

# 5

## Testando Nanotubos de Carbono : Sensores de Gás

Nos últimos anos a investigação da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono têm atraído crescente interesse, e recentemente a síntese de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio<sup>12</sup> têm sido amplamente reportada[1, 2, 6]. Analogamente aos compostos semicondutores a dopagem de nanotubos com espécies adjacentes na tabela periódica pode conduzir a profundas modificações na estrutura eletrônica e propriedades de transporte de nanotubos de carbono semicondutores e/ou metálicos.[42, 43].

Entre as primeiras aplicações sugeridas para nanotubos de carbono estaria a consideração de desenvolvimento de sensores de elementos químicos e/ou pequenas moléculas como amônia, água ou até oxigênio molecular. Essa proposta não era exatamente novidade, e o papel dos orbitais de fronteira na reatividade de compostos era mais do que conhecida [44]. Quanto aos nanotubos sabemos que ao se enrolar folhas de grafeno em SWNT os orbitais  $\pi$  da superfície modificam sua reatividade por distorção 5.1(a). Sabe-se

---

<sup>12</sup>ou boro!

também que a substituição de átomos de carbono na parede do tubo por átomos como por exemplo o nitrogênio ou boro torna o sítio mais reativo e modifica consideravelmente a estrutura de rede fig5.1(b).

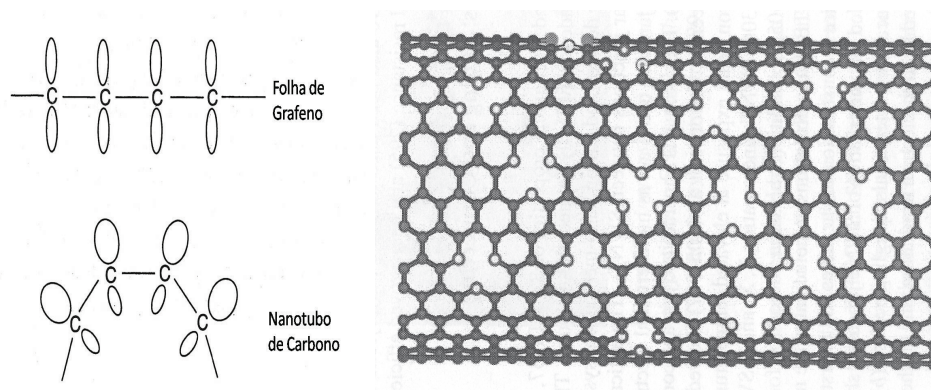


Figura 5.1: (a){ref.[14]}Essa figura ilustra a expulsão dos lobos  $\pi$  para o exterior do nanotubo devido a curvatura da folha de grapheno. (b){ref.[4]}Ilustração da modificação da estrutura cristalina pela incorporação de átomos de nitrogênio na forma piridínica e altamente coordenada (esferas vazadas). Esse modelo leva em conta as energias de ligação encontradas experimentalmente por análise XPS e EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).

As reatividades podem se tornar singulares. As cavidades internas seriam capazes a princípio de armazenar elementos químicos em fase gasosa, enquanto na superfície externa de SWCNT a distensão dos orbitais  $\pi$  poderia sugerir uma seletividade de adsorção para diferentes espécies químicas. Em MWCNT o crescimento do número de camadas deve conduzir em situação limite a uma superfície semelhante a de planos de grafite, e espera-se que nessas condições as propriedades superficiais de ambos materiais devam apresentar propriedades eletrônicas de reatividade semelhantes.

Em etapa apenas incipiente decidiu-se realizar testes com nanotubos MW

de carbono dopados com nitrogênio como sensores de gás. A idéia têm origem no documento de Villalpando-Páez de 2004 [45] mas o desenho dos sensores foram concebidos de forma ligeiramente diferente.

A tabela 5.1 apresenta os dados das amostras usadas.

