Estudo de nanotubos de Carbono Decorados Com Prata em Diferentes Atmosferas Para Utilização em Sensores de Gás

Aluno: Fernando Henrique do Rêgo Monteiro
Orientador: Fernando Lázaro

Introdução

Nanotubos de carbono são fortes candidatos para diversas aplicações, tais como emissores por efeito de campo, suporte de catalisadores em células combustíveis e sensores. No caso do uso como sensor de gás, as propriedades elétricas do nanotubo podem sofrer modificações na presença de diferentes ambientes químicos e essas alterações podem ser amplificadas com a sua decoração com partículas metálicas.

Objetivo

Decorar nanotubos com prata e coletar dados sobre o comportamento dos nanotubos em diferentes ambientes químicos a fim de utilizá-los em sensores de gás.

Procedimentos experimentais

Diluição

Para decorar, foram utilizados nanotubos produzidos anteriormente [1]. Para isso, é preciso diluir esses nanotubos.

Essa diluição foi feita diluindo-se os nanotubos em dodecil sulfato de sódio (SDS), a 1% em massa. Essa solução foi posta por três vezes no ultrasom por 15min e em um agitador magnético por 30min.

Decoração com nanopartículas de prata

São vários os passos para decorar os nanotubos. O primeiro é a formação do reagente de Tollens:

-Preparou-se uma solução a 1% em massa de nitrato de prata em água destilada.

-Em agitação magnética, adicionar gota a gota uma solução de amônia a 5%, até que a solução inicialmente marrom fique transparente.

Formação do reagente de Tollens:

$$2AgNO_3 + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2NO_3^-$$

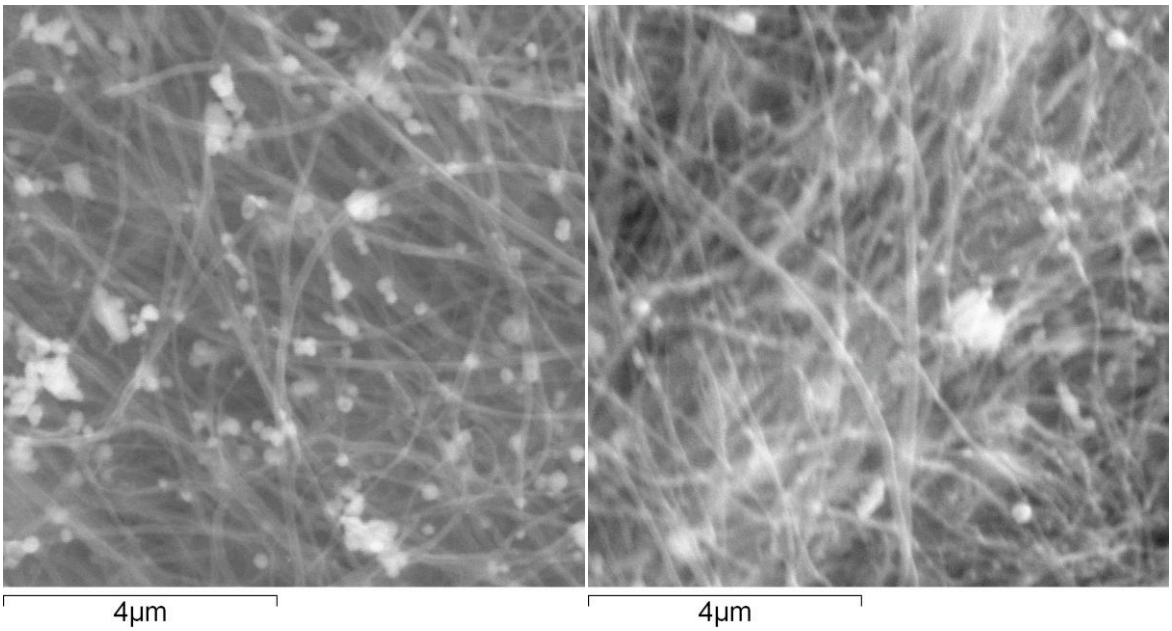
Agora, deve-se juntar esse reagente (50mL) aos nanotubos dispersos em SDS (solução de 50mL) inicialmente preparados. Deve-se manter essa nova solução a uma temperatura de 60ºC e adicionar 0,5mL de formaldeído, cuja função é a redução do cátion Ag+ do reagente de Tollens para formar prata metálica que é depositada nos nanotubos dispersos.

