

## 4 Resultados e Discussão

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono, muitos esforços foram realizados no sentido de conhecer tais nanoestruturas. A caracterização é uma etapa importante para o desenvolvimento da área de nanotubos de carbono, uma vez que tais apresentam características estruturais singulares que podem influenciar nas propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas (relação estrutura-propriedade). Logo conhecê-las e tentar controlá-las tornou-se uma necessidade. Neste capítulo será enfatizada a caracterização estrutural dos nanotubos de carbono, pois vão ser utilizados no decorado com nanopartículas de cobalto. Embora várias técnicas de caracterização tenham sido utilizadas para obter informações estruturais dos nanotubos, as principais são: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), a espectroscopia Raman e a difração de raios X (DRX).

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

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos de carbono, principalmente de NCPSs, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como: os índices ( $n_1$ ,  $n_2$ ), diâmetro, quiralidade (ângulo quiral) [99], e informações sobre as imperfeições das amostras. Fônons ou vibrações da rede apresentam-se como uma sonda sensível da estrutura eletrônica dos NTC, devido ao acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. A natureza eletrônica dos nanotubos, como por exemplo, o caráter metálico ou semicondutor, também pode ser obtida. Em nosso caso, utilizamos esta técnica para identificar em nossas amostras a presença de nanotubos de carbono, devido à rapidez com que a medida Raman é feita.

Durante o processo de espalhamento Raman, (i) um elétron é excitado desde a banda de valência à banda de condução pela absorção de um fóton, (ii) o elétron excitado é espalhado pela emissão (ou absorção) de fônons, e (iii) o elétron relaxa até a banda de valência emitindo um fóton.

O uso do efeito Raman ressonante aumentou substancialmente o poder desta ferramenta. A intensidade do pico Raman aumenta, quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressonante com uma transição eletrônica (que pode ser inter banda de um estado na banda de valência para um estado da banda de condução) no material. Medindo a intensidade da luz espalhada em função da frequência ganha ou perdida pela luz espalhada, obtemos uma medida exata das frequências dos fônons do material estudado, ver equação (4.1).

$$\vec{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{incidente}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{espalhado}}} \quad (4.1)$$

Nesta  $\vec{\nu}$  é a diferença energética entre os níveis vibracionais inicial e final ou o Raman Shift em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e  $\lambda_{\text{incidente}}$  e  $\lambda_{\text{espalhado}}$  são os comprimentos de ondas (em cm) dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente. As principais características do espectro Raman dos nanotubos de carbono são o modo de respiração radial (RBM)  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  no qual todos os átomos vibram em fase na direção radial [99], os modos tangenciais de estiramento (TM)  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  que formam a banda G do espectro, e a banda D  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino. Além disso, a relação entre as áreas das bandas G e D, dada por  $(A_D/A_G)$ , bem como a relação entre suas intensidades  $(I_D/I_G)$  fornecem o chamado 'parâmetro de qualidade', e refletem a proporção de nanotubos perfeitos numa determinada amostra.

As amostras utilizadas para o estudo Raman foram amostras tipo aglomerados as quais contém cerca de mil nanotubos dentro da área da amostra a ser analisada. Mesmo que seja uma média da resposta Raman, muita informação importante está contida no espectro.

#### 4.1.1.

#### Caracterização das Amostras Antes de ser Misturadas com Cobalto

Consideremos o espectro da figura 22. A amostra é iluminada com um laser e a curva ilustra a distribuição espectral da luz espalhada. Consideraremos a mudança de frequência com respeito à frequência de excitação. Assim  $0 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à luz espalhada com a mesma frequência do laser (espalhamento elástico-Rayleigh). A Figura mostra somente o espectro da luz espalhada com uma frequência que é menor que a frequência do laser. Esta parte do espectro é chamada espectro *Stokes* onde a perda de energia é devida à criação de fônons nos nanotubos. No espectro *anti-Stokes*, a energia ganha é devido à absorção de fônons excitados na amostra. Os espectros *Stokes* e *anti-Stokes* contém a mesma informação em frequência, sendo que a razão de intensidades entre o espectro *anti-Stokes* ao espectro *Stokes* é uma medida da temperatura na amostra.

O espectro Raman foi medido na Universidade de Trento, Italia, pelo professor Gino Mariotto e a energia de excitação foi de 2,54 eV, para comprimento de onda de 488 nm de um laser de argônio. Os nanotubos correspondem à amostra B obtida por Spray Pyrolysis a 2,3 % em peso de ferroceno diluído em tolueno.

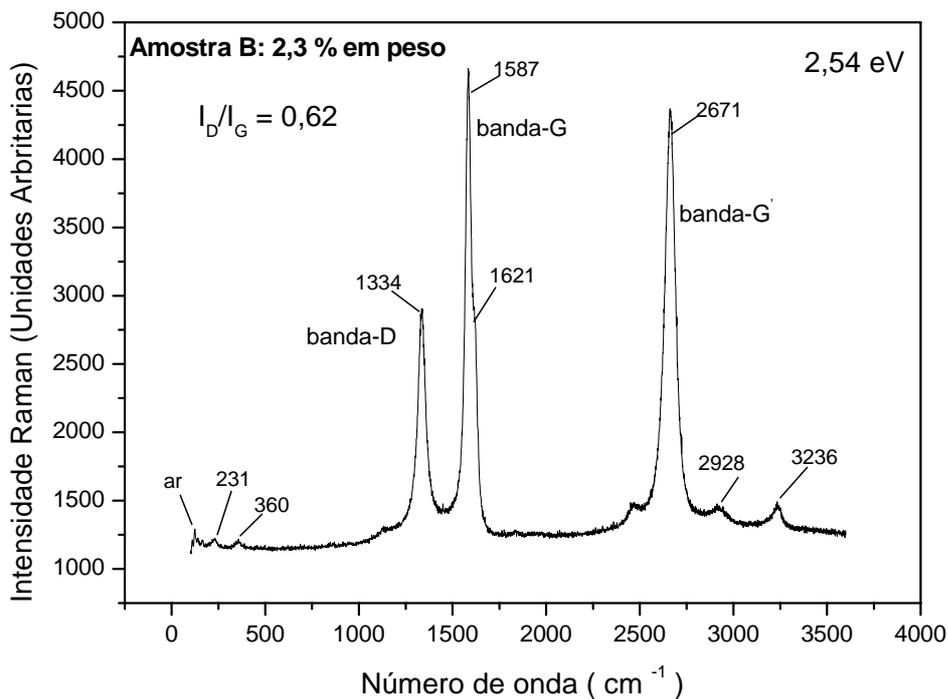


Figura 1\_ Espectro Raman da amostra B, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

A estrutura geral do espectro destaca três picos muito distintivos, o primeiro na região ao redor dos  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , o segundo ao redor dos  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , e o terceiro nas altas frequências ao redor dos  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Correlacionado as frequências do nosso espectro com os picos ativos mostrados por Dresselhaus et al. [99] podemos identificar esses picos imediatamente. O pico de frequência em  $1587 \text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G a qual faz referência a banda similar no espectro do grafite. O pico menos intenso em  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , mas que é uma banda chamada D nos diz sobre a desordem no sistema. O pico no  $2671 \text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G'. Esta ultima banda e demais picos restantes de menores intensidades na região das altas frequências, podem ser atribuídos tanto a *overtones* quanto à combinações de modos, isto é, a processos que envolvem dois ou mais fônons, a modos fundamentais de vibrações de pequena seção transversal, ou processos de dupla ressonância. Os outros picos poucos visíveis na região de baixas frequências sobre

os  $200\text{ cm}^{-1}$  podem corresponder aos modos de respiração radial RBM, ver ampliação na Figura 23.

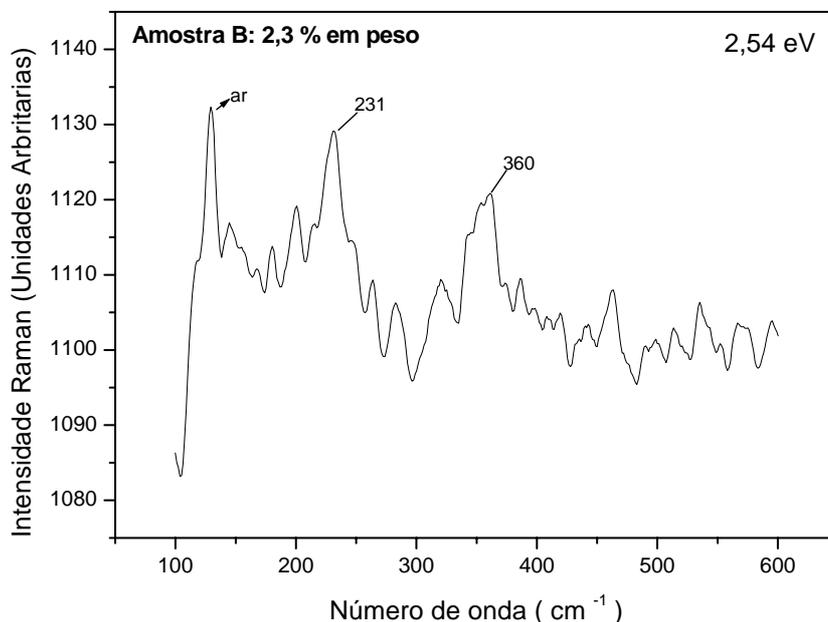


Figura 2\_ Região de baixas frequências do espectro Raman da amostra B, mostrando picos possivelmente correspondentes aos modos de respiração radial.

Estes só aparecem quando se tem NCPMs com diâmetros da ordem ou menores que os 2 nm [100], e que são uma prova fundamental na identificação de nanotubos em nossas amostras devido a que o grafite não apresenta picos nesta região do espectro. Estes possíveis picos correspondentes aos modos de respiração radial originados na região de baixas frequências estão aproximadamente entre um 6 ou 7 % deslocados respeito aos pico obtidos para os NCPSs. O qual pode ser possível devido às interações entre as diferentes camadas dos NCPMs. O diâmetro interior dos nanotubos no espectro Raman pode ser identificado utilizando a relação [101]  $\omega_{\text{RBM}} = 234/d_t + 10$ , onde  $d_t$  é o diâmetro de um NCPSs isolado e  $\omega_{\text{RBM}}$  a frequência do modo de respiração radial em numero de onda. Assim os picos correspondentes às frequências 231 e  $360\text{ cm}^{-1}$  estão associados aos nanotubos de diâmetros 1,05 e 0,66 nm respectivamente. Analisemos agora alguns

destes picos começando pelo correspondente à banda G o qual pode ser visto ampliado na Figura 24.

