

Uso de dissulfeto de molibdênio crescido em papel vegetal para sensoriamento de gás

Use of molybdenum disulfide grown on tracing paper for gas sensing

André Marcos Souza Silva Dias¹, Carlos Eduardo Cava²

RESUMO

Para fins de fazer o sensoriamento de gases, especialmente os nocivos, nos ambientes, busca-se desenvolver e aplicar materiais que possam realizar essa função de sensoriamento em circuitos. Deste modo, neste trabalho deu-se enfoque para o dissulfeto de molibdênio. Seguindo a linha dos demais materiais sensores de gás, o TMD (transitional metal dichalcogene) em questão foi sintetizado de maneira a assumir forma 2D. Com isso, utilizou-se a técnica de síntese hidrotermal para gerar o crescimento do material sensor em papel vegetal, de modo a recobrir as fibras do papel, através do uso de uma solução de sementes (onde os papéis foram deixados) e uma solução de crescimento (colocada junto aos papéis na autoclave). Foram realizadas microscopia óptica, eletrônica de varredura, termogravimetria e difração de raios-X a fim de analisar a influência de cada temperatura de síntese na estrutura final do material.

PALAVRAS-CHAVE: filmes sensores, síntese hidrotermal, solução de crescimento.

ABSTRACT

For the purpose of sensing gases, especially harmful ones, in environments, we seek to develop and apply materials that can perform this sensing function in circuits. Thus, in this work, the focus was given to molybdenum disulfide. Following the line of other gas sensor materials, the TMD (transitional metal dichalcogene) in question was synthesized in order to assume a 2D shape. Thus, the hydrothermal synthesis technique was used to generate the growth of the sensor material on tracing paper, in order to cover the paper fibers, through the use of a seed solution (where the papers were left) and a solution of growth (placed next to the papers in the autoclave). Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were performed in order to analyze the influence of each synthesis temperature on the final structure of the material.

KEYWORDS: sensor films, hydrothermal synthesis, growth solution.

INTRODUÇÃO

Sensores são aparelhos frequentemente utilizados nos dias de hoje, uma grande parte dos dispositivos usados no dia a dia possuem algum tipo de sensor para realizar uma determinada função. De acordo com Suh, *et al* (2019), dentre os vários tipos de sensores, existem os sensores de gases. Estes, por sua vez, são de grande utilidade, pois podem ser usados para as mais diversas aplicações, dentre elas, para fins de segurança, monitorando a quantidade de um ou mais gases em um ambiente, a fim de avaliar a segurança do mesmo, além de aplicações como bafômetros.

Com base em Kumar, *et al* (2020), focando-se no sensoriamento de gases, alguns materiais são utilizados para tal aplicação, dentre eles, nanotubos de carbono, grafeno, e dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Este trabalho irá focar no uso de dissulfeto de

¹ Bolsista da UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: andremssdias@gmail.com. ID Lattes: 3890982983183948.

² Docente do curso de Engenharia de Materiais/DAEMA. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: carloscava@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2534829129105740.

molibdênio como material sensor. De acordo com Park, *et al* (2018), o MoS₂ é um material classificado como TMD (transitional metal dichalcogenide), e apresenta uma boa temperatura de serviço, tendo sua temperatura máxima de estabilidade em 400 °C, a partir da qual ele começa a oxidar. Alguns métodos, como CVD, podem ser usados para aplicar as camadas de MoS₂ em um substrato, de modo que a essa camada aja como material sensor. Contudo, um outro método também pode ser usado para se obter uma estrutura bidimensional de MoS₂, que é o de crescimento do material em papel. O papel utilizado pode ser de diversos tipos, neste estudo optou-se por utilizar papel vegetal para realizar o crescimento do MoS₂ em torno de suas fibras.

Com o material crescido em papel, é possível fazer sua incorporação em um substrato de uma maneira mais fácil, permitindo ainda o uso do mesmo em formato bidimensional, o que confere seu bom caráter de sensor. Para isto, de acordo com Kumar, *et al* (2020), um dos métodos de obter este tipo de material é a síntese hidrotermal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do MoS₂ crescido em papel, foram utilizados os seguintes materiais: molibdato de sódio bihidratado (Sigma-Audrich), tiouréia (BIOTEC), papel vegetal, agitador magnético, forno mufla, autoclave e béqueres, para manipulação das soluções.