Tabela 5.1: As amostras

amostra	fonte de carbono e nitrogênio	Ferroceno (% em massa)	Temperatura do forno
A1	propionitrila	1%	900°C
A3	benzilamina	5%	900°C
A5 / A6	acetoneitrila	1%	900°C

A seguir a caracterização dos materiais obtidos. Nas figuras 5.2 e 5.3 os espectros Raman para as amostras A1 e A3 respectivamente. As intensidades relativas para os picos G de segunda ordem foram obtidas com um número maior de contagens e não devem ser diretamente comparadas com os picos D e G nos gráficos à esquerda das figuras 5.2 e 5.3. Na figura 5.4 pode-se observar imagem de microscopia de varredura para as amostras A5 e A6.

## 5.1 Montagem

Dois arranjos para medidas foram concebidos. No primeiro, com o intuito de se avaliar a reatividade quanto à exposição à vapores de gases, um balão parcialmente preenchido com o líquido tinha uma tampa que permitiria a retirada do sensor do ambiente em oportunidades desejadas e nesse caso o sensor era então exposto à atmosfera. Um segundo arranjo consistia de uma câmara onde era possível fazer vácuo primário em seu compartimento

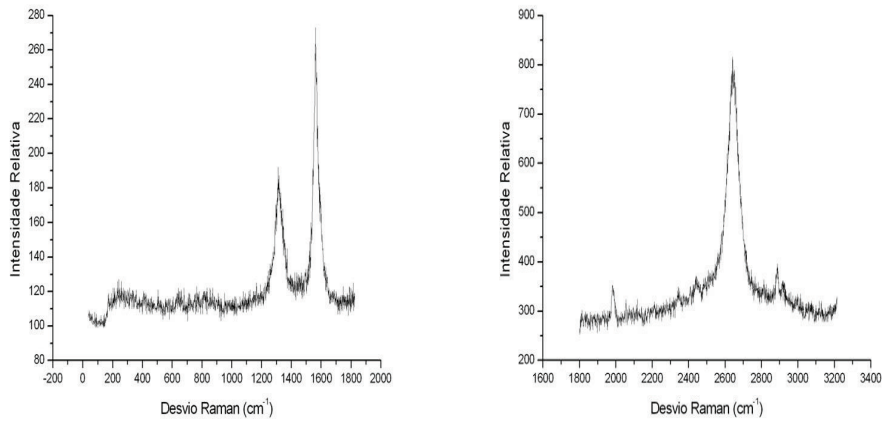


Figura 5.2: A figura mostra o espectro Raman para a amostra A1 (propionitrila / 900°C).

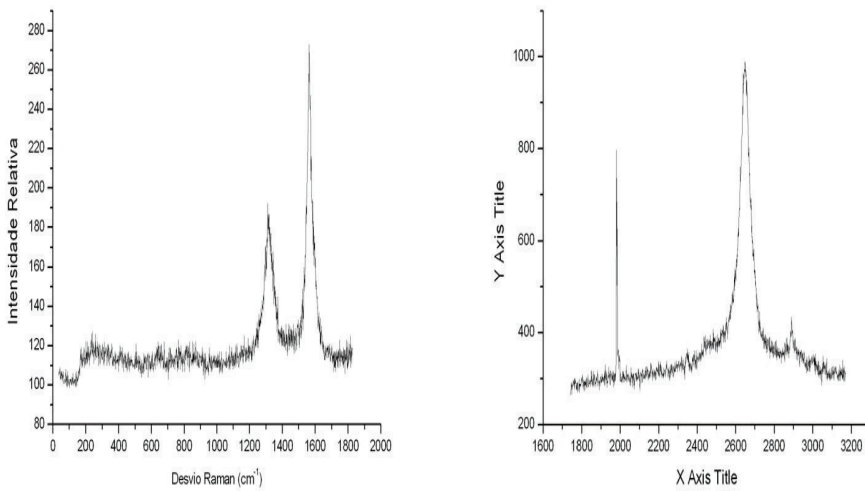


Figura 5.3: A figura mostra o espectro Raman para a amostra A3 (benzilamina / 900°C).

