

CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO TRATADOS PELAS TÉCNICAS DE FUNCIONALIZAÇÃO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Pablo Ribeiro A.de Oliveira¹, Sandra Cristina Ramos²

1. Estudante de IC do curso de Licenciatura em Física da UESB-Campus Vit.da Conquista
2. Professora Doutora e pesquisadora da UESB- Campus Vit.da Conquista / Orientadora

Resumo:

A espectroscopia Raman consiste numa técnica que se baseia no espalhamento inelástico da luz (Espalhamento Raman) isto é, quando há uma diferença de energia entre as radiações incidida e espalhada, podendo ser caracterizada em Stokes, caso a energia de espalhamento seja inferior a de incidência, ou anti-Stokes, caso seja maior.

Tal técnica permite a caracterização de diferentes estruturas de materiais carbonosos, sendo possível conhecer o tipo de ligação entre os carbonos que compõem a estrutura, a frequência de vibração da rede cristalina, grau de desordem da referida rede, além de concluir sobre o possível aumento da cristalinidade do sistema em estudo.

No presente trabalho foram tomadas seis diferentes estruturas de Nanotubos de Carbono (NTC) verticalmente alinhados, donde objetivou-se mediante um prévio conhecimento teórico sobre as nuances do espalhamento Raman, a separação dos picos energéticos dos NTCs mediante o processo de deconvolução, e a caracterização das estruturas mediante fitagem de suas bandas D e G, de primeira ordem, e G' de segunda ordem, inferindo sobre as larguras e intensidades de tais bandas, e a caracterização do nível de impureza das estruturas, mediante a razão $\frac{ID}{IG}$. Utilizou-se o software OriginLab – 8, e foi possível verificar alterações nas bandas D e G, assim como na intensidade entre tais bandas, fatos explicados pela quebra da simetria hexagonal ordenada na parede do tubo.

Palavras-chave: Caracterização; Deconvolução; Fitagem.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UESB

Introdução:

Devido aos diferentes tipos de hibridização, há possibilidades distintas para o arranjo molecular do carbono, fazendo tal elemento ser então caracterizado como alotrópico. O grafite e o diamante são formas alotrópicas naturais. A primeira, relacionada à hibridização sp^2 e a segunda à hibridização sp^3

Sinteticamente é possível produzir novas formas alotrópicas, como o Fulereo, que consiste em uma longa cadeia de carbono fechada, tendo como representante o C-60, e os Nanotubos de carbono, elemento de estudo no presente trabalho.

Nanotubos de carbono consistem em um arranjo hexagonal de carbono em formato de tubo, podendo ser de paredes simples, ou paredes múltiplas, ambas fechadas em seus extremos -possivelmente por fulerenos- cristais e não espécies moleculares, e tendo como principal distinção, o fato dos NTCs de paredes múltiplas serem constituído por duas ou mais camadas cilíndricas coaxiais. A direção de enrolamento é dado pelo vetor quiral \vec{c}_h , que é especificado por uma par de números inteiros n e m :

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

Onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno. A forma com que são enrolados influencia suas características eletrônicas, podendo ir desde um bom condutor elétrico a um semicondutor.

Analisar as referidas estruturas mediante espectroscopia Raman, consiste em fazer uma análise gráfica de seus picos energéticos, em especial os picos D e G de primeira ordem, e G', de segunda ordem, relacionado a criação ou aniquilação de dois fônons durante o processo Raman ressonante. Cada um desses picos possui um valor específico trazido pela literatura, de sorte que uma boa interpretação do gráfico gerado, permite atribuições para as respectivas bandas em cada um dos espectros. O pico D está relacionado com a desordem da rede, enquanto a G relaciona-se ao grau de pureza, e recebe esse nome por estar relacionado a estruturas grafíticas. Não a toa, a razão entre essas duas bandas, permite inferir acerca do nível de impureza da amostra.

Como a energia é quantizada e proporcional a frequência de vibração, a diferença de energia entre a radiação que incide no material em análise e a radiação espalhada permitirá concluir acerca da frequência de vibração da rede cristalina. Uma vez que sabe-se a frequência com que uma rede vibra, pode-se tomar aplicações envolvendo as referidas estruturas, uma vez que é possível saber o tipo de ligação presente nas cadeias de carbono que constituem os NTCs.

O presente trabalho consistiu em um estudo teórico de estruturas carbonosas analisadas mediante espectroscopia Raman, na análise de seis NTCs, sendo uma não tratada, outra tratada por plasma de oxigênio e

as demais tratadas por laser de CO_2 . Fazendo a deconvolução de cada espectro, e a fitagem de primeira e segunda ordem, para então caracterizar as bandas D, G e G' pôde-se então inferir sobre a influência do tratamento sobre a cristalinidade e impureza das amostras sintetizadas.