O método de síntese para o crescimento de MoS₂ em torno das fibras de papel vegetal é chamado de síntese hidrotermal. Com base em Kumar, *et al* (2020), este método consiste em preparar uma solução de sementes, as quais serão utilizadas para orientar o crescimento do material, e uma solução de crescimento, responsável por fornecer os reagentes para que o material cresça. Estas são descritas a seguir, respectivamente.

Em um béquer de 50 mL, mistura-se 0,341 g de molibdato de sódio e 0,426 g de tiouréia em 8 mL de água ultrapura. A solução é colocada em agitador magnético a 30 °C por 30 minutos, de modo a homogeneizar a solução. Posteriormente, a solução é guardada em local escuro por 1h, e após isso são colocados os papéis vegetal, e após 1h a solução está pronta para o uso.

Em um béquer de 50 mL, são misturados 0,529 g de molibdato de sódio e 0,666 g de tiouréia em 12,5 mL de água ultrapura. A solução é misturada no agitador magnético em 30 °C por 30 minutos. Após isso, a solução está pronta para o uso.

Adiciona-se a solução de crescimento dentro do compartimento da autoclave, e os papéis colocados na solução de sementes também são inseridos neste compartimento. Ao fechar a autoclave, a mesma é colocada em forno mufla, onde deve ser aquecida por 1 dia. Foram feitas 5 sínteses, com cada uma apresentando uma temperatura de síntese diferente, sendo usadas as temperaturas de 200, 190, 180, 170 e 160 °C. Após o aquecimento, e deixar mais 1 dia com o forno desligado para resfriar, as amostras são retiradas e colocadas submersas em etanol e então colocadas, ainda submersas, no ultrassom por 5 minutos, para serem retirados excessos dos “flakes” de material. Posteriormente, as amostras são retiradas do etanol e colocadas para secar.

Tendo estes passos concluídos, realiza-se as análises como MO, MEV, termogravimetria e difração de raios-X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

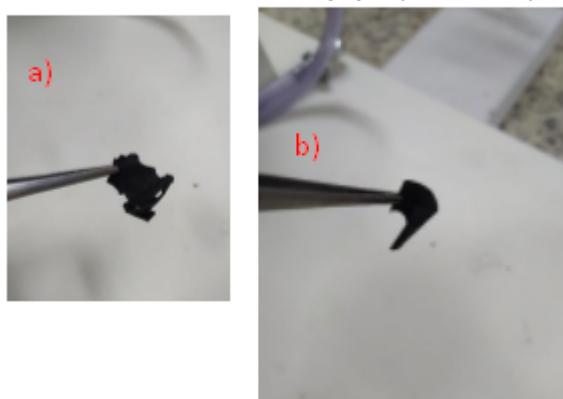
Com vista no processo de síntese anteriormente citado, foram feitas análises do material sintetizado, dentre tais análises, têm-se termogravimetria, microscopia óptica (MO), análise por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Vale ressaltar que algumas das técnicas citadas não foram utilizadas para todas as amostras.

Inicialmente, antes do emprego de alguma técnica de análise, notou-se a qualidade da amostra no sentido de sua resistência. Através de uma análise manual puramente qualitativa, observou-se que as primeiras amostras, especialmente as da primeira síntese, acabaram por apresentar alta fragilidade, ou seja, eram muito quebradiças. Como maiores temperaturas de síntese levam a um crescimento em maior quantidade do material (MoS_2), então a maior resistência/tenacidade que as folhas do material crescido em papel apresentaria é cada vez menor quanto maior a temperatura de síntese. Isso é observado na prática, já que as primeiras amostras apresentam alto caráter quebradiço, sendo de difícil manuseio, até mesmo para retirá-las das autoclave sem quebrarem. Essa característica poderia ser muito desvantajosa para a aplicação em circuitos, já que ao tentar imprimir um circuito nessas amostras, elas poderiam apenas quebrar, impedindo sua aplicação.

Conforme o esperado, as amostras obtidas em sínteses feitas em menores temperaturas apresentaram uma maior resistência, sendo muito mais resistentes ao manuseio em comparação com as amostras das primeira e segunda sínteses. Contudo, o emprego de menores temperaturas no forno levam a um menor crescimento de material em torno das fibras do papel, o que pode levar a uma menor eficiência na aplicação em circuitos, no âmbito de sensores de gás.