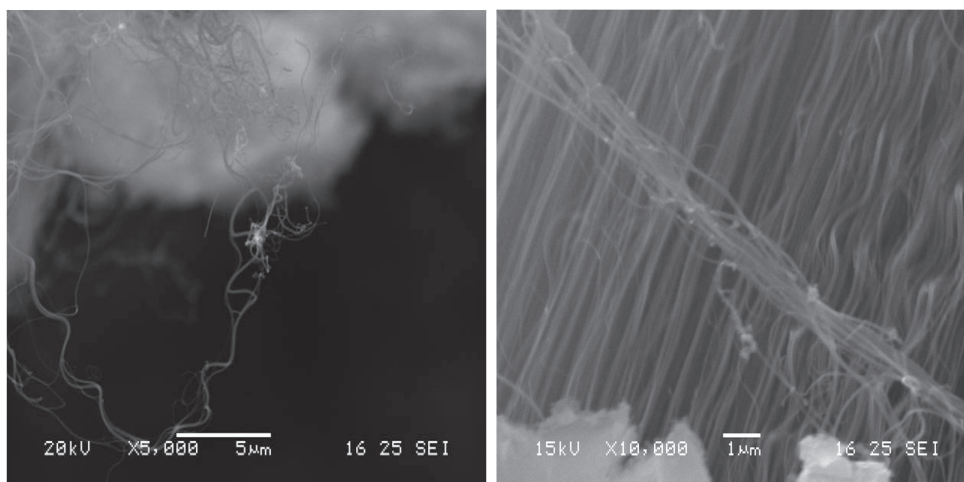


Figura 5.4: À esquerda, imagem de microscopia de varredura para nanotubos de carbono da amostra A6 sobre as grades de ouro dos sensores tipo 2. À direita imagem MEV para os nanotubos formados por acetonitrila da amostra A5.

interno e que tinha entradas de acesso para os diferentes gases a se testar. Uma bomba mecânica é ligada à saída da câmara e permite medições na faixa de  $p_{atm}$  até  $10^{-3} torr$ .

A eletrônica para aquisição de dados consiste em um multímetro Fluke modelo 8846A conectado a um computador para o armazenamento de dados.

Os sensores foram construídos de duas maneiras distintas. Os sensores tipo 1 consistiam de uma cavidade cilíndrica de 4 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade esculpidas em teflon. Contra a parede, em direções opostas, dois contatos metálicos são responsáveis por medir a variação da resistência apresentada pelo material depositado na cavidade quando exposto à diferentes condições de ambiente. Os sensores tipo 2 foram baseados na idéia de Grimes et. al. que pode ser observada na ref [46]. Consiste em se depositar duas malhas de ouro interconexas em superfície de silício<sup>13</sup> e por cima depo-

<sup>13</sup>Existe uma dificuldade conhecida ao se depositar um filme fino de ouro sobre silício

sitar o material sonicado de modo a produzir contato entre as malhas. Esse dispositivos são mostrados na figura 5.5.

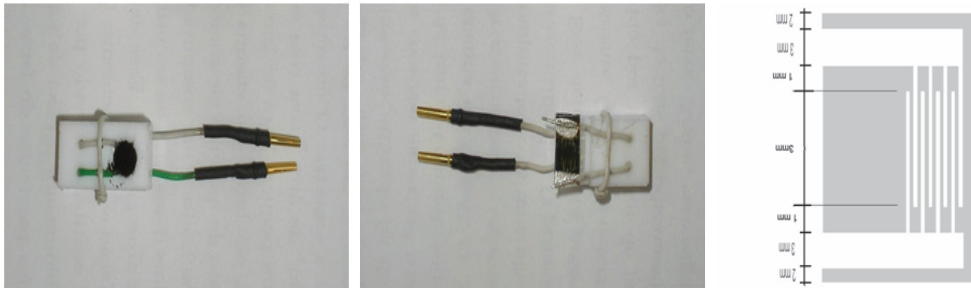


Figura 5.5: À esquerda o dispositivo tipo 1. Ao centro dispositivo tipo 2 e à direita uma ilustração das características de suas malhas