Redução do reagente:

$$[Ag(HN_3)_2]^+_{(aq)} + RCHO_{(aq)} \rightarrow Ag + RCOO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$$

A solução é centrifugada para separar os nanotubos da solução contendo os reagentes. Depois, ela é centrifugada novamente utilizando-se álcool etílico para recolher os nanotubos decorados com prata.

Esses nanotubos foram levados ao microscópio de varredura eletrônica do DCMM/PUC-Rio. Essas imagens estão mostradas na figura a seguir.



Preparação para fazer medidas elétricas

Os nanotubos decorados com prata foram diluídos em álcool isopropílico. Depois, essa solução foi pingada em uma grade de ouro depositada por evaporação física em um substrato de óxido de silício com uma camada de titânio na superfície. Essa grade foi posta dentro de uma câmera a vácuo, e conectada a uma ponte RLC. Essa ponte estava conectada a um computador, que controlava a coleta e armazenagem de dados. Os dados foram coletados em vácuo, e em diferentes atmosferas controladas de He, CO_2 e amônia (NH_3). O He serve como um parâmetro, pois como ele não reage quimicamente, qualquer mudança na medição mostra que os dispositivos preparados como descrito acima são sensíveis à mudanças na pressão.

Resultados experimentais

Medidas de referência

Inicialmente foi medida a resistência da grade sem os nanotubos, para saber se depois de depositados alguma mudança seria verificada. Essa resistência foi medida na ordem de 600 KΩ.

Depois foi colocada uma grade com nanotubos (sem prata) e a pressão dentro da câmara ficou sendo a pressão atmosférica (Figura 1).

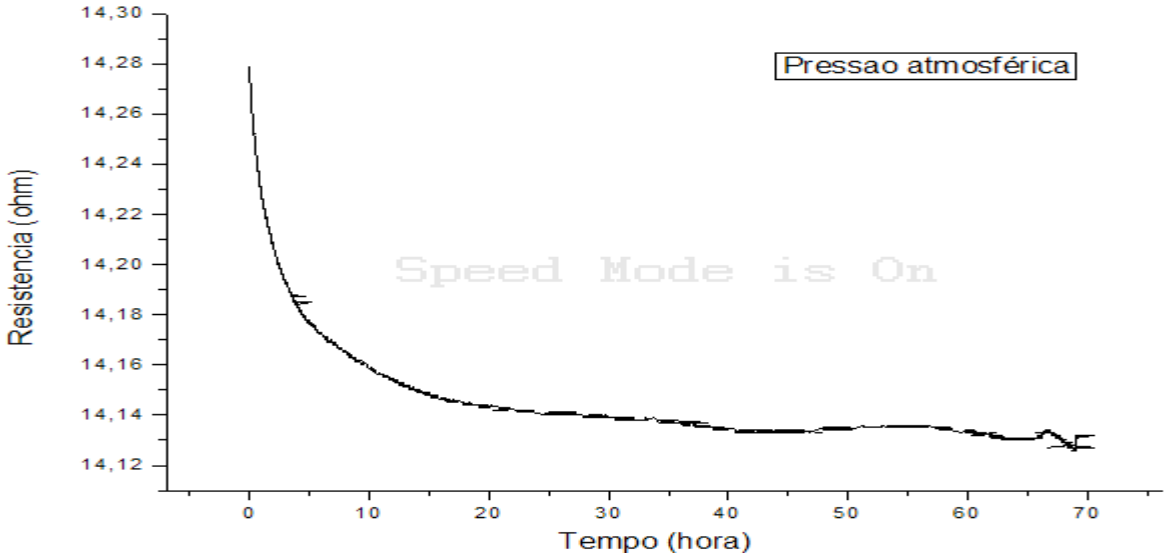


Fig1

Observa-se que a resistência fica na ordem de 14 Ω, indicando que os nanotubos fecham contato. Observa-se também, que a resistência diminui com o tempo. Esse efeito não foi bem entendido, mas aparenta ser devido ao arranjo dos nanotubos na grade. Por mais que esse gráfico mostre horas de medição, esse efeito continua sendo perceptível em medições com menores intervalos de tempo e com alteração de pressão.

