b) derivada da perda de massa, mostrando que os tubos dopados são mais reagentes, pois se oxidam a menor temperatura.

Aqui é possível ver que os nanotubos dopados com fósforo são mais reativos que os puros, pois eles se oxidam a menor temperatura, mas perdem menos massa no total. Os nanotubos dopados começam a perder massa aos 539 °C e perdem uma massa total de 65,8 % ao chegar aos 672 °C, enquanto que os nanotubos sem dopar começam a perder massa aos 550 °C e perdem uma massa total de 88,7 % ao chegar aos 612 °C. Esta diferença de perda de massa total se deve a que os nanotubos dopados apresentam partículas de fósforo que não se decompõem a esta temperatura, permanecendo como resíduo após o fim da medição. Os tubos dopados são mais reativos, pois apresentam uma estrutura formada por corrugações como foi mostrado nas medições por MEV e TEM. Estes nanotubos também foram submetidos a uma análise termogravimétrica em atmosfera inerte de nitrogênio para testar a sua estabilidade. A figura 5.25 mostra as análises por TGA dos nanotubos puros e dopados ao 0,25 % em peso de trifetilfosfina.

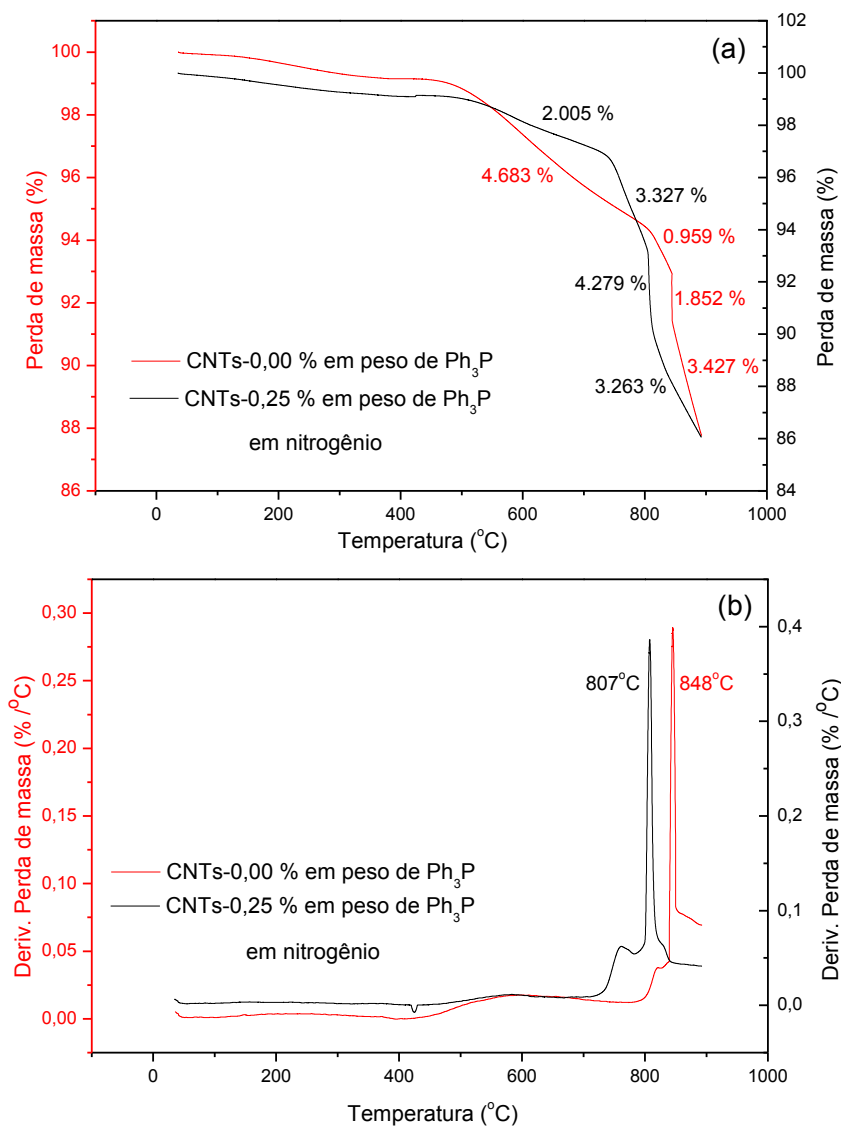


Figura 5.25. Análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas em ambiente de N<sub>2</sub>. (a) Gráfico da perda de massa e (b) derivada da perda de massa, mostrando que os tubos dopados são mais reagentes em atmosfera inerte, pois perdem mais massa em total e a menor temperatura.

Em 5.25a pode se ver que os nanotubos puros experimentam uma perda de massa total do 10,92 % aos 892 °C enquanto que os nanotubos dopados perdem 12,87 % de massa no mesmo intervalo de temperatura. Neste caso, esta perda de massa total agora está



relacionada com uma maior produção de carbono amorfo produto da presença do fósforo durante o processo de crescimento. A figura 5.25b mostra claramente que os nanotubos dopados têm a perda de massa mais abrupta aos 807 °C, temperatura essa menor quando comparada aos nanotubos não dopados, devido a possuírem uma estrutura mais defeituosa. O nanotubos puros tem a sua perda de massa mais abrupta aos 848 °C. Da figura 5.25a pode-se ver também que a perda de massa acontece em diferentes estágios, como indicado na figura. Todas estas perdas por etapas estão associadas a diferentes espécies como grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos e a degradação térmica das estruturas de carbono desordenadas remanentes na amostra a temperaturas superiores aos 500 °C.