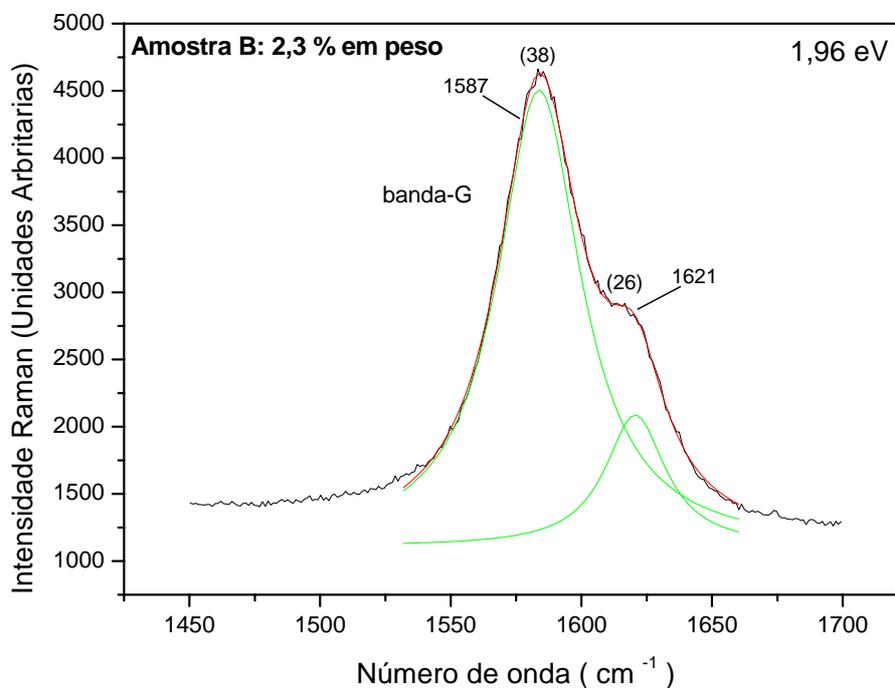


Figura 3\_ Banda G do espectro Raman da amostra B. O espectro pode ser decomposto em bandas utilizando a função de Lorentz.

Os processos Raman correspondentes a um simples fônon exibem um comportamento que pode ser descrito com uma Lorentziana dada pela seguinte equação.

$$I(\omega) = I_o + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_c)^2 + \Gamma^2} \quad (4.1)$$

Aqui  $I(\omega)$  é a intensidade a energia  $\omega$ ,  $I_o$  é uma constante de deslocamento e  $\omega_c$ ,  $A$ , e  $\Gamma$ , o centro, a área e a largura máxima a média altura (*FWHM*) do pico respectivamente. Para cada pico o centro de energia  $\omega_c$  é indicado seguido pela largura  $\Gamma$  entre parêntesis, ambos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . A concordância é excelente, pois esta banda está composta por dois picos correspondentes às

vibrações no plano ao longo do eixo do tubo para a frequência de  $1587\text{ cm}^{-1}$  e às vibrações no plano ao longo da direção da circunferência do tubo para a frequência de  $1621\text{ cm}^{-1}$  [99].

Após a banda G os picos mais intensos no espectro Raman da Figura 22  $1334$  e  $2671\text{ cm}^{-1}$ , são conhecidos como a banda D (enfatizando sua relação com a desordem na estrutura) e a banda G' (enfatizando que é uma propriedade intrínseca do grafite). A figura 25 mostra as bandas D e G' medidas na amostra B extraídas da figura 22.

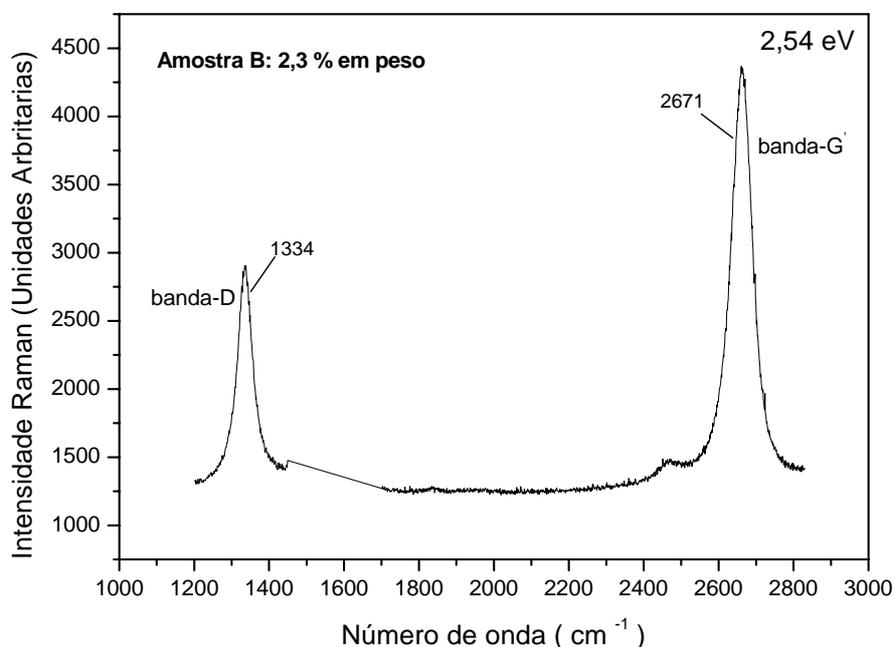


Figura 4\_ Raman espectro da banda D e G' da amostra B. Este mostra as intensidades relativas para ambas bandas. Na figura a banda G foi removida.

É importante lembrar que o grafite exibe uma banda ao redor da mesma energia encontrada para a amostra B, e a banda D é comumente encontrada em quase todos os carbonos com hibridização  $sp^2$  (a banda G' sempre é encontrada). A banda D nos nanotubos tem as mesmas propriedades que a banda D no grafite. Tem sido encontrado que a intensidade da banda D aumenta quando impurezas, vacâncias, grãos de fronteira ou se outros defeitos são introduzidos. A banda D

desaparece para cristais de grafite perfeitos. Estes fatos têm sido conhecidos por mais de 20 anos, mas foi recentemente que foi dada uma explicação satisfatória em termos de um processo de ressonância dupla [102]. É natural então assumir que o mesmo processo é também o responsável pela banda D em nanotubos de carbono, mesmo que os espectros de fônons e eletrônicos sejam diferentes. O processo de ressonância dupla é o seguinte: o fóton incidente gera ressonantemente um par elétron-buraco no nanotubo. O elétron (ou o buraco) é espalhado ressonantemente a outro ponto na zona de Brillouin por um fônon com momentum  $q \neq 0$  e energia  $\omega_q$ . Então o elétron é elasticamente espalhado por um defeito para um estado virtual com o mesmo momentum que tinha anteriormente antes de ser espalhado pelo fônon. Finalmente este recombina com o buraco e gera um fóton. Neste processo de ressonância dupla nós assumimos que através do espalhamento elástico por defeitos o elétron regressa ao ponto original no espaço de momento. Assim, o modelo também explica por que a intensidade da banda D aumenta com o aumento da desordem, e que a banda D pode ser utilizada como um valioso instrumento de caracterização. Porém, se em lugar de ter sido um defeito tivesse sido um fônon com momentum oposto  $-q$  que tivesse espalhado o elétron de regresso ao espaço  $k$ , este processo não requer de um defeito e o pico não dependeria da desordem. Realmente isto é o que observamos na banda  $G'$ . A intensidade  $I_{G'}$  não depende dos defeitos, e a razão  $I_D/I_{G'}$  é então uma medida de quanto forte é o espalhamento devido à desordem e assim uma medida da desordem na estrutura. A maioria dos autores utiliza a razão  $I_D/I_G$  como uma medida da desordem no sistema, mas em principio  $I_D/I_{G'}$  é uma medida melhor porque as duas bandas envolvem os mesmos fônons. Uma vantagem de utilizar  $I_D/I_G$  como uma medida da desordem é que as bandas D e G estão bem próximas uma da outra. Assim nós temos utilizado o processo de ressonância dupla para descrever a origem das bandas D e  $G'$ , suas frequências, e sua dependência com a desordem. Agora nos modos restantes mais fracos do espectro Raman da Figura 22, só um é o que mais sobressai. O pico situado em  $3241\text{cm}^{-1}$  que é um *overtone* da banda G devido a que  $2\omega_G = 3174\text{cm}^{-1}$ .

Para proporcionar uma discussão mais completa das variadas características de um espectro geral Raman, é necessário incluir nos resultados das medições na mesma amostra a utilização de diferentes energias de excitação laser.

Agora analisaremos levemente o espectro das outras amostras começando com a obtida por Spray Pyrolysis a 1,5 % em peso de ferroceno em tolueno e cujo espectro geral se pode ver na Figura 26.

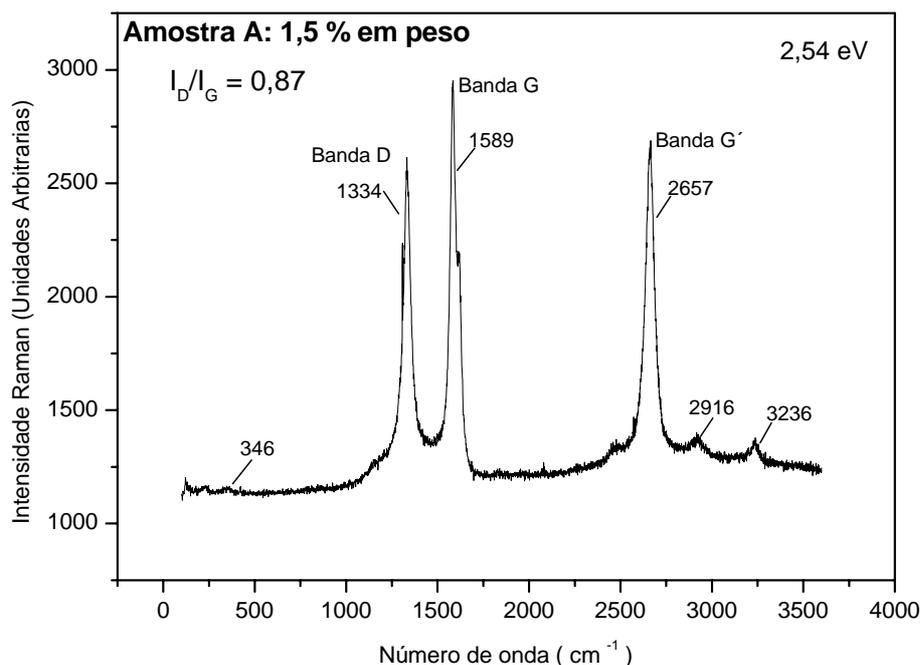


Figura 5\_ Espectro Raman da amostra A, feito com um laser de Ar, de energia de excitação de 2,54 eV (488 nm) na Universidade de Trento. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

Nesta Figura 26 também podem ser identificado os picos característicos que distinguem a um NCPMs. A estrutura geral do espectro destaca três picos muito distintivos, o primeiro na região ao redor dos  $1300 \text{ cm}^{-1}$  exatamente situado em  $1334 \text{ cm}^{-1}$  correspondente á banda D, o segundo em  $1589 \text{ cm}^{-1}$  correspondente á banda G, e o terceiro nas altas freqüências em  $2657 \text{ cm}^{-1}$ . Estes picos são iguais aos que aparecem no espectro Raman obtido da amostra B e correspondem a NCPMs. Somente resultando que a amostra B apresenta uma menor relação  $I_D/I_G$

= 0,62 por 0,87 para a amostra A resultando B de uma melhor qualidade estrutural.