Depois, reduzimos a pressão da câmara mantendo a mesma grade. O resultado está mostrado na Figura 2:

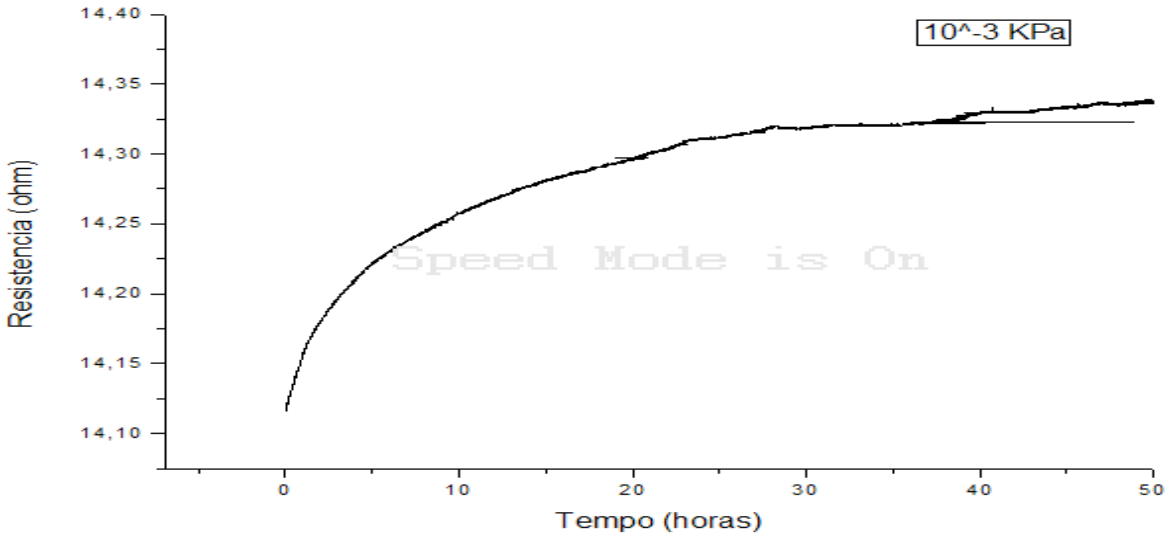


Fig2

Observa-se, que ao contrário da pressão atmosférica, a resistência começa a crescer a baixas pressões. Esse efeito ainda não foi bem entendido, mas especula-se que deve estar relacionado ao efeito observado anteriormente.

Medidas com outros gases

A fim de determinar como os dispositivos com nanotubos se comportam na presença de outros gases, foram feitas medições com outros gases e em outras pressões. Foram utilizados controladores de fluxo para medir a quantidade de gás que entra na câmara. Ainda se utilizam nanotubos sem prata nessas experiências.

Em primeiro lugar, utilizou-se um gás específico em alternância com o vácuo. Esse gás foi o CO_2. Essa experiência começou a uma pressão de $2{,}2x10^{-3}$KPa. Após 10min, deixou-se o CO_2 entrar a um fluxo de 10sccm, o que elevou a pressão para $1{,}2x10^{-2}$KPa. O fluxo continuou por mais 10min. Esse ciclo continuou sendo repetido até se chegar ao tempo de 120min. O motivo de se realizar esses ciclos é verificar se existe algum efeito de memória.

Em seguida, a mesma experiência foi realizada, agora com o ar atmosférico. Mesmo com outro gás, a pressão se manteve a mesma para o mesmo fluxo. Por último, repetiu-se a experiência utilizando-se He. Neste caso, a um fluxo de 10sccm, a pressão ficou em $7{,}0x10^{3}$KPa. O resultado pode ser visto na Figura 3. Deve-se ressaltar o fato, de que o valor inicial na resistência é diferente nos três casos, mesmo utilizando a mesma grade. Isso se deve ao fato, de que como observado na Figura 2, a resistência cresce com o tempo quando submetido a uma pressão de $2{,}2x10^{-3}$KPa. O valor de resistência ser diferente indica que a grade estava no vácuo há mais tempo em um caso do que nos outros. Isso mostra que devemos observar a diferença na resistência que os gases provocam, e não o seu valor absoluto.