## 5.2 Testes

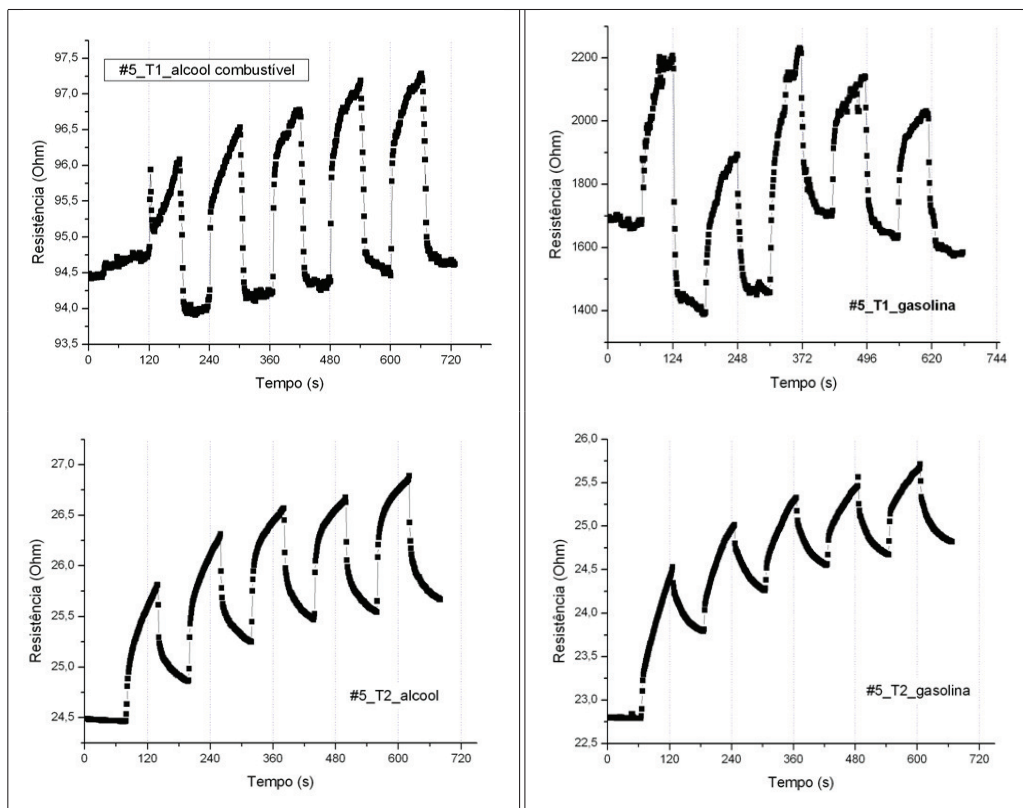
### 5.2.1 Sensores de Vapor ( $T^{amb}$ , $P_{atm}$ )

O processo de aquisição de dados consiste em se confinar o sensor ao ambiente com o vapor do hidrocarboneto por um intervalo de tempo determinado, em nosso caso 60 segundos em imersão seguido por 60 segundos de exposição à atmosfera ambiente.

Na figura 5.6 podemos ver a resposta do sensor tipo 1 para o álcool e gasolina e uma comparação com o sensor tipo 2 também para a gasolina. Observe que as respostas nesse caso quanto a gasolina são semelhantes para os dois tipos de sensores.

Medidas semelhantes foram realizadas com a amostra A5 e os resultados são apresentados na tabela 5.2. São feitas duas observações importantes. A primeira é que a forma das curvas de resposta tanto para os sensores tipo 1 por dificuldades de adesão. Uma camada de titânio é usada para evitar o descolamento.

