



Dunieskys Roberto González Larrudé

**Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de
Paredes Múltiplas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Rio de Janeiro
Agosto de 2011



Dunieskys Roberto González Larrudé

Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Orientador
PUC-Rio

Prof. Antonio Gomes de Souza Filho

Universidade Federal do Ceará

Prof. André Luiz Pinto

CBPF

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

PUC-Rio

Prof. André da Silva Pimentel

PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de agosto de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Dunieskys Roberto González Larrudé

Graduou-se em Física na Faculdade de Física da Universidad de la Habana, Cuba em 2001 e obteve o título de Mestre em Física em 2007 pela PUC-Rio, Brasil.

Ficha Catalográfica

González Larrudé, Dunieskys Roberto

Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas / Dunieskys Roberto González Larrudé; orientador: Fernando Lázaro Freire Junior. – 2011.

111 f. : il.(color.); 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2011.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Dopagem. 4. Fósforo. 5. XPS. 6. Raman. 6. TEM. 7. MET. 8. Termogravimetria. I. Freire Junior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A minha mãe...
Às minhas queridas tias.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Fernando Lázaro Freire Junior, pelo apoio e ajuda oferecidos em todo momento e conhecimentos ensinados, sem os quais tinha sido impossível a realização do presente trabalho.

Ao Professor Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, por toda a sua ajuda oferecida na realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos funcionários e colegas do Laboratório do Acelerador Van de Graaff, pela sua ajuda durante o desenvolvimento da etapa experimental. Em especial à Professora Cássia Ribeiro, Fernando Henrique, Sérgio, Nilton e Carlos Augusto.

Aos meus colegas do Departamento de Física.

E à minha família, noiva, e amigos que de uma forma ou de outra me estimularam e me ajudaram.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

Resumo

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Junior, Fernando Lázaro **Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas**. PUC-Rio, 2011. 111p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é feito um estudo da incorporação de fósforo na estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltipla pelo método de crescimento de “Spray Pyrolysis”. Para este fim, foi variada a concentração de fósforo no precursor de partida para obter amostras com diferentes concentrações de átomos dopantes visando propiciar a dopagem substitucional. Foi mostrado através da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão que uma vez introduzido o fósforo estes tubos experimentam mudanças na sua estrutura, pois os tubos dopados crescem formando corrugações com uma morfologia tipo corrente de carbono, chegando a ser até dez vezes mais curtos que um nanotubo não dopado crescido pela mesma técnica em condições semelhantes. A análise feita por espectroscopia Raman mostrou que a relação entre as intensidades das bandas D e G aumenta com o aumento da concentração de fósforo e que a banda G’ se desloca para menores frequências como evidencia de mudanças na estrutura eletrônica e de fônons dos nanotubos dopados. O resultado obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi um dos mais relevantes, pois mostrou que o pico P 2p do fósforo está constituído de duas componentes, um devido às ligações P-Fe associadas à formação de nanopartículas de fosfato e/ou fosfeto de ferro e o segundo atribuído às ligações C-P, e que pode ser associado a possível presença de dopagem substitucional por átomos de fósforo na rede hexagonal dos nanotubos. Finalmente os resultados obtidos por termogravimetria mostraram que os nanotubos dopados com fósforo são mais reativos que os nanotubos não dopados, o que os faz mais promissores em aplicações como sensores de gases ou em eletrodos em capacitores eletroquímicos.

Palavras-chave

Nanotubos de Carbono; Dopagem; Fósforo; Raman; XPS; TEM.

Abstract

González Larrudé, Dunieskys Roberto; Freire Junior, Fernando Lázaro (Advisor) **Phosphorus Incorporation into Multiwalled Carbon Nanotubes**. PUC-Rio, 2011. 111p. PhD Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The thesis addresses the incorporation of phosphorus atoms into the structure of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) grown by the Spray Pyrolysis method. To this end, the concentration of ferrocene in the precursor was fixed in 2,0 wt %, while the concentration of triphenylphosphine (Ph_3P) was varied from 0,15 to 0,65 wt %. Scanning and transmission electron microscopy images showed as first evidence of doped tubes, the presence of corrugated tubes, constituted of a special bamboo type morphology, like a carbon necklace growth being approximately ten times shorter when compared to the undoped tubes. The analysis of the Raman spectra shows that the D to G band ratios increase as the Ph_3P concentration was increased from 0,15 to 0,65 wt % as an indication of the defects introduced into the nanotubes. On the other hand, the frequency of the G' band, highly sensitive to changes in the sp^2 carbon structures induced by doping or defects, downshifts as the phosphorus concentration increases, possibly related to a renormalization of the energies of the phonons and the electrons of the nanotubes at the defect or doping sites of the carbon lattice. The XPS spectra obtained from doped tubes were compared with the spectra obtained from Ph_3P and metallic phosphorus. The most important results was obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) because without unprecedented detail, the studies on the P 2p peak shows it's constitute of two components located at 133,3 and 129,5 eV, attributed to P-Fe and C-P bonding, confirming the phosphorus doping MWCNTs. The X-ray diffraction analysis showed a high degree of crystallinity and the formation of iron oxides and iron-phosphorus compounds once the Ph_3P was introduced as the starting material in the nanotubes growth. Finally, thermogravimetric analysis in oxidative and inert atmospheres shows the doped tubes has higher chemical reactivity and more defects in their structure.