As outras amostras foram caracterizadas na Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo professor Marcos A. Zen Vasconcellos, utilizando um laser de He-Ne de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm). Os espectros correspondentes às amostras C, D e E são mostrados nas Figuras 27, 28 e 29, nas quais igualmente podem ser identificadas estas amostras com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Todas apresentam bandas D e G bem definidas bem como a possível presença de modos de respiração radial na região de baixas frequências.

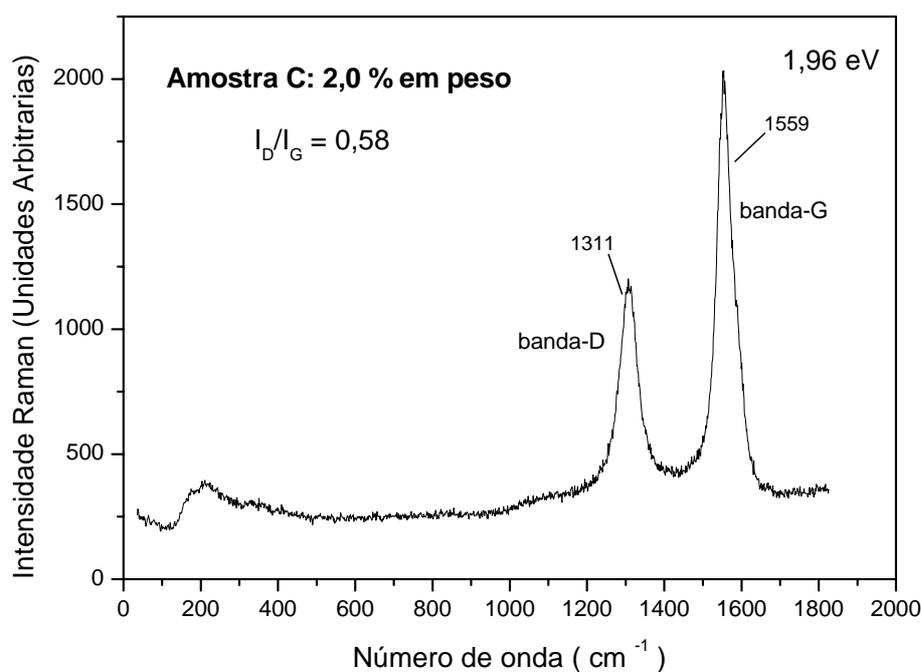


Figura 6\_Espectro Raman da amostra C, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm<sup>-1</sup>.

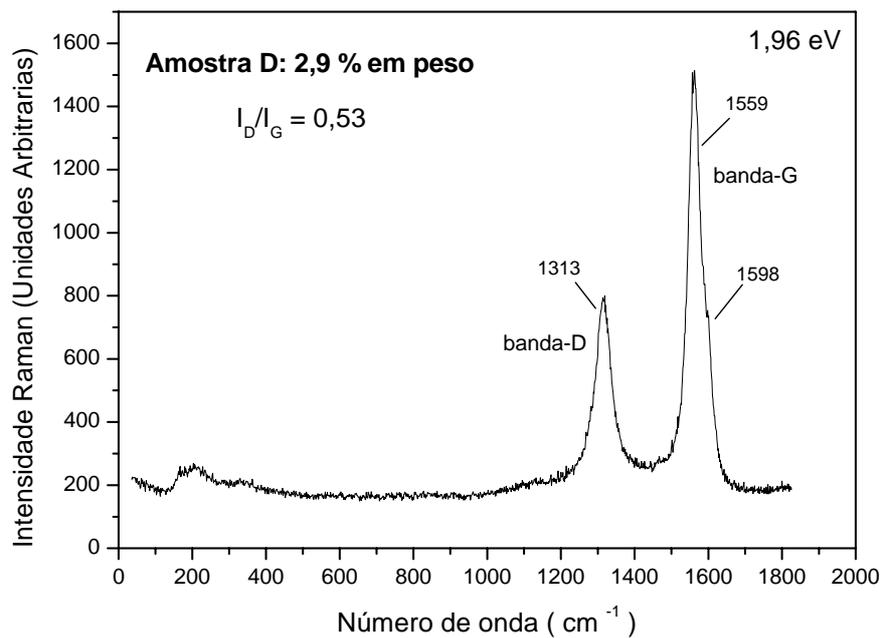


Figura 7\_Espectro Raman da amostra D, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de cm<sup>-1</sup>.

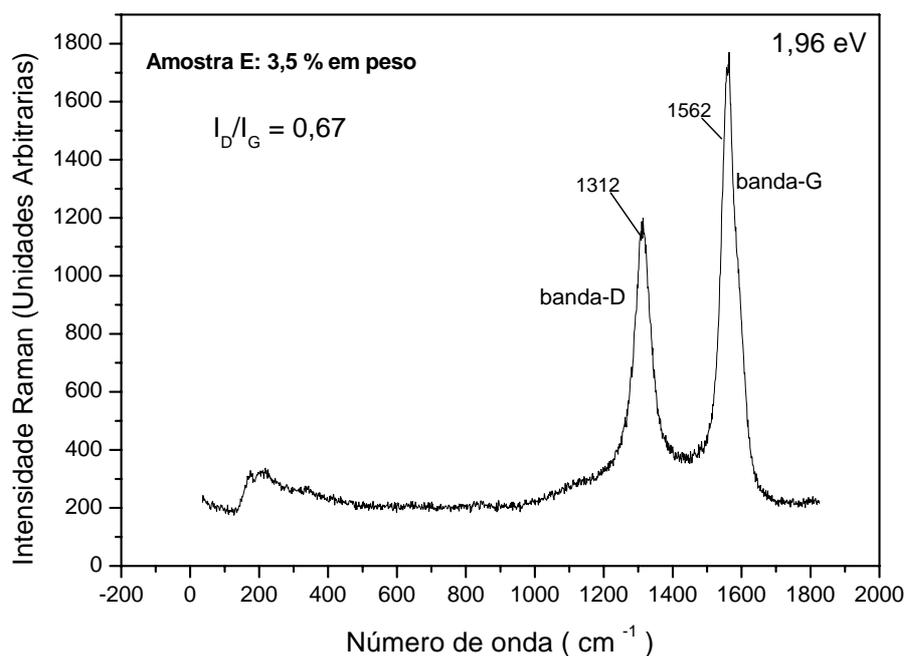


Figura 8\_Espectro Raman da amostra E, feito com um laser de He-Ne, de energia de excitação de 1,96 eV (632,8 nm) na UFRGS. Os números indicam os valores dos centros dos picos em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre estas três últimas amostras obtidas utilizando a mesma energia de excitação laser se pode ver que as amostras C e D apresentam as melhores relações de intensidades  $I_D/I_G$ , 0,58 e 0,53 respectivamente. A figura 30 mostra as bandas G' destas amostras, se indicando os valores dos centros dos picos em número de onda.

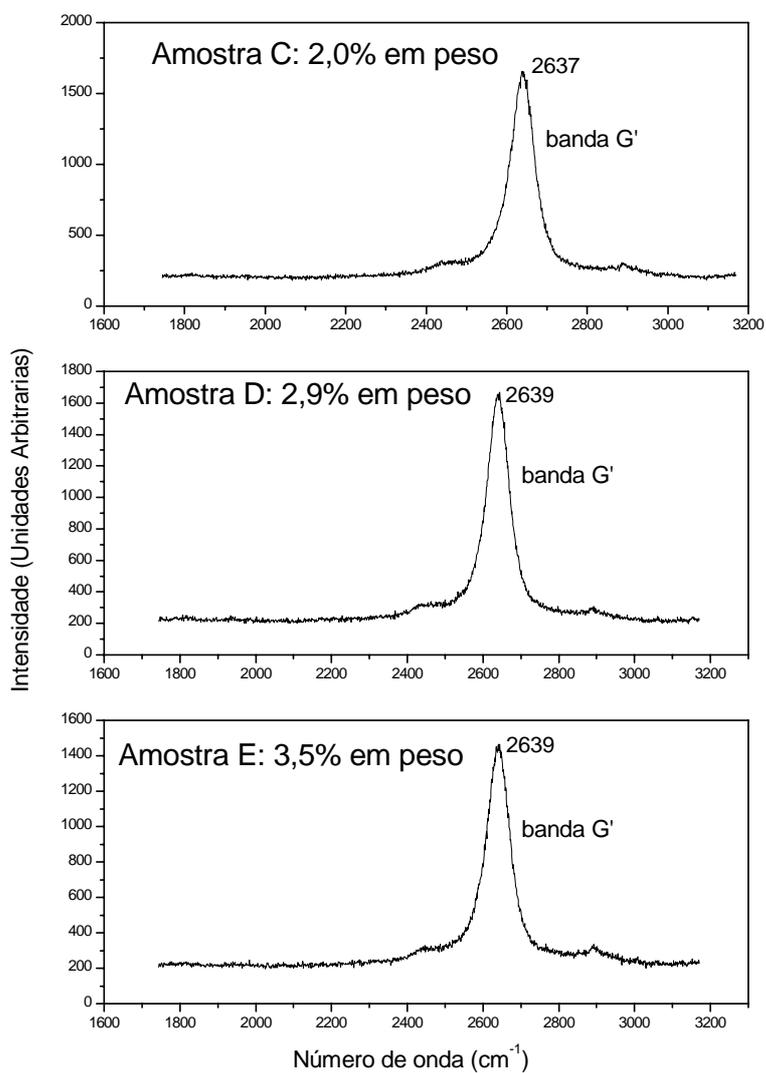


Figura 9\_Espectros Raman das amostras C, D e E mostrando somente as bandas G', obtidas com a energia de excitação de 1.96 eV.

Na tabela 5 pode ser vista uma comparação entre as diferentes amostras no relacionado com a sua qualidade estrutural dado pelas relações entre as intensidades das bandas D, G, e G', bem como pela relação entre as áreas das bandas D e G.