Metodologia:

Buscou-se primeiramente a compreensão teórica sobre o espalhamento Raman, e conhecimentos da física do estado sólido, como os modos vibracionais acústicos e ópticos de uma rede excitada. Para compreender o efeito, foi imprescindível a observação de que a energia envolvida no processo de excitação de uma rede cristalina é conservada, pois a diferença de energia existente entre a energia de incidência e de espalhamento, corresponde a criação ou aniquilação de um ou mais fônons, isto é, o quantum de vibração da rede cristalina. Em outras palavras, corresponderá a frequência com que a rede passará a vibrar depois da excitação, num efeito conhecido com Raman ressonante. Arquivos online, monografias disponíveis e livros de Física do Estado Sólido (em especial o que consta nas referências do presente trabalho) foram ferramentas imprescindíveis para o domínio do conteúdo. Dúvidas restantes, ou comentários adicionais, foram sanadas mediante reuniões ordinárias com a orientadora no campus onde se desenvolveu a pesquisa.

Tendo-se cumprido a primeira etapa, avançou-se para à análise dos Nanotubos de carbono sintetizados durante o doutoramento da orientadora do trabalho no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- INPE. As estruturas foram sintetizados pelo método de deposição química via fase vapor (CVD), que consiste na criação de NTCs mediante decomposição térmica de composições voláteis. Para tanto, utilizou-se um reator tubular, que pertence ao referido instituto. Quatro das amostras foram então tratadas utilizando um laser de CO_2 , de diferentes intensidades :15,25,35 e 50 Kw/cm^2 respectivamente. Uma das amostras não fora tratada, e para a outra utilizou-se O_2 .

Não existiam, até o presente trabalho, análise para as amostras sintetizadas, e com isso não havia conclusão sobre a influência ou não da técnica de funcionalização empregada no aumento da pureza e cristalinidade da estrutura carbonosa. Para ser possível caracteriza-las fora necessário a utilização do software OriginLab 8 , a fim de fazer a deconvolução das amostras, isto é, a separação de seus picos energéticos de primeira e segunda ordem. Os dados sobre intensidades das bandas, largura e meia altura, foram obtidos mediante a respectiva fitagem de cada amostra, uma vez feita a deconvolução, utilizando o software citado.

Resultados e Discussão:

Com as estruturas produzidas e tratadas, obtiveram-se resultados espectrais, sendo necessário para a caracterização, a separação de cada pico presente no espectro. A deconvolução das amostras mede a intensidade (em unidade aleatória) em função do deslocamento Raman, que é medido em cm^{-1} devido ao fato da energia quantizada de uma rede ser proporcional ao inverso do comprimento de onda. O gráfico a seguir, mostra o resultado obtido através do OriginLab 8:

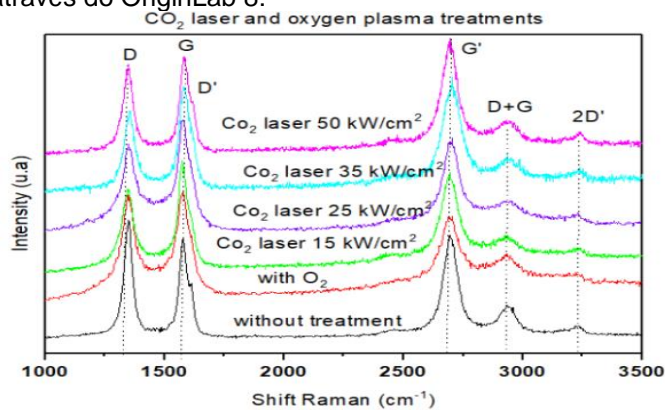


Figura 1- Deconvolução dos NTCs em estudo

As estruturas presentes na figura 1 podem ser distinguidas mediante a tabela a seguir, que serve como legenda para a compreensão do tratamento aplicado e do NTC analisado:

NTC	Tratamento	Intensidade do laser – Kw/cm^2
04L	Laser	50
10	O_2	--
11	--	--
18A	Laser	35
32B	Laser	25
42IIB	Laser	15

Figura 2-Legenda: NTC e forma de tratamento

Para caracterizar as estruturas e os efeitos do tratamento realizado, foi necessário realizar as fitagens de cada estrutura carbonosa, de primeira e segunda ordem. O significado da fitagem feita através do OriginLab 8 é mostrado na imagem a seguir:

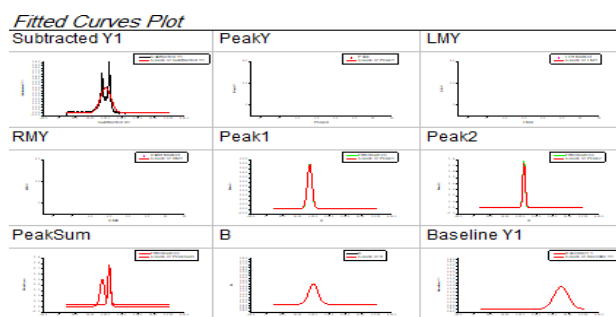


Figura 3- Picos de cada estrutura fitados

A técnica de funcionalização empregada acarretou num aumento da largura das bandas D e G de primeira ordem e G' de segunda, tomando como parâmetro de comparação a estrutura que não sofreu o tratamento. Não é uma verdade absoluta que o aumento da intensidade do laser acarreta num alargamento das referidas bandas, pois apesar dessa observação ser verídica para a banda D do NTC que sofreu tratamento com um laser mais intenso, o mesmo já não se aplica para a banda de segunda ordem em análise. A tabela a seguir mostra a largura para cada banda em análise dos nanotubos:

NTC	Largura Banda D	Largura Banda G	Largura Banda G'
04L	147,90	77,04	68,53
10	53,30	64,38	77,59
11	39,27	46,85	63,38
18A	45,88	58,66	74,06
32B	51,59	49,35	66,08
42IIB	45,20	52,22	45,20

Figura 4-Largura das bandas D, G e G'

Para as intensidades de cada banda, verificou-se que mesmo tornando a tratamento mais intenso, isto é, com uma energia menor do laser, não houve uma alteração significativa no pico G, relativo a repetibilidade da rede. Tal fato implicou numa dependência elevada da desordem do sistema, afinal, a diferença entre os níveis de impureza de cada estrutura, eram diferenciados majoritariamente pela intensidade do pico D, relacionado a desorganização da estrutura cristalina. Prova disso é o valor encontrado para a banda G' do NTC tratado a laser de 15kW/cm², que apresenta uma insignificante mudança em relação a estrutura não tratada, ou seja, não se obteve o aumento da cristalinidade apesar de ter-se aumentado a intensidade do tratamento. Para estruturas cujo tratamento não fôra tão intenso, mostrou-se uma diminuição da razão ID/IG em relação à amostra não tratada, o que se justifica pela remoção do carbono amorfo nas estruturas, acarretando numa diminuição da impureza e no aumento da cristalinidade. A tabela a seguir, mostra os resultados obtidos:

NTC	Intensidade D	Intensidade G	Intensidade G'	Razão ID/IG
04L	0,49	0,77	0,55	0,64
10	0,32	0,33	0,43	0,97
11	0,84	0,66	0,70	1,27
18^a	0,27	0,41	0,66	0,66
32B	0,51	0,65	0,54	0,78
42IIB	0,59	0,66	0,71	0,89

Figura 5-Intensidade das bandas D, G e G' e grau de pureza das estruturas

Conclusões:

As alterações na banda D, associada à desordem e relativo ao tipo sp^3 de hibridização e que tem o pico característico da ordem de 1350cm^{-1} foram maiores para tratamentos menos intensos, e acompanhado pelo aumento da cristalinidade da estrutura, caracterizado pela banda G'. Esse aumento representa maior nível de repetitividade da estrutura cristalina, o que é notado pela alteração da intensidade da banda G, associado a estruturas grafíticas, e relacionado a hibridização sp^2 , com pico característico na ordem de 1580cm^{-1} .

Tais fatos se justificam pela quebra da simetria hexagonal ordenada da parede de tubo, que acontece mediante a remoção do carbono amorfo, tomando as estruturas em camadas mais internas, nas quais são menos desordenadas, explicando assim a alteração nas razão ID/IG. Os resultados se mostraram satisfatórios, do ponto de vista dos picos energéticos, que coincidiram com os dados encontrados na literatura, e no ponto de vista da técnica de funcionalização, onde foi possível avaliar tal técnica como positiva para purificação de nanotubos de carbono, desde que tratados não tão intensamente, fazendo com que com as estruturas, tendendo a características mais puras, tenha maior aplicabilidade no que diz respeito ao uso das mesmas em materiais hidrofóbicos, e como semi-condutores.

Referências bibliográficas

DANTAS JUNIOR, Paulo. **Confinamento de Fónos ópticos em estruturas piezoelétricas periódicas e quasiperiódicas**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/16552/1/PauloDSJ.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2016.

HÖFELMANN, Kelane Chaves Gomes. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**. 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Udesc, Joivile, 2013. Disponível em: <http://www.cct.udesc.br/arquivos/id_submenu/789/dissertacao_kelaine.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2016.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 578 p. Tradução de : Ronaldo Sérgio de Biasi.

ANDO, Rômulo Augusto. **Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados**. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Usp, São Paulo, 2005

RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Claudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 34, p.1-9, 7 dez. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbef/v34n4/a09v34n4.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2016

SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K.. Raman Spectrum of Diamond. **Physical Review B**, Usa, v. 1, p.1-12, 15 fev. 1970

RIBEIRO, Lays Dias. **APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADOS EM MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO ENTRE ÁGUA E ÓLEO**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Inpê, São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E9NUHP>>. Acesso em: 03 mar. 2017