Tabela 5.2: Amostra A5 - À esquerda as respostas dos sensores#5 para o álcool (tipo 1 acima e tipo 2 abaixo) e a direita para a gasolina. Chama a atenção o forte efeito de memória observado para o dispositivo tipo 2.



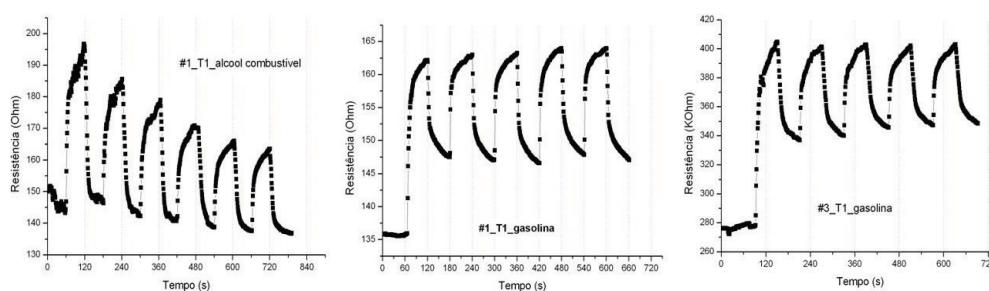


Figura 5.6: Aqui as figuras à esquerda e ao centro mostram as respostas dos sensores tipo 1 para a amostra A1 tanto para o álcool combustível como para a gasolina. À direita a resposta do sensor tipo 1 para a amostra A3 e gasolina.

quanto tipo 2 são semelhantes mesmo para gases diferentes tornando inviável a idéia de se usar a forma da curva para a identificação do vapor medido. A segunda, essa sim um pouco mais interessante mostra o comportamento de saturação com a exposição sem no entanto apresentar desativação do dispositivo tipo 2. Na figura 5.7 mostra-se o comportamento típico de saturação para os dispositivos do tipo 1.

Em seguida mostra-se o comportamento para os sensores tipo 1, quando uma parte da amostra é sonicada em acetona antes de ser colocada na cavidade. Apesar da diferença na resistência de base observa-se que o comportamento de reação permanece semelhante (fig. 5.8).

Como informação adicional o funcionamento do dispositivo tipo 1 (amostra A5) para a adsorção de vapor de acetona (fig. 5.9). Observa-se que ao contrário dos outros vapores, a exposição do sensor causa redução do valor da resistência. Esse comportamento é oposto aos anteriores e pode ter origem na natureza da ligação química, quando a espécie adsorvida fornece um elétron ao nanotubo de carbono reduzindo assim sua resistência.



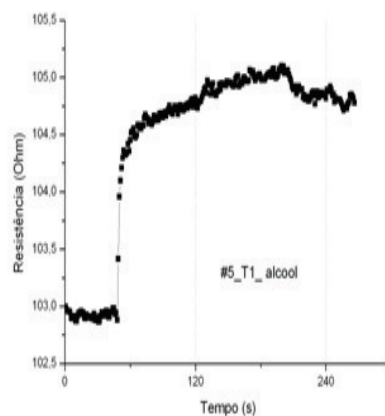


Figura 5.7: A figura acima mostra o comportamento de saturação para os sensores do tipo 1.

### 5.2.2 Sensores de Gases ( $T^{amb}$ , $P_{reduzida}$ )

Nessa última parte mostra-se os resultados para a sensibilidade em pressões reduzidas. Nessas medidas foi usado uma câmara de vácuo com um registro capaz de controlar a pressão no interior. Em princípio em cada pressão um fluxo de nitrogênio é admitido inicialmente. Em seguida quando a amônia era introduzida, uma bomba mecânica usada com uma válvula é ajustada para manter a pressão constante na câmara. Nesse procedimento, para manter a pressão estável na câmara, quando o fluxo de amônia era interrompido um fluxo equivalente de nitrogênio era admitido. Nesse experimento o sensor era exposto ao gás durante dois minutos nos instantes 120, 360, 480 segundos. Pode-se perceber que para pressões superiores à  $10^0$  torr. o sensor exibe uma resposta apropriada. Quando a pressão é inferior à  $10^{-1}$  o sensor ainda é capaz de reagir imediatamente à exposição ao gás. Porém a forma do sinal começa a apresentar flutuações que podem ser indesejadas do ponto de vista prático. O sensor tipo 2 não apresentou resposta em experimento análogo.