Tabela 1\_ Comparação entre a relação entre as intensidades e áreas entre as diferentes amostras antes de ser misturadas com cobalto.

| Amostra | Concentração (% em peso) | $I_D/I_G$ | $I_D/I_G'$ | $A_D/A_G$ | $E_{laser}$ (eV) |
|---------|--------------------------|-----------|------------|-----------|------------------|
| A       | 1,5                      | 0,87      | 0,96       | 0,68      | 2,54             |
| B       | 2,3                      | 0,62      | 0,66       | 0,47      | 2,54             |
| C       | 2,0                      | 0,58      | -          | 0,54      | 1,96             |
| D       | 2,9                      | 0,53      | -          | 0,45      | 1,96             |
| E       | 3,5                      | 0,67      | -          | 0,54      | 1,96             |

Desta caracterização se pode apreciar que as melhores amostras tanto pela relação entre as áreas quanto pela relação entre as intensidades são B, C e D mesmo o laser utilizado foi diferente. Estas apresentam uma concentração de ferroceno em tolueno ao parecer a ótima entre 2,0-2,9 % em peso. Com esta análise é possível ter certeza da presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em nossas amostras.

#### 4.2.

#### **Caracterização dos Nanotubos de Carbono Antes de ser Decorados com Cobalto por Microscopia de Transmissão**

Na caracterização dos nanotubos de carbono a técnica de escolha é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta técnica tem se revelado fundamental no estudo da morfologia dos NTC, bem como na detecção de partículas metálicas incorporadas. Nesse trabalho, empregamos a técnica para confirmar a presença de nanotubos de carbono previamente identificados por Espectroscopia Raman e detectar as nanopartículas de cobalto adsorvidas à superfície dos nanotubos após o processo de decorado.

Na Figura 31 é mostrada uma fotografia obtida por MET da amostra B obtida ao 2,3 % em peso de ferroceno em tolueno. Esta foi previamente caracterizada por Raman indicando a presença de NTC. As medições foram feitas

no *Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden* (IFW-Dresden), na Alemanha pela estudante de doutorado Paola Ayala.

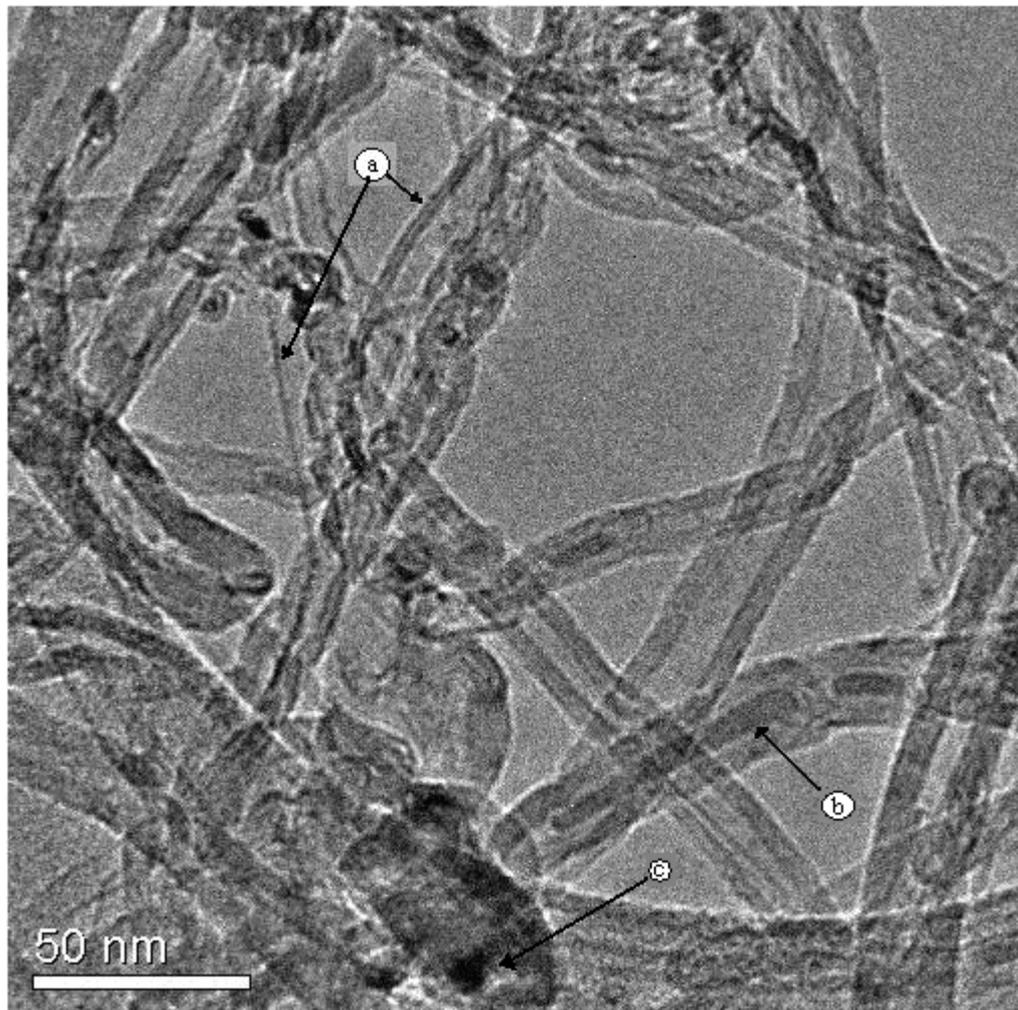


Figura 10\_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B antes analisada por Raman. (a) Presença de NCPMs de diâmetro interior do ordem ou menor dos 2 nm. (b) material encapsulado dentro dos nanotubos.

Nesta amostra se pode ver a presença de NCPMs de diâmetros pequenos como os assinalados com a letra a, possivelmente responsáveis pela presença dos modos de respiração radial, picos na região de baixas frequências no espectro Raman, dos quais foram calculados diâmetros ao redor de 1 nm. Um aspecto muito interessante dos nanotubos é sua cavidade central, a qual pode ser preenchida por átomos ou moléculas, gerando-se assim uma nova classe de compostos nanoestruturados. Estas cavidades compridas podem ser utilizadas como moldes para nanoestruturas alongadas. O preenchimento dos nanotubos de

carbono é um processo que acontece simultaneamente com a sua síntese, e até agora resulta difícil separar ambos processos para se ter um controle sobre eles. Entretanto, o enchimento controlado dos nanotubos pode acontecer depois da síntese com métodos específicos [103]. Nesse caso é necessário primeiro abrir os extremos dos tubos, pois geralmente, eles são sintetizados com extremos fechados, a seguir forçar seu enchimento. Em nosso caso alguns tubos foram preenchidos diretamente durante o processo da síntese, como se pode observar na Figura 31 marcado com a letra b se deu de modo descontínuo. Nesse caso observamos que o enchimento do material ao longo do tubo. No presente trabalho não foi realizada a caracterização estrutural do material encapsulado. Outra característica a destacar é a presença de algumas partículas de ferro nas pontas dos NTC, devido ao fato de que o Fe foi o material utilizado como catalisador. Na Figura 32 se pode observar outra micrografia MET da amostra B.

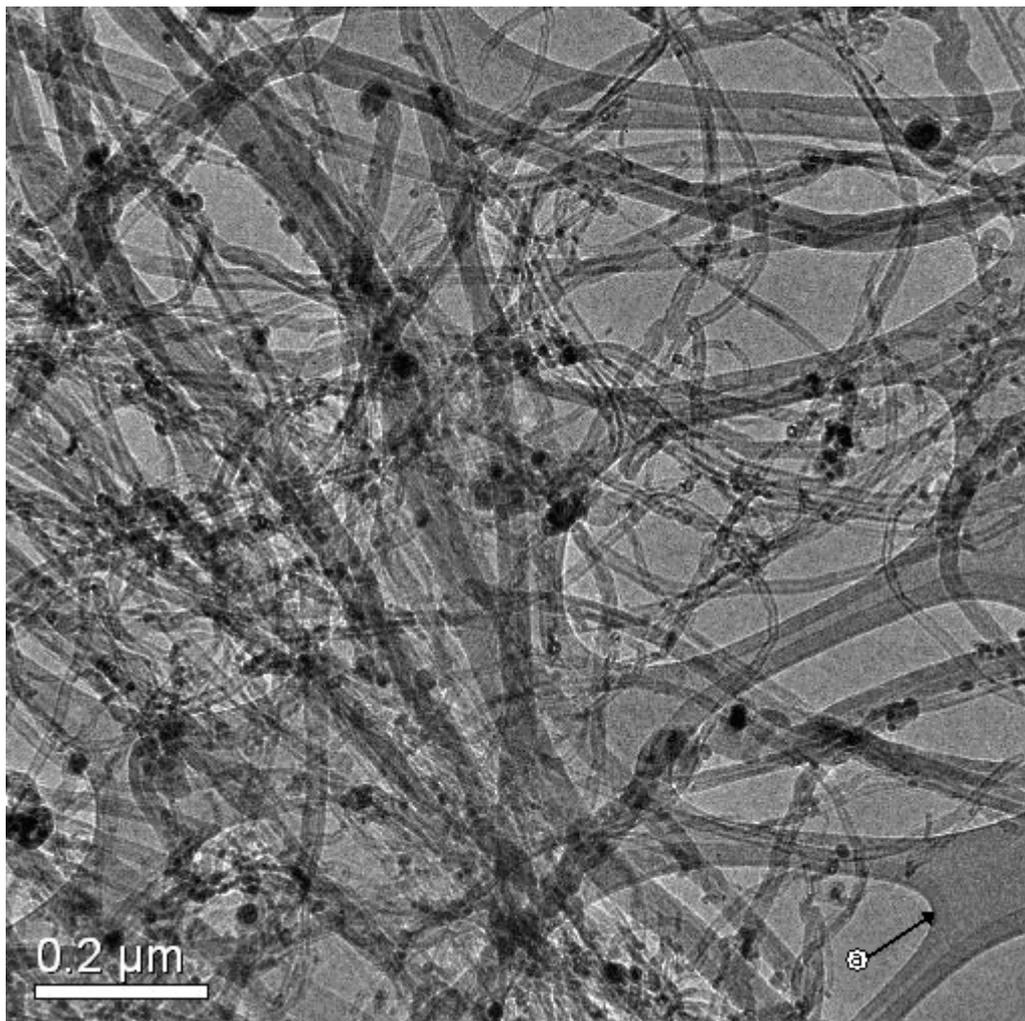


Figura 11\_ Micrografia MET mostrando arranjos de NCPMs da amostra B. Esta imagem mostra NCPMs de diferentes diâmetros bem como nanopartículas de ferro, material utilizado como catalisador. A letra a mostra a grade usada no MET.

