

6 Conclusões

Neste trabalho nanotubos de carbono de paredes múltipla dopados com átomos de fósforo foram obtidos pelo método de *Spray Pyrolysis*. Sendo a microscopia eletrônica de varredura a primeira em mostrar evidências da incorporação de fósforo na estrutura dos nanotubos, pois os tubos dopados crescem formando corrugações com uma morfologia tipo corrente de carbono e completamente diferente de um nanotubo de carbono puro de paredes múltiplas crescidos pela mesma técnica. Os tubos dopados com fósforo são até 10 vezes mais curtos quando comparados aos nanotubos não dopados. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que esta morfologia diferenciada dos tubos se deve à presença de nanopartículas de fosfato e fosfeto de ferro no interior e nas paredes dos tubos. Isto leva a inclusões das camadas grafíticas dos MWCNTs no interior dos tubos como resultado de uma possível redução de sua atividade catalítica provocada pela presença do fósforo. As análises feitas por mapas de linha no modo STEM através dos nanotubos, mesmo que não possam ser considerados como conclusivas por conta da limitação de resolução espacial do equipamento utilizado, mostraram que o fósforo está principalmente localizado nas partículas de ferro formando um dos compostos citados anteriormente e não nas paredes dos nanotubos.

Os resultados obtidos por raios-X mostraram que os nanotubos apresentam uma estrutura bem grafitzada, pois o pico corresponde ao plano (002) do grafite está bem definido e intenso. A largura a meia altura deste pico aumenta com o aumento da dopagem possivelmente devido à superposição com o pico de fosfato de fósforo ou devido à introdução de fósforo entre as camadas dos MWCNTs. A difratometria por raios-X também mostrou a presença de outros picos que puderam ser associados ao ferro metálico, óxidos de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$), carbetos de ferro (Fe_3C) e fosfeto de fósforo como resultado da adição da trifenilfosfina como precursora de fósforo durante o processo de crescimento.

A análise feita por Raman mostrou que a intensidade da banda D aumenta com o aumento da incorporação de fósforo nos nanotubos como pode ser comprovado a partir do aumento das relações entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) e a banda G' experimenta uma diminuição sistemática de sua frequência com o aumento da concentração de fósforo. A frequência da banda G não muda com a dopagem nas amostras, possivelmente devido à pequena quantidade de fósforo incorporado nos nanotubos. Somente com o aumento da potência do laser (aumento da temperatura na amostra durante a análise) e para a amostra de maior concentração de fósforo na sua estrutura conseguiu-se observar um deslocamento para menores valores de frequências. O aumento da intensidade da banda D pode ser atribuído às mudanças induzidas pelo fósforo nas propriedades eletrônicas dos MWCNTs que são maiores quanto maior é a concentração de fósforo, como resultado do aumento dos defeitos na estrutura dos nanotubos, devido a que o comprimento dos tubos permanece praticamente constante para todos os tubos dopados. Como verificado nas imagens de TEM, os tubos crescidos na presença de fósforo tem uma morfologia defeituosa o que justifica o aumento de intensidade da banda D. O deslocamento para menores frequências da banda G quando a potência é aumentada, pode ser atribuído ao aquecimento produzido pelo laser ou devido ao estresse provocado pelas ligações C-P na estrutura dos nanotubos. No caso da banda G' o deslocamento pode ser atribuído ao aumento da transferência de carga provocando uma mudança 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. Assim, a banda G' em SWCNTs está 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 obtidos neste trabalho não se observa o desdobramento das bandas em duas, mas sim o deslocamento para menores frequências da banda G' em função da dopagem.

O resultado obtido por XPS foi um dos mais relevantes, pois mostrou que o pico 2p do fósforo está constituído de duas componentes, um devido às ligações P-Fe e o segundo o atribuímos às ligações C-P. Ou seja, o primeiro está associado à formação das

nanopartículas de fosfato e/ou fosfeto de ferro e o segundo associado à possível presença de dopagem substitucional por átomos de fósforo na rede hexagonal dos nanotubos. Destacando que até a finalização deste trabalho não se tinha referências na literatura de XPS em nanotubos de carbono dopados com fósforo, sendo assim este um resultado sem precedentes no campo dos nanotubos de carbono.

Finalmente os resultados obtidos por termogravimetria mostraram que os nanotubos dopados com fósforo são realmente mais reativos que os nanotubos não dopados, pois estes quando expostos a uma atmosfera oxidante (ar seco) começam a perder massa a menor temperatura que os tubos não dopados. Quando a análise termogravimétrica é feita em uma atmosfera inerte (nitrogênio) igualmente os nanotubos dopados mostram que são mais reativos, pois começam a perder massa a uma temperatura menor que os tubos não dopados, mas neste caso a perda está associada ao fato de que juntamente com a produção destes tubos aumenta a quantidade de defeitos na sua estrutura junto com a possível produção de carbono amorfo, ambos começando a se queimar ou degradar termicamente acima dos 500 °C.

6.1. Perspectivas Futuras

Como perspectivas para trabalhos futuros estão fazer uma análise mais detalhada por STEM trabalhando a 80-100 kV para determinar a posição dos átomos de fósforo na estrutura dos nanotubos e fazer um estudo sistemático do crescimento de nanotubos de paredes simples dopados com fósforo pelo método de *spray pyrolysis* a partir do uso de etanol no lugar do tolueno na mistura precursora ou por outras técnicas, como o HVCVD (*high vacuum CVD*) para explorar ao máximo as potencialidades que oferece este tipo de nanotubo como sensores de gases ou em eletrodos em aplicações eletroquímicas.