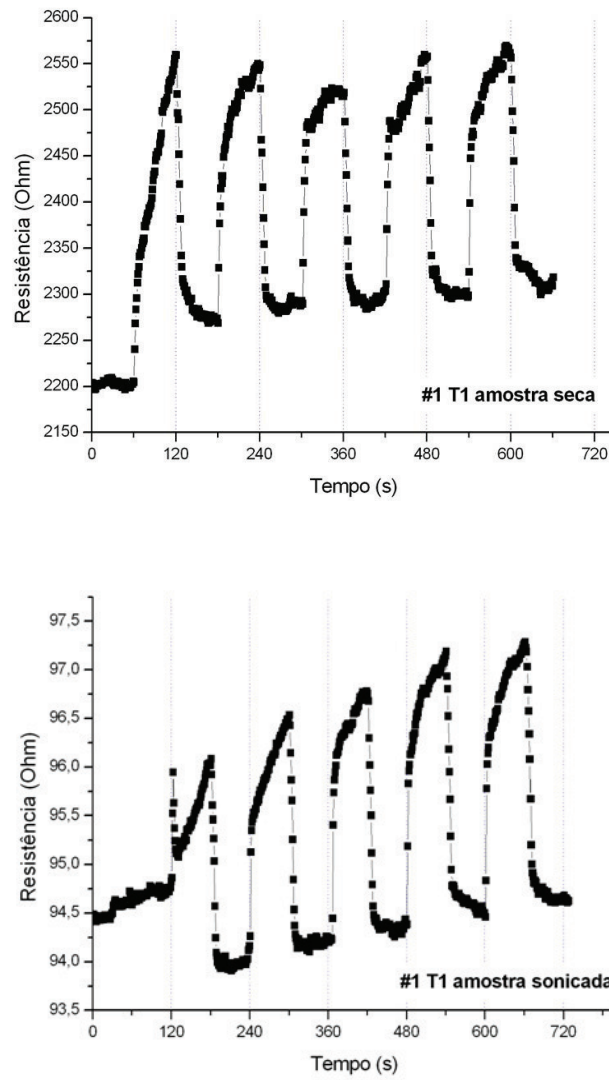


Figura 5.8: A amostra A1 no sensor tipo 1 antes e depois de sonicada em acetona e expostas ao vapor de etanol.