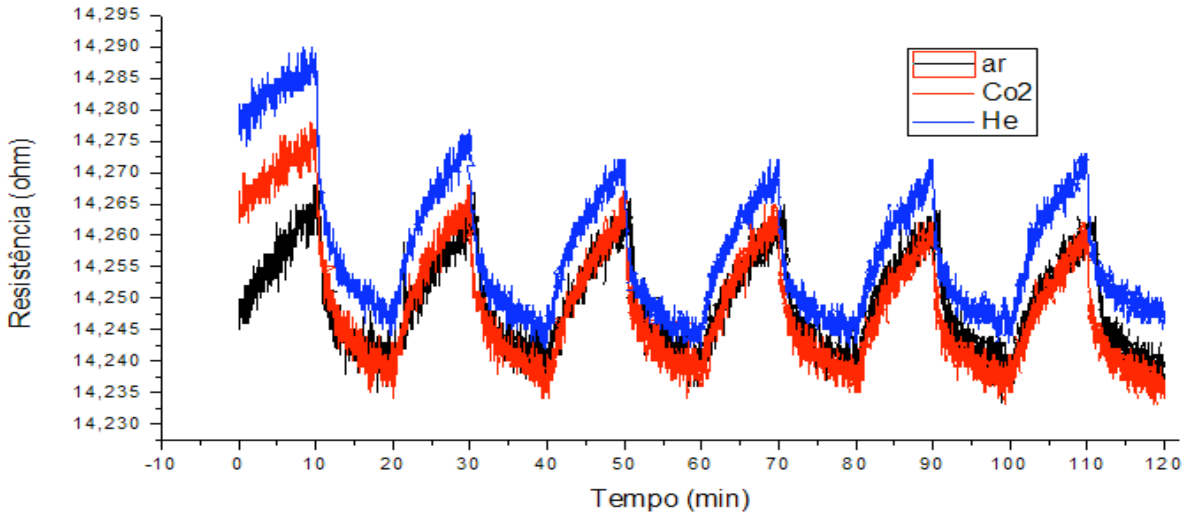


Fig 3

Esse gráfico mostra que esses nanotubos reagiram de forma bastante semelhante para esses três gases. Isso indica que essa resposta se deu principalmente por pressão, já que o He não reage quimicamente. É importante notar que a pressão se estabiliza rapidamente dentro da câmara e o fato de não observarmos degraus correspondentes as etapas envolvidas deve se dar pelo mesmo motivo de não medirmos um valor constante na Fig1 e Fig2.

Também é importante notar, que mesmo quando não há fluxo de algum gás entrando, a pressão fica no máximo uma ordem de grandeza menor que quando há fluxo de algum gás. Isso mostra novamente que a resposta provocada pelo ar atmosférico deve ter sido provocada apenas por efeitos de pressão, já que ele também deve estar presente mesmo

quando os controladores de fluxo estão marcando que nenhum gás está entrando. Isso se deve ao fato de estarmos utilizando uma bomba mecânica para fazer o vácuo.

Esses efeitos de pressão devem ocorrer, pois utilizamos uma grade onde a distância (> 100 μm) entre os contatos é muito maior que o comprimento dos nanotubos. Observa-se no microscópio que o contato não é fechado por alguns nanotubos, e sim por um aglomerado deles. Esse aglomerado deve mudar fisicamente seu formato quando há alguma mudança na pressão. E é essa mudança que deve estar provocando a mudança na resistência.

Medidas utilizando nanotubos decorados com prata

Fizemos até então medidas utilizando nanotubos sem prata. Vamos agora utilizar uma nova grade utilizando nanotubos decorados com nanopartículas de prata que foram preparados anteriormente. Além de usar os gases como o CO_2 e He, vamos também utilizar o NH_3 (amônia).