Nesta se pode apreciar que está constituída de muitos NCPMs de diferentes diâmetros, bem como de partículas de ferro do material utilizado como catalisador. A letra a nesta figura mostra parte da grade utilizada para a preparação da amostra para o MET.

Na figura 33 é mostrada uma imagem MET da amostra A obtida ao 1,5 % em peso de ferroceno em tolueno, nesta é possível observar que além de NCPMs de diferentes diâmetros temos uma grande aglomeração de nanopartículas metálicas do material usado como catalisador devido a uma supersaturação do carbono sobre elas interrompendo assim com o processo de crescimento dos nanotubos. Isto reafirma que as melhores concentrações para o crescimento estão entre 2,0-2,9 %, como já foi visto por Raman.

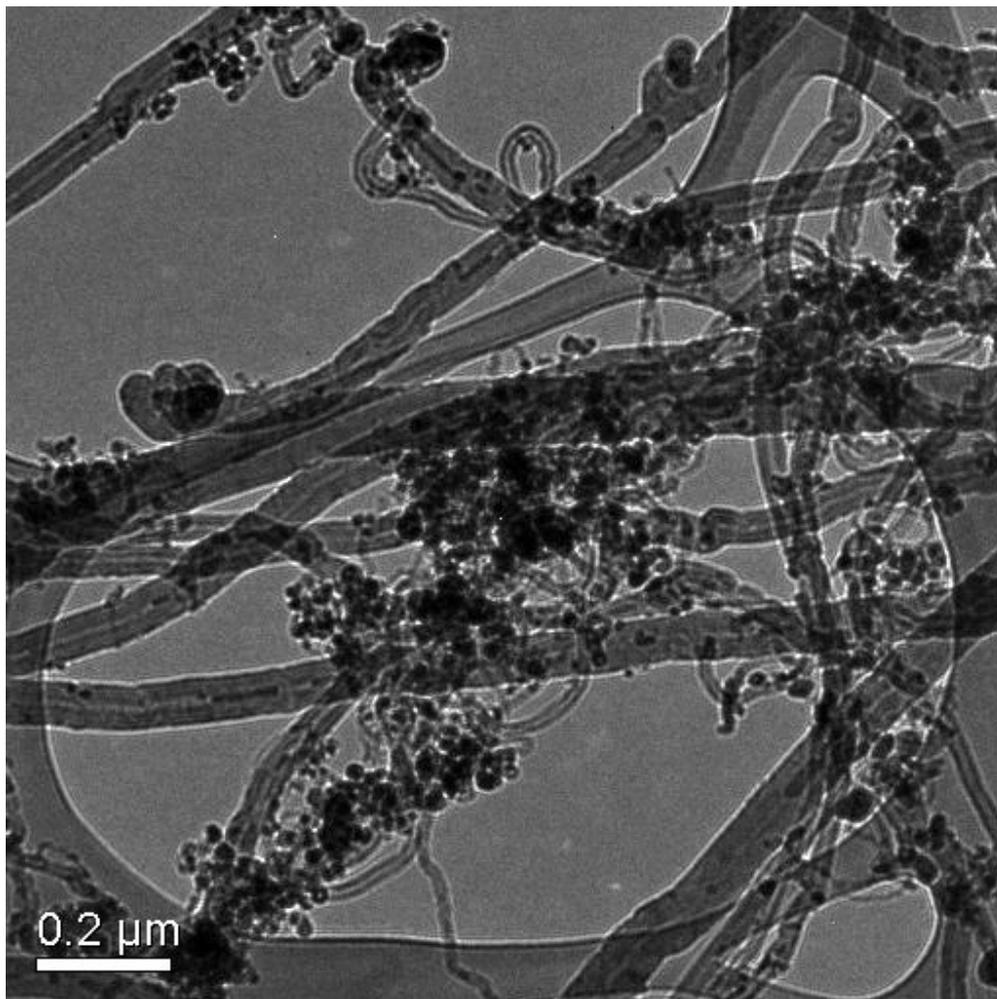


Figura 12\_Micrografia MET mostrando NCPMs da amostra A. Nesta pode-se apreciar um aumento significativo das partículas catalisadoras devido a uma possível supersaturação de carbono sobre elas.

A dopagem dos NTC com outros elementos químicos podia ser uma forma particularmente interessante para otimizar algumas de suas propriedades. As propriedades eletrônicas dos NTC, como foi visto, variam entre semicondutores e metálicas, dependendo de sua helicidade. Porém, foi encontrado que os NTC dopados com nitrogênio (CNx) são geralmente condutores metálicos, independentemente do diâmetro, helicidade, e o número de camadas nos tubos [104]. A incorporação do nitrogênio nos NTC não é uma tarefa fácil de empreender. Nas primeiras tentativas só poucas quantidades de nitrogênio foram incorporadas em NCPMs [105]. Até o presente o conteúdo de nitrogênio em nanotubos tipo CNx está entre  $x = 0,002$  e  $x = 0,09$  [106]. O uso de CNx-NCPMs

neste trabalho tem por objetivo diversificar os nanotubos a serem decorados com cobalto, já que no caso de partículas de Ni [97], eles revelaram um arranjo mais homogêneo dessas partículas.

A Figura 34 mostra uma imagem obtida por TEM da amostra crescida ao 2 % em peso de ferroceno em benzilamina. Esta mostra que o produto obtido está constituído de vários micrômetros de CN<sub>x</sub>-NCPMs alinhados com um alto grão de pureza. Na imagem mostrada na Figura 35 também da mesma amostra se pode ver que estes nanotubos apresentam majoritariamente uma morfologia regularmente compartimentalizada tipo bambu, com diâmetros aproximadamente entre 20-60 nm. Uma característica que se pode apreciar tanto na Figura 34 quanto na Figura 35 é a presença de partículas de ferro encapsuladas em alguns compartimentos dos nanotubos bem como em algumas pontas possivelmente encerradas durante o processo de crescimento. Já na imagem mostrada na Figura 36 da amostra crescida ao 8 % em peso de ferroceno em benzilamina se pode apreciar que não mostrou quase nenhum nanotubo, pois o brusco aumento da concentração impediu o crescimento destes devido a uma supersaturação sobre o material catalisador. Com os números 1 e 2 estão assinalados dois tubos saindo de um aglomerado de partículas catalisadoras. O objetivo foi encontrar os níveis adequados de variação da concentração de ferroceno em benzilamina, para a produção de tubos de uma ótima qualidade estrutural.

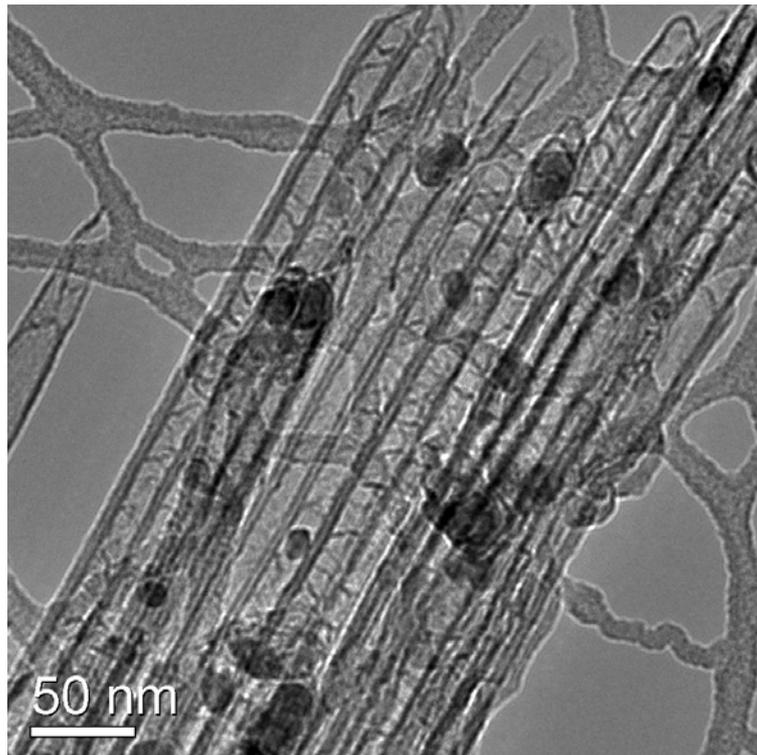


Figura 13 \_ Micrografia MET mostrando nanotubos de carbono alinhados obtidos utilizando como solvente benzilamina da amostra obtida ao 2 % em peso.

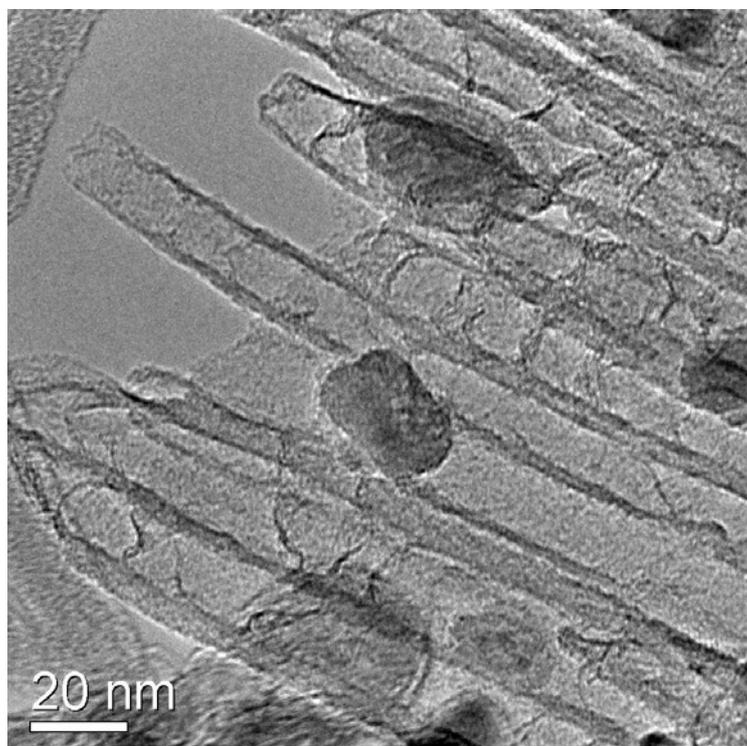


Figura 14\_ Micrografia MET de CN<sub>x</sub>-NCPMs alinhados mostrando uma morfologia compartimentalizada tipo bambu, com partículas de ferro encapsuladas dentro durante o processo de crescimento, da amostra obtida ao 2 % em peso.