Keywords

Carbon Nanotubes; Doping; Phosphorus; Raman; XPS; TEM.

Sumário

1. Introdução	17
2. Nanotubos de Carbono	20
2.1. Estrutura Cristalina	21
2.2. Estrutura Eletrônica	25
2.3. Nanotubos de carbono de paredes Múltipla	34
2.4. Dopagem em Nanotubos de Carbono	36
3. Produção de Nanotubos de carbono	41
3.1. Método de Spray Pyrolysis	42
3.1.1. Procedimento Experimental	45
3.2. Mecanismos de Crescimento	47
4. Técnicas de Caracterização	50
4.1. Espectroscopia Raman	50
4.1.1. Raman Confocal	54
4.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês transmission electron microscopy)	55
4.3. Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM)	60
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês scanning electron microscopy)	60
4.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	63
4.6. Difração de raios-X	66
4.7. Análise Termogravimétrica (TGA)	67
5. Resultados e Discussão	69
5.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman	69

5.2. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por microscopia eletrônica de varredura (SEM)	77
5.3. Caracterização por espectroscopia de raios-X (EDS)	81
5.4. Caracterização dos Nanotubos de Carbono por Difração de raios-X	83
5.5. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão	85
5.6. Caracterização por EDS no modo STEM do TEM	89
5.7. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	91
5.8. Caracterização dos nanotubos de carbono por Termogravimetria	98
6. Conclusões	102
6.1. Perspectivas Futuras	104
7. Referências Bibliográficas	105

Lista de figuras

- Figura 2.1. Folha de grafeno de simetria hexagonal, constituída de um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos. Nesta figura são mostrados o vetor quiral correspondente ao par de índices (4, 2) e o ângulo quiral θ com respeito a direção zigzag ($\theta = 0$). O retângulo determinado pelos vetores T e C_h definem a célula unitária do nanotubo. Os vetores bases a_1 , a_2 definem a cela unitária no espaço real delimitada pelas linhas de ponto em (b). Em (c) a rede recíproca correspondente do grafeno está definida pelos vetores da rede recíproca b_1 e b_2 , a primeira zona de Brillouin está sombreada mostrando os pontos de alta simetria K, M e Γ , M é o ponto médio entre K e K', (adaptada de [17]). 21
- Figura 2.2. Estruturas geométricas dos diferentes tipos de nanotubos de carbono. (a) nanotubo armchair, (b) nanotubo zigzag e (c) nanotubo quiral [18]. 24
- Figura 2.3. Relações de dispersão do grafeno através de toda a zona de Brillouin. As superfícies inferior e superior denotam as bandas de valência π e de condução π^* respectivamente. A figura 2.3b mostra a relação de dispersão na direção dos pontos de alta simetria Γ , K e M, cujas coordenadas são $\Gamma = (0, 0)$, $K = (0, 2\pi/3a)$ e $M = (2\pi/\sqrt{3}a, 0)$. 27
- Figura 2.4. A primeira zona de Brillouin de um nanotubo de paredes simples (4, 2) está dada por um conjunto de $N = 28$ linhas de corte, neste caso sobrepostas na primeira zona de Brillouin do grafeno. Estas linhas estão identificadas pelo índice de linhas de corte μ com valores que variam desde $1 - N/2 = -13$ até $N/2 = 14$, sendo estas as bordas da zona de Brillouin do SWCNTs. Os módulos dos vetores da rede recíproca do nanotubo K_1 e K_2 são a separação entre as linhas de corte e o comprimento

de cada linha de corte, respectivamente. A primeira zona de Brillouin de um nanotubo (4, 1) dada por um conjunto de $N = 14$ linhas de corte também é mostrada. A separação e comprimento entre as linhas de corte variam em função do tipo de nanotubo.	30
Figura 2.5. Vetores de onda unidimensionais k na zona de Brillouin do grafeno. Nanotubos de carbono, a) metálico e b) semicondutor [22].	31
Figura 2.6. Densidade de estados para um nanotubo semicondutor (11, 0) e um nanotubo metálico (12, 0) calculada a partir do método de primeiros vizinhos (<i>tight-binding</i>). As singularidades de van Hove também são mostradas [27].	33
Figura 2.7. Diferentes formas de modificar quimicamente os nanotubos de carbono. (a) dopagem substitucional de SWCNTs. (b), (c) vista lateral e frontal de intercalação de átomos de impurezas em um feixe de nanotubos. (d) dopagem endoédrica, preenchimento de nanotubos de carbono com diferentes estruturas moleculares.	37
Figura 3.1. a) Representação esquemática do aparato experimental de <i>Spray Pyrolysis</i> , e b) Nosso sistema de crescimento.	43
Figura 3.2. Representação esquemática da agulha capilar do aparato experimental de <i>Spray Pyrolysis</i> .	44
Figura 3.3. Moléculas precursoras utilizadas para o crescimento e dopagem dos nanotubos. a) molécula de tolueno. b) molécula de trifenilfosfina. c) molécula de ferroceno.	45
Figura 4.1. Representação esquemática dos processos de espalhamento de Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. ω_L é a frequência do fóton incidente.	53
Figura 4.2. Fotografia do espectrômetro Raman da NT-MDT de configuração <i>Upright</i> utilizado para realizar as medições de espectroscopia Raman.	55
Figura 4.3. Estrutura esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão. Em (a) é mostrado o sistema de iluminação e em (b) e (c) são mostrados os dois modos básicos de operação,	