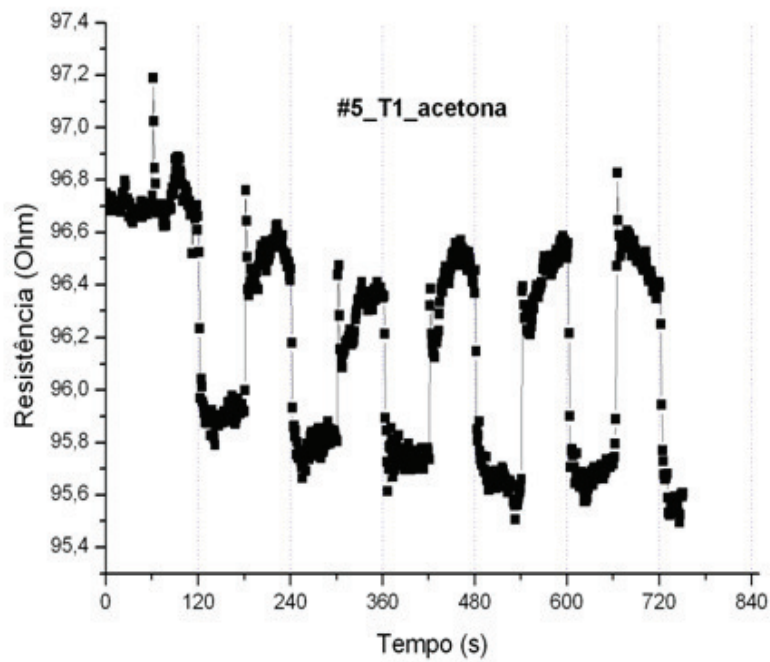


Figura 5.9: A resposta para a acetona nos sensores tipo 1 e amostra A5. A redução no valor da resistência quando ocorre a exposição pode ser explicada com a transferência de um elétron para o tubo aumentando desse modo sua condutividade.

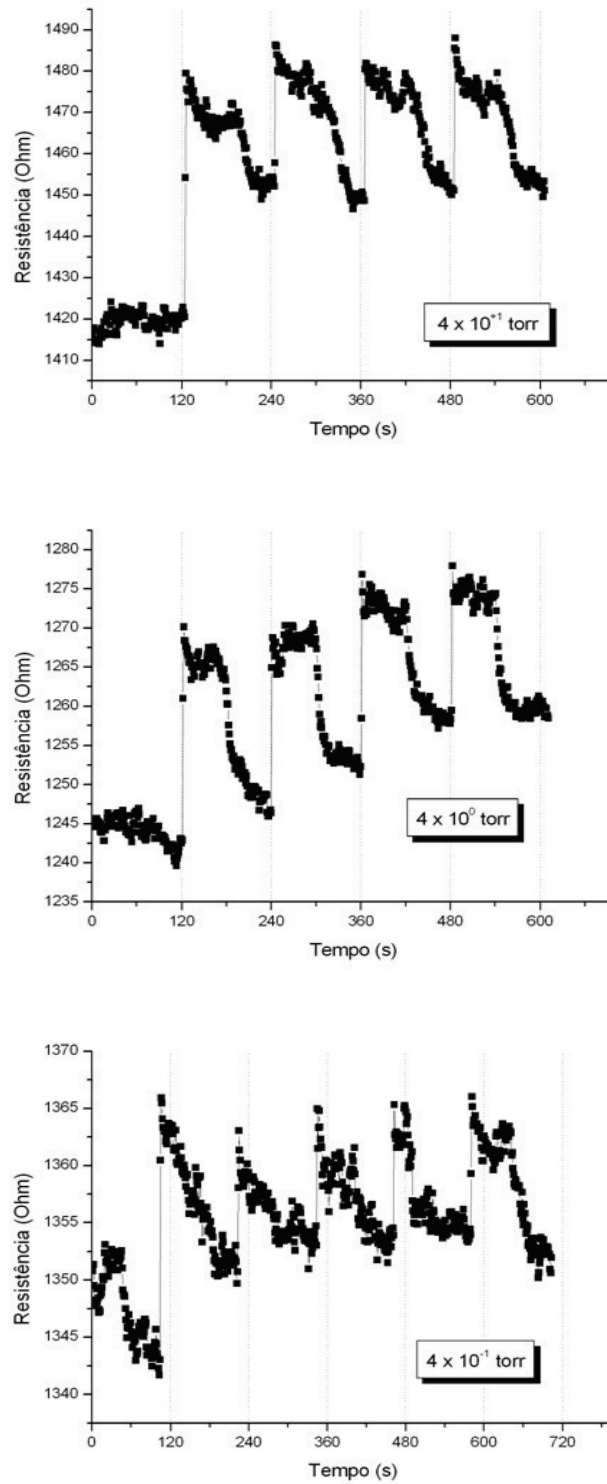


Figura 5.10: Aqui os dados obtidos para a exposição do sensor à amônia em três faixas de pressão distintas:  $10^1$  acima,  $10^0$  ao centro e  $10^{-1}$ .

Pode-se por último dizer que outros gases, como por exemplo, o dióxido de carbono  $CO_2$  , e o  $H_2$  foram testados de forma análoga sem sucesso.