O primeiro experimento foi feito utilizando-se o gás He. É importante ressaltar o fato de que estamos utilizando uma nova grade e que por isso, a disposição dos nanotubos não é a mesma, resultando num valor diferente de resistência. Essa mudança também é devida ao fato de termos utilizado uma menor quantidade de nanotubos na grade. Fizemos essa escolha, pois quanto menor a quantidade de nanotubos fechando o contato, maior será a resistência e como consequência, maior será a mudança nela provocada pelos gases, o que ajuda na hora de detectar alguma mudança. Isso pode ser visto pelo seguinte modelo simplificado da situação: Seja R a resistência de cada nanotubo ou aglomerado deles. Seja $R`$ a resistência deles depois que o gás entrou na câmera. Sejam $N$ nanotubos ou aglomerados fechando contato. Sabemos que os contatos são fechados em paralelo. Então a diferença entre $Req - Req` = \frac{1}{N}(R - R`)$. Logo, quanto menor N, maior será a diferença medida.

O gráfico dessa medição aparece na Fig 4.

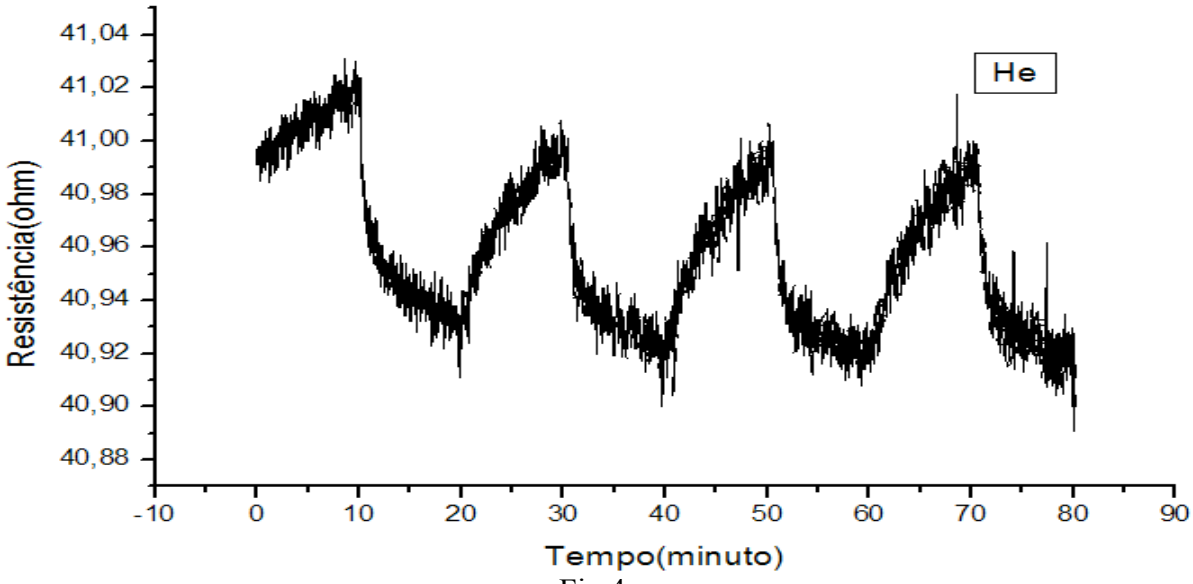


Fig 4

Como previsto, a resistência aumentou ao se utilizar uma menor quantidade de nanotubos. Além disso, a mudança na resistência normalizada desse experimento com a

prata é menor quando comparada com esse experimento sem a prata. Seja A a diferença normalizada na resistência entre um pico e um mínimo nessa experiência e B a diferença entre um pico e um mínimo na experiência anterior, temos que $B/A = 1{,}2$. Como há uma menor quantidade de nanotubos, pois estes foram mais diluídos antes de serem depositados na grade, deve haver uma menor quantidade de aglomerados. Isso leva a crer novamente que a mudança da resistência por efeito de pressão é provocada pela mudança no formato que os aglomerados sofrem quando há mudança de pressão.