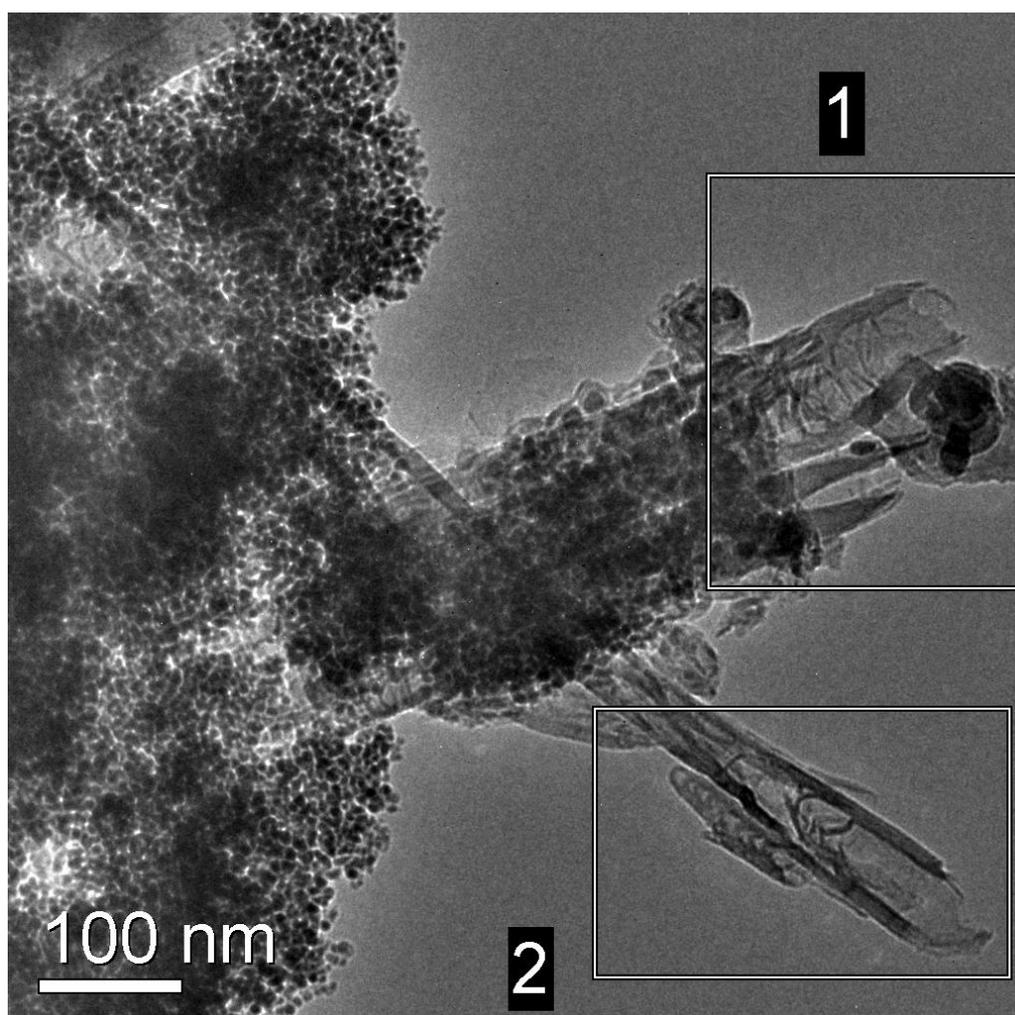


Figura 15\_ Micrografia MET da amostra obtida ao 8 % em peso usando como solvente benzilamina. A aglomeração do catalisador impede o crescimento dos tubos.

#### 4.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono Decorados com Cobalto por Difração de Raios X

A difração de Raios X é bastante aplicada no estudo de nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Nesta técnica, geralmente, muitos tubos podem ser “observados” ao mesmo tempo, com orientações variadas em relação à direção da radiação incidente. Isto significa que perfis de difração tipo pó são obtidos. Os nanotubos em uma amostra podem possuir diferentes diâmetros e quiralidades e, ainda, apresentarem diferentes números de camadas gráficas. Como resultado, somente uma caracterização média da amostra poderá ser obtida por tal técnica.

Em nosso caso, entretanto, ela foi utilizada somente para identificar as possíveis fases de óxido de cobalto presentes em nossas amostras após terem sido misturadas com o nitrato de cobalto e aquecidas a uma temperatura de 573 K durante duas horas.

A Figura 37 mostra um difratograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto a 10 % em peso. Esta medição foi feita no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio. Nesta é possível observar os picos de difração devido a diferentes planos cristalográficos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto. Para a identificação dos planos cristalográficos foi tomada como referência a radiação  $\text{CuK}\alpha_1$   $\lambda = 1,540598$  (*International Centre for Diffraction Data*). Posteriormente esta amostra vai ser reduzida em atmosfera de hidrogênio para a formação do cobalto e assim a possível decoração da superfície dos nanotubos.

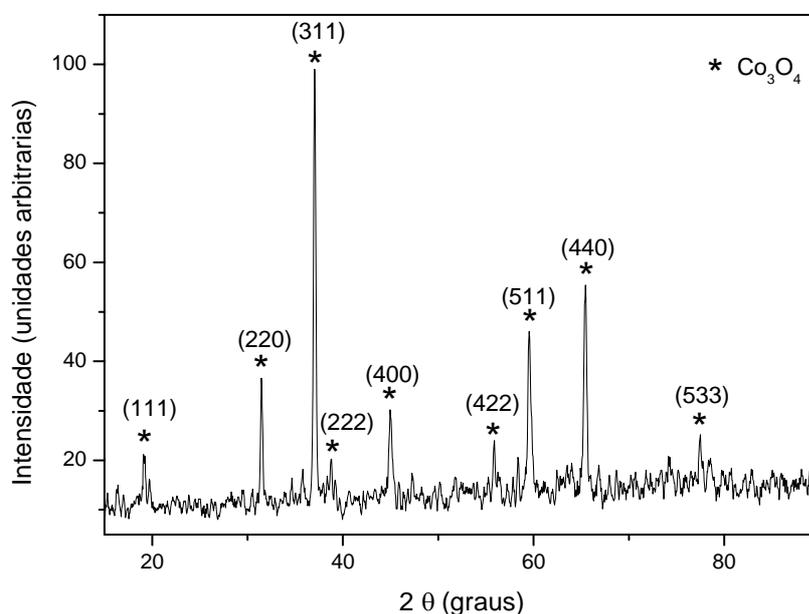


Figura 16 \_Difratograma da amostra B após ter sido misturada com o nitrato de cobalto e aquecida a uma temperatura de 573 K para permitir a formação do óxido de cobalto. Estão indicados os planos cristalográficos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto.

#### 4.4.

#### **Caracterização das Amostras com Espectroscopia Raman Após Terem sido Misturadas com Cobalto e Reduzidas em Ambiente de Hidrogênio**

Na figura 38 está mostrado o espectro Raman da amostra B após esta ter sido reduzida em ambiente de hidrogênio. A porcentagem de nitrato de cobalto na amostra foi do 10 % em peso e foi preparada através do processo 2. Esta apresenta os picos característicos correspondentes a NCPMs (Figura 22) com quase as mesmas relações de intensidades das bandas  $I_D/I_G$  (0,62 antes e 0,65 após ter sido misturada com o nitrato de cobalto) . A banda D aparece na frequência de  $1313\text{ cm}^{-1}$  enquanto que a G nos  $1559\text{ cm}^{-1}$ . Além destes picos o mais interessante nesta figura são os picos adicionais na região de baixas frequências que correspondem a uma fase residual do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presente na amostra [107]. Isto pode ser devido a uma redução incompleta ou à oxidação quando a amostra é exposta ao ar. Como pode ser visto na Figura 39. Estes picos correspondem aos diferentes modos ativos de vibração do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [108]. Em nossas amostras têm um pequeno deslocamento na posição das bandas com relação à posição apresentado na literatura [108].

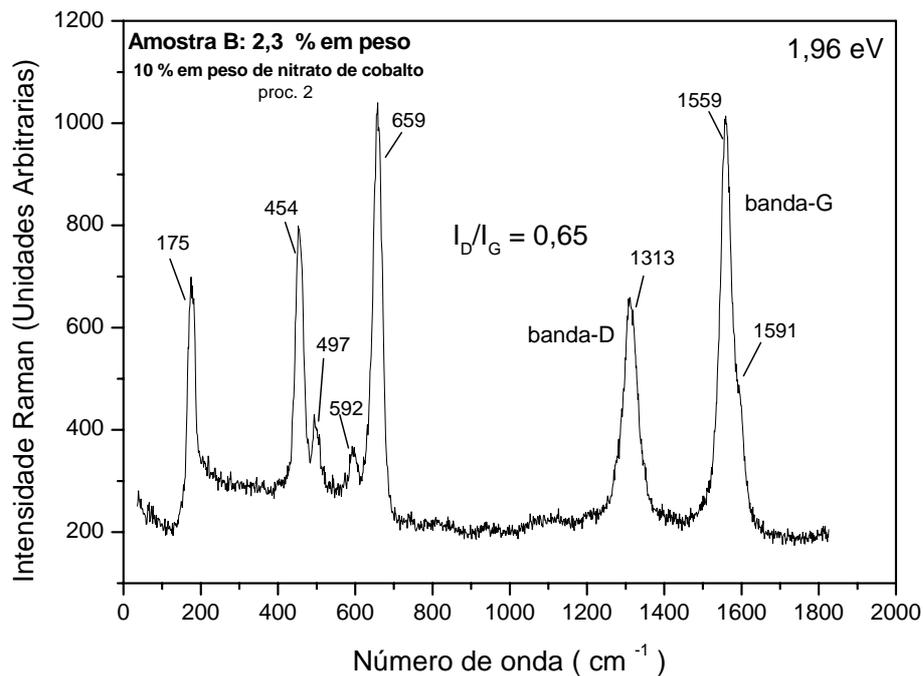


Figura 17\_ Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. O espectro aponta tanto os picos correspondente a NCPMs quanto os correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto na região de baixas frequências.