- o modo de difração e o modo imagem, respectivamente [66]. 57
- Figura 4.4. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, modelo JSM-6701F da JEOL, com detector anular de campo escuro (ADF) para fazer imagens por STEM e detectores para EDS, utilizado para caracterizar as amostras. 62
- Figura 4.5. Representação esquemática da excitação de um átomo com a consequente emissão de um fotoelétron do orbital K. 64
- Figura 5.1. Espectro Raman de nanotubos de carbono de paredes múltipla 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^{-1} . Neste se podem observar as bandas D, G e G' nos valores de 1367, 1586 e 2729 cm^{-1} , respectivamente. 70
- 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 ressonante) estão indicadas com linhas solidas (linhas tracejadas) (adaptado de [88]). 71
- 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 naotubos puros e dopados com fósforo (resolução espectral de 3 cm^{-1}). b) Comparação entre as bandas D e G das amostras puras e dopadas com diferentes concentrações de fósforo (resolução espectral de 1 cm^{-1}). 73
- Figura 5.4. Comparação das bandas G' dos espectros Raman de todas as amostras obtidas utilizando a mesma energia de

excitação (2,62 eV) e resolução espectral de 1 cm^{-1} , mas com diferentes potências. a) utilizando uma potência de 0,14 mW. b) Utilizando uma potência de 0.18 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.	74
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 trifenilfosfina (resolução espectral 1 cm^{-1}). a) banda G e b) banda G'.	76
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 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (resolução espectral 1 cm^{-1}).	77
Figura 5.7. Imagens por MEV dos MWCNTs não dopados a diferentes magnificações. Estes são de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e apresentam uma alta qualidade estrutural, praticamente não apresentam carbono amorfo.	78
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 $10\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento e crescem formando corrugações na sua estrutura.	79
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 mantém o padrão de ser tubos mais curtos que os sem dopar e que crescem formando corrugações na sua estrutura.	80
Figura 5.10. Imagens por transmissão varredura (STEM) em campo escuro 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.	81
Figura 5.11. Imagem e análise por EDS dos nanotubos dopados	

ao 0.30 % em peso de trifenilfosfina. A imagem e o espectro foram obtidos a 20 kV e a uma distancia de trabalho de 15 mm. 82

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. 83

Figura 5.13. Difratogramas 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° . 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. 84

Figura 5.14. Imagens por TEM mostrando a morfologia geral dos nanotubos não dopados e dopados ao 0,25 % em peso de Ph_3P . 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. 86

Figura 5.15. Imagens por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) dos nanotubos dopados ao 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). 87

Figura 5.16. Imagens por TEM e HRTEM de nanopartículas localizadas em diferentes posições nos nanotubos de carbono. a), b) Entre as paredes grafíticas dos nanotubos. c) Nas paredes exteriores dos nanotubos. 88

Figura 5.17. Mapeamento por *line scans* no modo STEM do TEM dos nanotubos dopados com fósforo ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina. Aqui através dos perfis pode-se ver que o fósforo encontra-se localizado fundamentalmente no ferro. 89

Figura 5.18. Mapeamento por *line scans* no modo STEM do TEM dos nanotubos dopados com fósforo ao 0,25 % em peso de trifenilfosfina. Aqui utilizando a metade dos pontos por varredura

e em outra região da amostra. O perfil do fósforo mostra novamente que este encontra-se localizado fundamentalmente nas partículas de ferro.	90
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.	91
Figura 5.20. Espectro de XPS do P 2p dos nanotubos dopados ao 0,3 % em peso de trifenilfosfina 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.	93
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 a ligação C-P e outro a ligação C-Fe.	95
Figura 5.22. Espectro de XPS do C1s dos nanotubos dopados ao 0,3 e 0,65 % em peso de trifenilfosfina.	96
Figura 5.23. Espectro de XPS do Fe 2p dos nanotubos dopados ao 0,3 % em peso de trifenilfosfina.	97
Figura 5.24. Análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono de paredes múltipla 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.	99
Figura 5.25. Análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono de paredes múltipla em ambiente de N ₂ . (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.	100

Lista de tabelas

Tabela 3.1. Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono. O valor ótimo encontrado aparece sombreado.	45
Tabela 3.2. Condições experimentais de crescimento dos nanotubos de carbono dopados com fósforo.	47
Tabela 4.1. Parâmetros em condições de operação normal dos microscópios eletrônicos utilizados neste trabalho.	63
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.	75
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.	92