O próximo experimento foi feito utilizando-se CO_2 e He. A grade utilizada e os parâmetros foram os mesmos da experiência anterior. O resultado pode ser visto na Figura 5

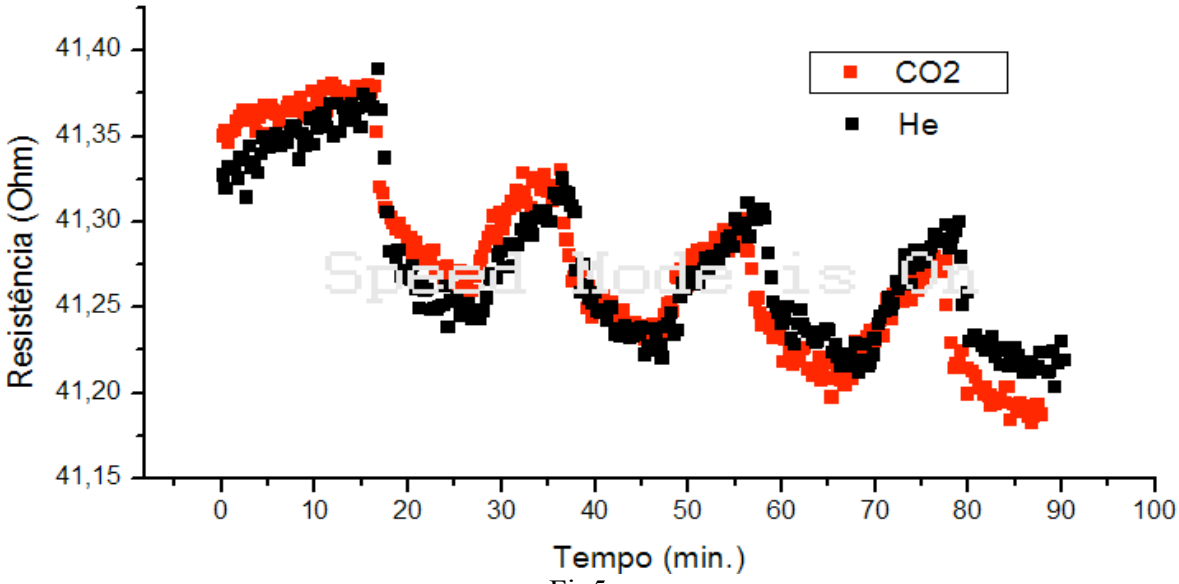


Fig5

Pode-se observar que se obteve a mesma resposta na resistência para os dois gases. Isso indica que o CO_2 deve reagir apenas por pressão, como o He.

Mudando de grade e pingando uma amostra mais diluída de nanotubos com partículas de prata sobre ela, fizemos experiências misturando gases. Fizemos duas experiências misturando He com NH_3, da seguinte forma: Na Figura 6, começamos a medida sem que o controlador de fluxo estivesse deixando algum gás entrar na câmara. Isso deixou a pressão a 0,07 Torr. E alternamos a cada 10min com He (0,15 Torr com fluxo de 14sccm), vácuo (quero dizer, 0,07Torr), NH_3 (0,15 Torr com fluxo de 12sccm), vácuo, He e NH_3. O intervalo de 10min no vácuo, ou seja, sem que o He ou NH_3 entrassem na câmara, foi dado para que houvesse o menor efeito de memória o possível, caso exista.