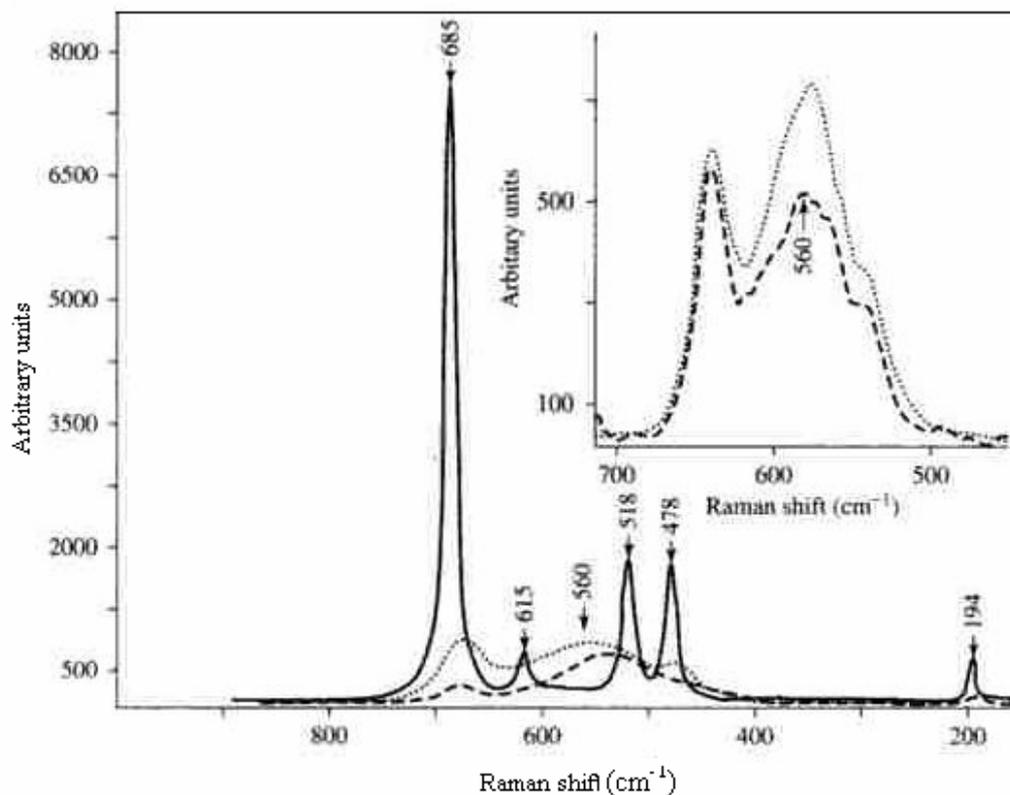


Figura 18\_ Espectro Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (linhas sólidas) e do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduzido in  $\text{H}_2$  a 627 K (linhas de pontos). As bandas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  desaparecem devido à redução, dando novas bandas, provavelmente caracterizando fases amorfas do óxido de cobalto. O espectro foi tomado à temperatura ambiente depois de que as amostras foram passivadas [107].

Na Figura 40 se pode ver mais um espectro Raman da amostra B após estas ter sido misturada com cobalto através do mesmo processo 2. Esta apresenta o mesmo comportamento visto na Figura 38, mas agora se vê uma diminuição nos picos correspondentes à fase do óxido de cobalto, possivelmente devido a uma melhor redução na amostra pois diminui a intensidade dos picos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto. A relação entre as intensidades das bandas D e G  $I_D/I_G$  aumenta (0,62 antes e 0,89 após ter sido misturada com o nitrato de cobalto) mostrando assim uma estrutura mais desordenada possivelmente devido à presença do cobalto na estrutura dos nanotubos. Já na Figura 41 no espectro Raman da Amostra B misturada através do processo 1 pode ser visto uma grande melhoria tanto na qualidade estrutural da amostra quanto no processo de redução devido à diminuição quase completa dos picos correspondentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A

relação entre as intensidades das bandas  $I_D/I_G$  aumenta somente de 0,62 para 0,64.

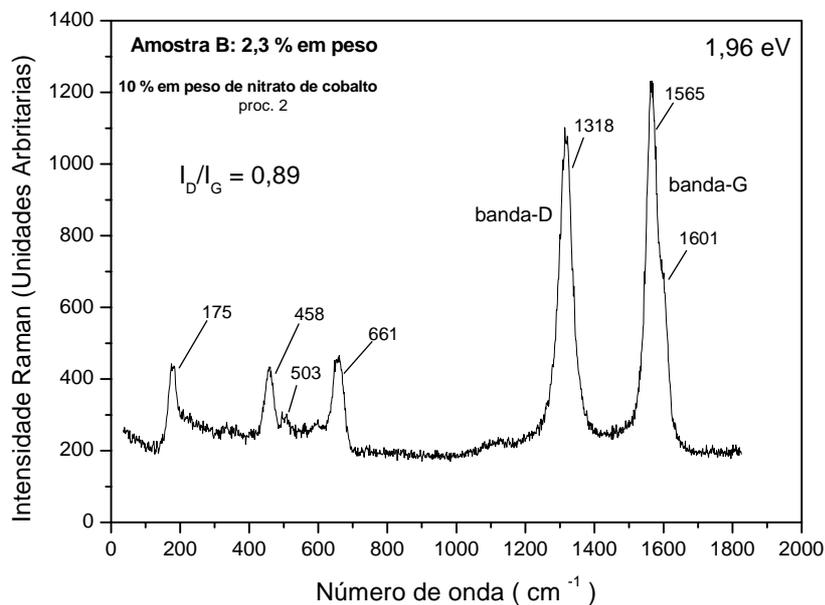


Figura 19\_Espectro Raman da amostra B após esta ter sido misturada com o nitrato de cobalto (10 % em peso) e ser reduzida em ambiente de hidrogênio durante duas horas. Esta apresenta uma melhoria no processo de redução devido à diminuição dos picos correspondentes à fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  do óxido de cobalto.

A diferença entre os processos 1 e 2 de mistura dos NTC com o nitrato de cobalto influencia determinantemente a qualidade final do decorado das paredes exteriores dos nanotubos. Isto pode ser devido à diferença de concentrações de cobalto nas amostras antes e depois da redução em atmosfera de hidrogênio.

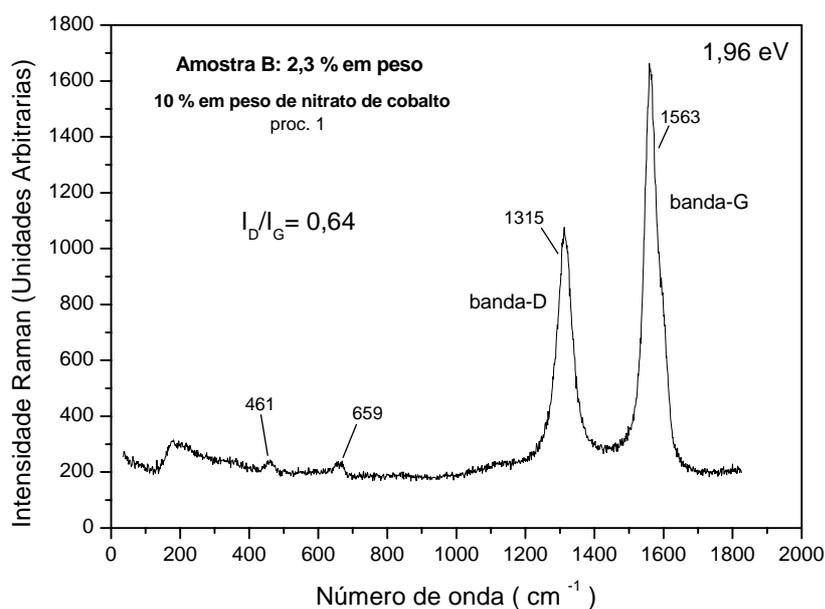


Figura 20\_ Espectro Raman da Amostra B, esta apresenta uma melhoria no processo de redução em H<sub>2</sub> devido á desapareção quase completa das bandas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ou a uma diminuição do tamanho de partículas.

A tabela 6 mostra uma comparação entre as intensidades das bandas  $I_D/I_G$  bem como a relação entre as áreas em função da concentração de nitrato de cobalto da amostra em função do processo utilizado para o decorado com cobalto. Esta tabela confirma que a qualidade estrutural das amostras influencia o processo utilizado para o decorado, onde a amostra misturada através do processo 1 apresenta em geral a melhor relação  $I_D/I_G$ , bem como a melhor relação  $A_D/A_G$  e então a melhor qualidade estrutural. Tendo presente que nos resultados obtidos por Raman sobre a qualidade do decorado com cobalto está o fato do cobalto ser extremamente reativo podendo se oxidar com facilidade ao se expor ao ar ao ser colocado e retirado do recipiente durante as medições.

Tabela 2\_Comparação entre a relação entre as intensidades das diferentes amostras após terem sido misturadas com cobalto.

| Amostra   | Concentração do nitrato (% em peso) | Processo de mistura | $I_D/I_G$ | $A_D/A_G$ |
|---|-------------------------------------|---------------------|-----------|-----------|
| B   | 10                                  | 2                   | 0,65      | 0,67      |
| B   | 10                                  | 2                   | 0,89      | 0,76      |
| B   | 10                                  | 1                   | 0,64      | 0,58      |
| Resultados da amostra B antes de ser misturada com o nitrato de cobalto |                                     |                     |           |           |
| B   | -                                   | -                   | 0,62      | 0,47      |

#### 4.5.

#### **Caracterização dos Nanotubos de Carbono Após Terem sido Decorados com Cobalto por Microscopia de Varredura (MEV)**

Outras das técnicas de caracterização de NCPMs muito utilizada é a microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 42 é mostrada uma fotografia MEV da amostra B após esta ter sido misturada e reduzida em ambiente de hidrogênio à temperatura de 573 K durante duas horas. Esta medição foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio utilizando um MEV ZEISS, modelo DSM 960 com um sistema de microanálise EDS INCA-Oxford. Desta imagem podemos confirmar os resultados obtidos por Raman, pois a fotografia mostra a presença tanto de nanotubos de carbono com a sua superfície exterior possivelmente decorada com cobalto ou com óxido de cobalto. Desta imagem MEV também se pode dizer que é preciso melhorar fundamentalmente o processo de redução aumentando o tempo, ou o processo de preparação da mistura das amostras com o nitrato de cobalto.

Na Figura 43 é mostrado o espectro EDS (espectroscopia por dispersão de energia) de uma região da imagem mostrada na Figura 42. Esta mostra os picos característicos que representam os elementos presentes na amostra, notando-se bem a presença do cobalto.