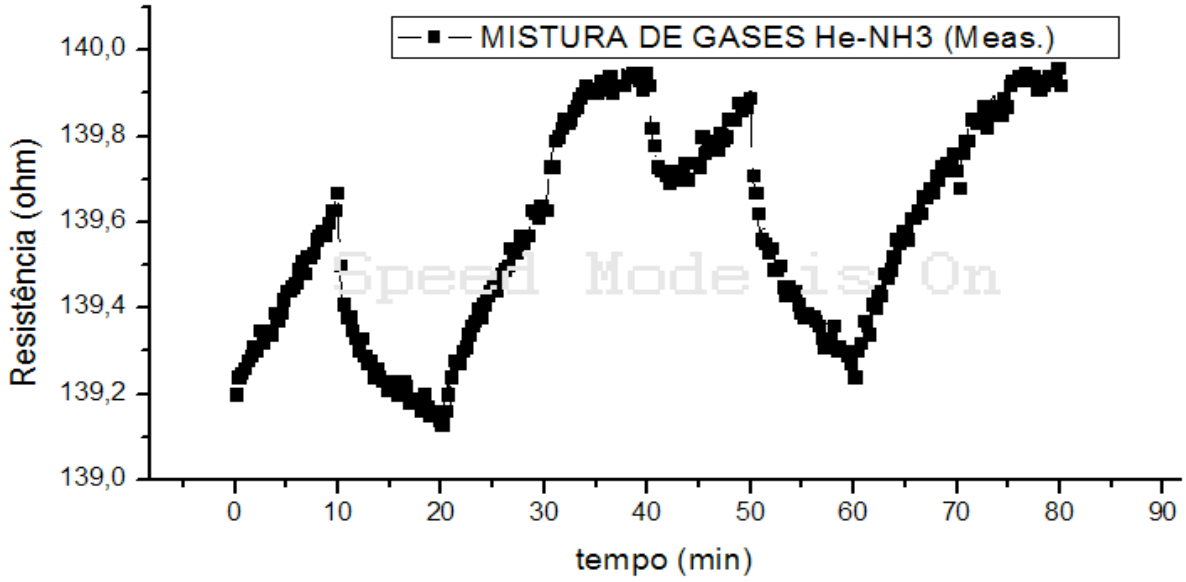


Fig6

Foi feita a mesma experiência na Figura 7, porém, a grade foi trocada e a ordem em que os gases foram postos na câmara também foi alterada. A ordem agora é: Vácuo, NH_3, vácuo, He, vácuo, NH_3, vácuo e He. Os outros parâmetros continuam os mesmos.

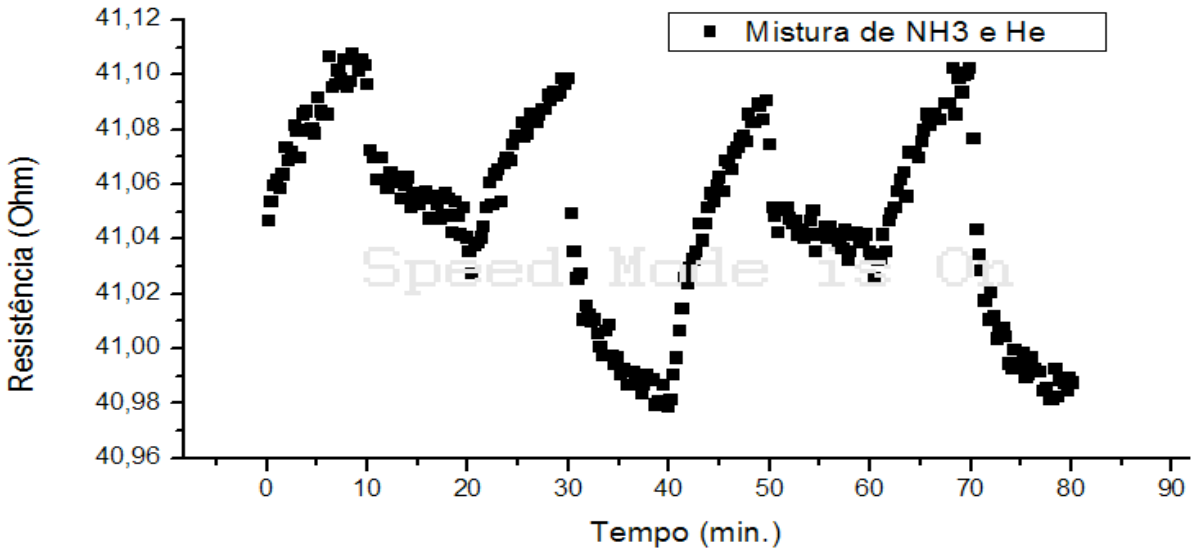


Fig7

Observa-se nos dois casos, um comportamento diferente por parte do NH_3. No primeiro a resistência aumenta, e no segundo a resistência cai num valor cerca de a metade do que cairia caso fosse He ou CO_2. Dado o número de ciclos, apenas a mudança na ordem dos gases não pode explicar essa mudança. Uma possível explicação pode ser dada quando olhamos para as resistências envolvidas, mas ainda assim não é claro como isso pode alterar o efeito causado pelo NH_3 nos aglomerados de nanotubos.

A mesma experiência da Figura 7 foi repetida, porém utilizando CO_2 no lugar do He. Isso pode ser visto na Figura 8. Porém o fluxo de CO_2 ficou em 12sccm para que se mantivesse a pressão de 0,15Torr.

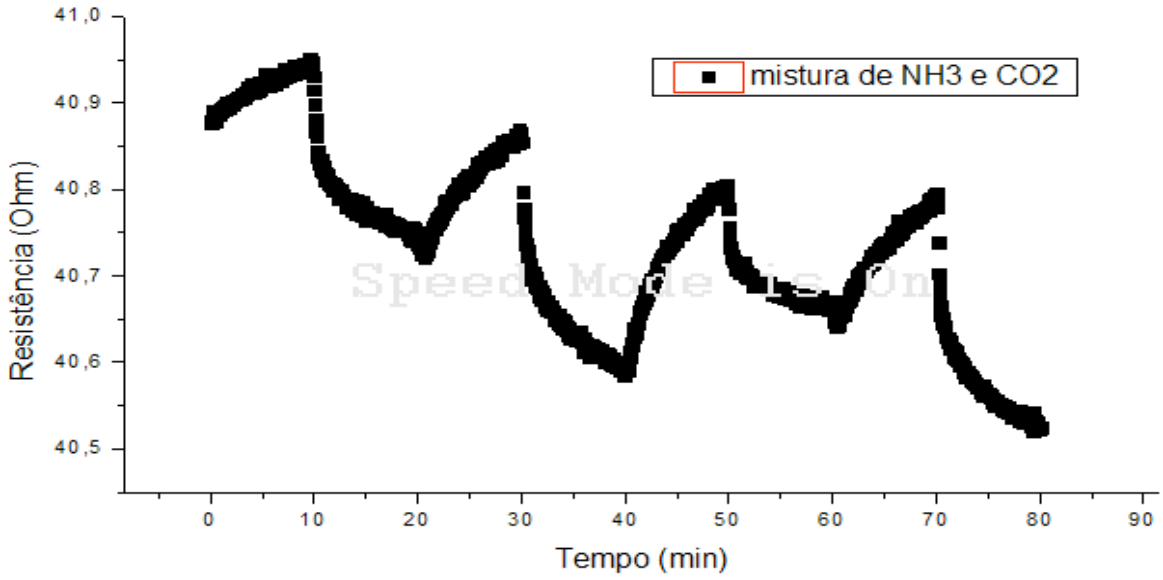


Fig8

A única, porém não tão visível mudança, é que a mudança na resistência parece ser um pouco maior quando comparada com a Figura 7. Essa semelhança já era esperada, pois não foi vista nenhuma diferença entre o He e o CO_2 nas experiências anteriores.

Conclusões

Foram feitas outras experiências, porém todas confirmando os resultados anteriores. Observou-se que entre os gases utilizados, o único que obteve um comportamento diferente do He foi o NH_3. Mesmo assim, obtivemos dois resultados diferentes e que não conseguimos explicar (Figura 6 e Figura 7). Uma possível solução para entender o que está acontecendo é utilizarmos grades de menor tamanho (alguns micra de espaçamento) para que haja a menor quantidade de aglomerados de nanotubos o possível fechando o contato e diminuindo efeitos de pressão. Estamos em busca de tal grade e de uma melhor forma de diluir os nanotubos para prosseguir com os experimentos.

Gostaria de agradecer a Dunieskys González e Marcelo Huguenin, pois seria impossível fazer este trabalho sem ajuda deles.

Referências

1- Monteiro, Fernando Henrique - Relatório de iniciação científica - PUC-Rio - http://www.puc-rio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2008/relatorios/ctc/fis/fis_fernando_ henrique_rm.pdf

2- ADO JORIO - MILDRED DRESSELHAUS - GENE DRESSELHAUS, Carbon Nanotubes, Advanced Topics In The Synthesis, Structure, Properties And Applications, Berlin: Elsevier, 2008, 720 p.

3- PENZA, M. CASSANO, R. ROSSI, R. ALVISI, M. RIZZO, A. SIGNORE, A. DIKONIMOS, TH. SERRA, E. GIORGI, R. Enhancement of sensitivity in gas chemiresistors based on carbon nanotube surface functionalized with noble metal (Au, Pt) nanoclusters, Applied Physics Letters v.90, 173123 (2007).