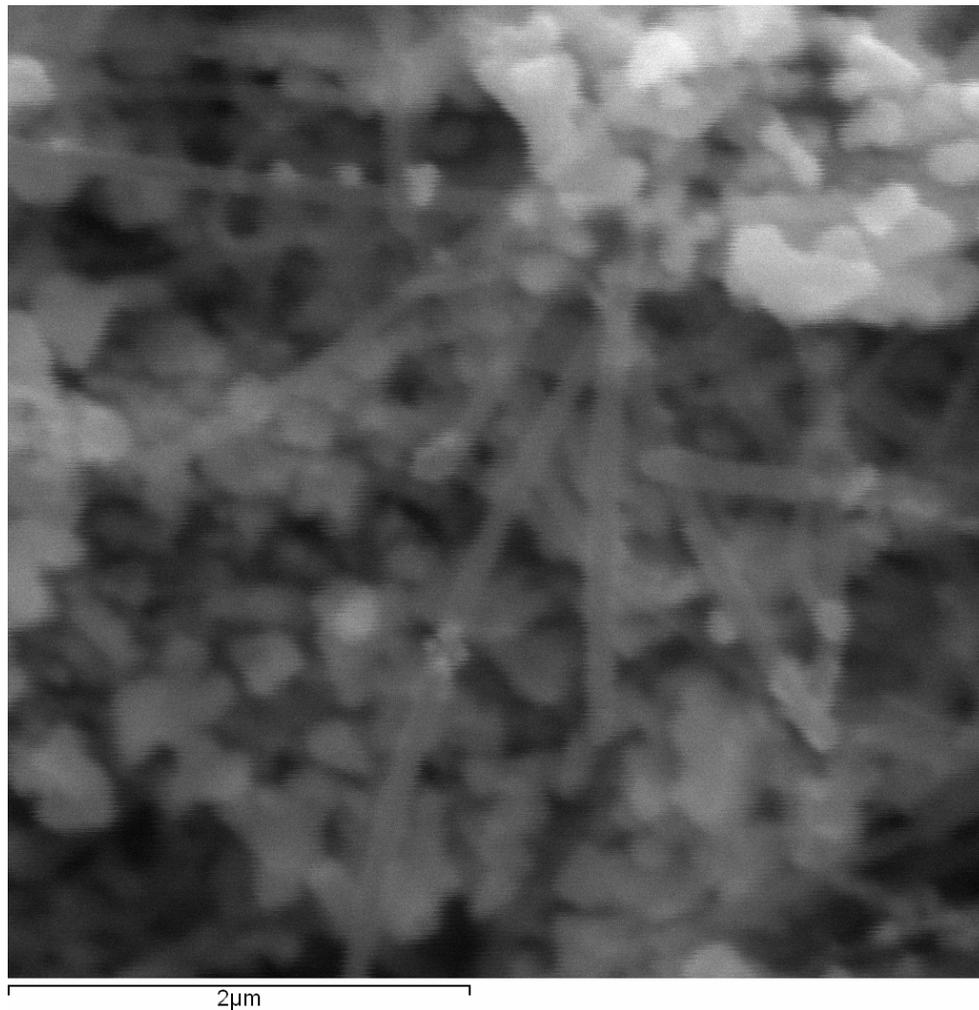


Figura 21 \_Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 1 e reduzida em ambiente de  $H_2$  durante duas horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono possivelmente decorados com partículas de cobalto.

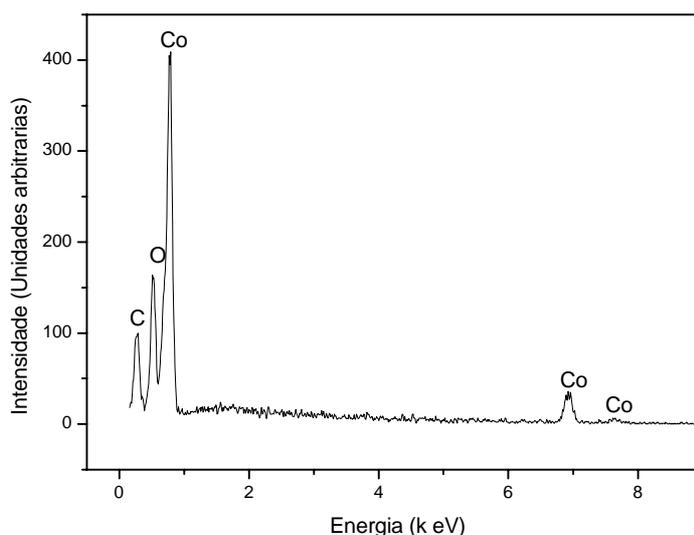


Figura 22\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na Figura 42, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra.

O processo 3 de decorado dos NCPMs somente foi avaliado através de imagens feitas com o MEV e através da EDS. A Figura 44 mostra uma imagem MEV da amostra B misturada através do processo 3, nesta pode-se apreciar como já os nanotubos ficaram mais dispersos entre as partículas metálicas de cobalto e algum óxido de cobalto ainda presente na amostra. É de destacar que o processo de redução de esta amostra durou 12 horas, sendo 10 horas a mais que para a anterior o que possivelmente provocou simplesmente uma maior diminuição do tamanho das partículas. Também esta amostra foi preparada a 10 % em peso de nitrato de cobalto e dissolvida no dobro de acetona (20 ml) com respeito à anterior, facilitando uma melhor dispersão dos NTC. Na Figura 45 é mostrado o espectro EDS de uma região da imagem 44 da amostra B misturada através do processo 3, nesta se podem ver os picos característicos correspondentes aos elementos presentes nela. Comparando este espectro com o da amostra B misturada através do processo 1 mostrado na Figura 43 podemos dizer que neste último aumenta a presença do cobalto e diminui a de oxigênio (ver a escala dos gráficos), sinais estas de um decorado de melhor qualidade.

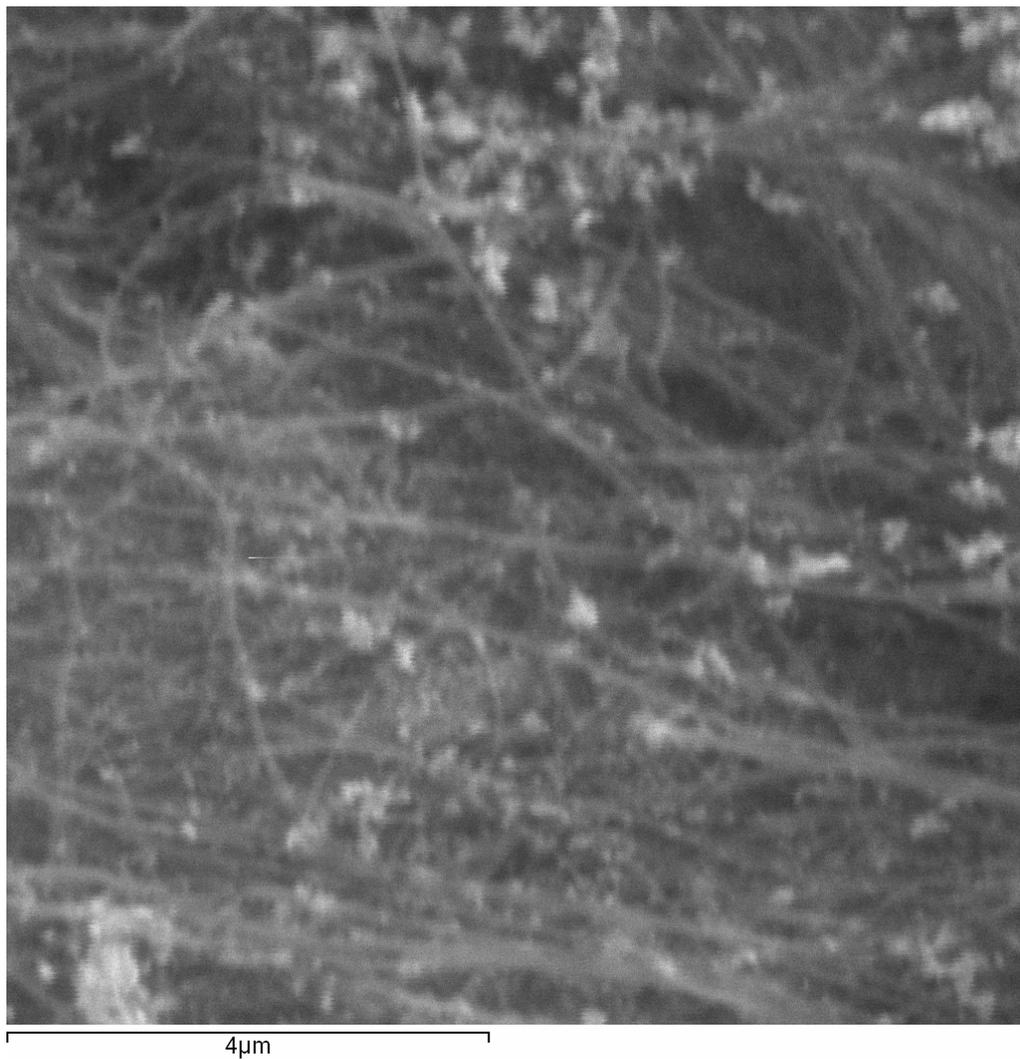


Figura 23\_ Fotografia de MEV da amostra B após esta ter sido misturada com cobalto através do processo 3 e reduzida em ambiente de  $H_2$  durante doze horas. Nesta imagem se pode ver nanotubos de carbono muito mais dispersados junto com partículas de cobalto menores.

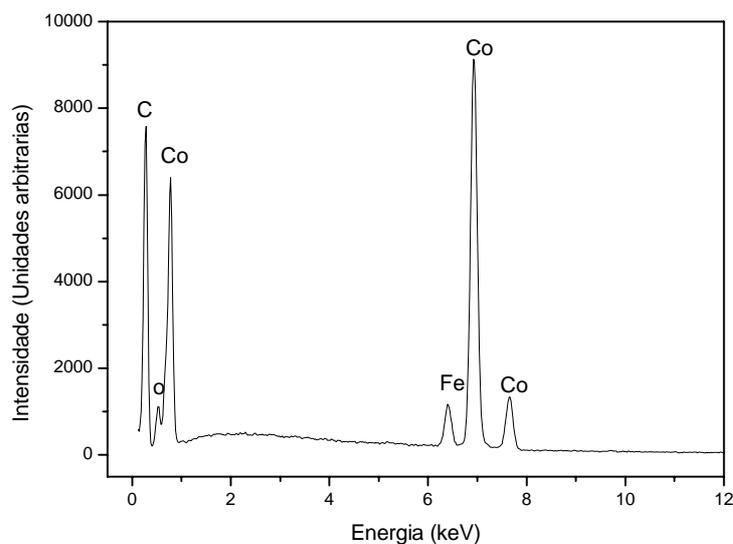


Figura 24\_ Análise feita por EDS de uma região da imagem mostrada na Figura 44, mostrando os picos característicos representando os elementos presentes na amostra.

Em resumo os resultados apresentados neste capítulo mostram que NCPMs bem como CNx-NCPMs de uma boa qualidade estrutural podem ser obtidos utilizando o método de *Spray Pyrolysis*. Também mostraram que podem ser decorados com cobalto utilizando uma nova rota química dando melhores resultados a que envolve um passo de dispersão (processo 3) antes da formação do óxido à temperatura de 573 K.