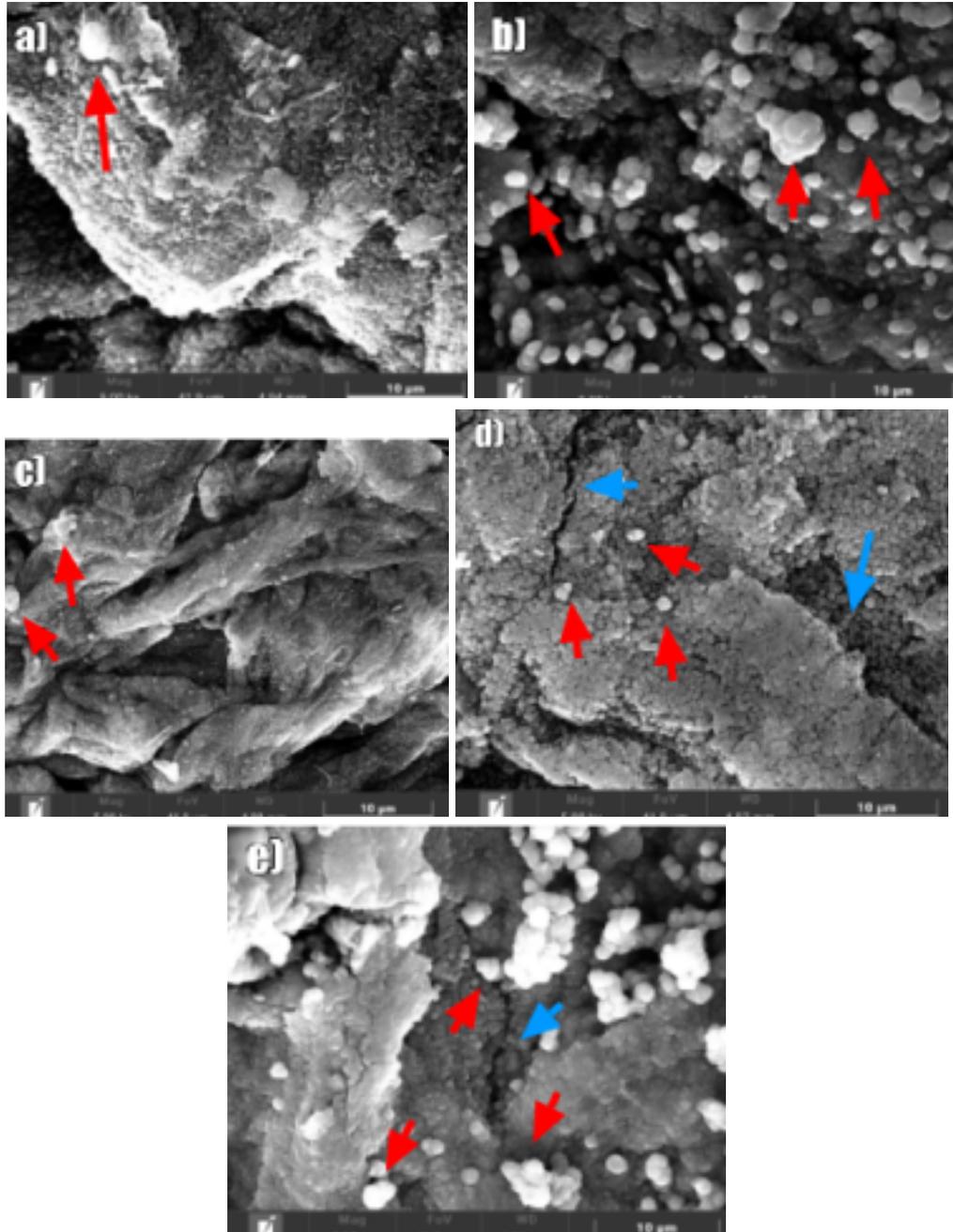
Dessa forma, obteve-se amostras (Figuras 1), das quais foram retiradas imagens de MEV (Figura 2) e DRX (Figura 3) das amostras.

Figura 1 – Amostra de MoS_2 crescida em papel (síntese a a)200 e b) 160 °C).



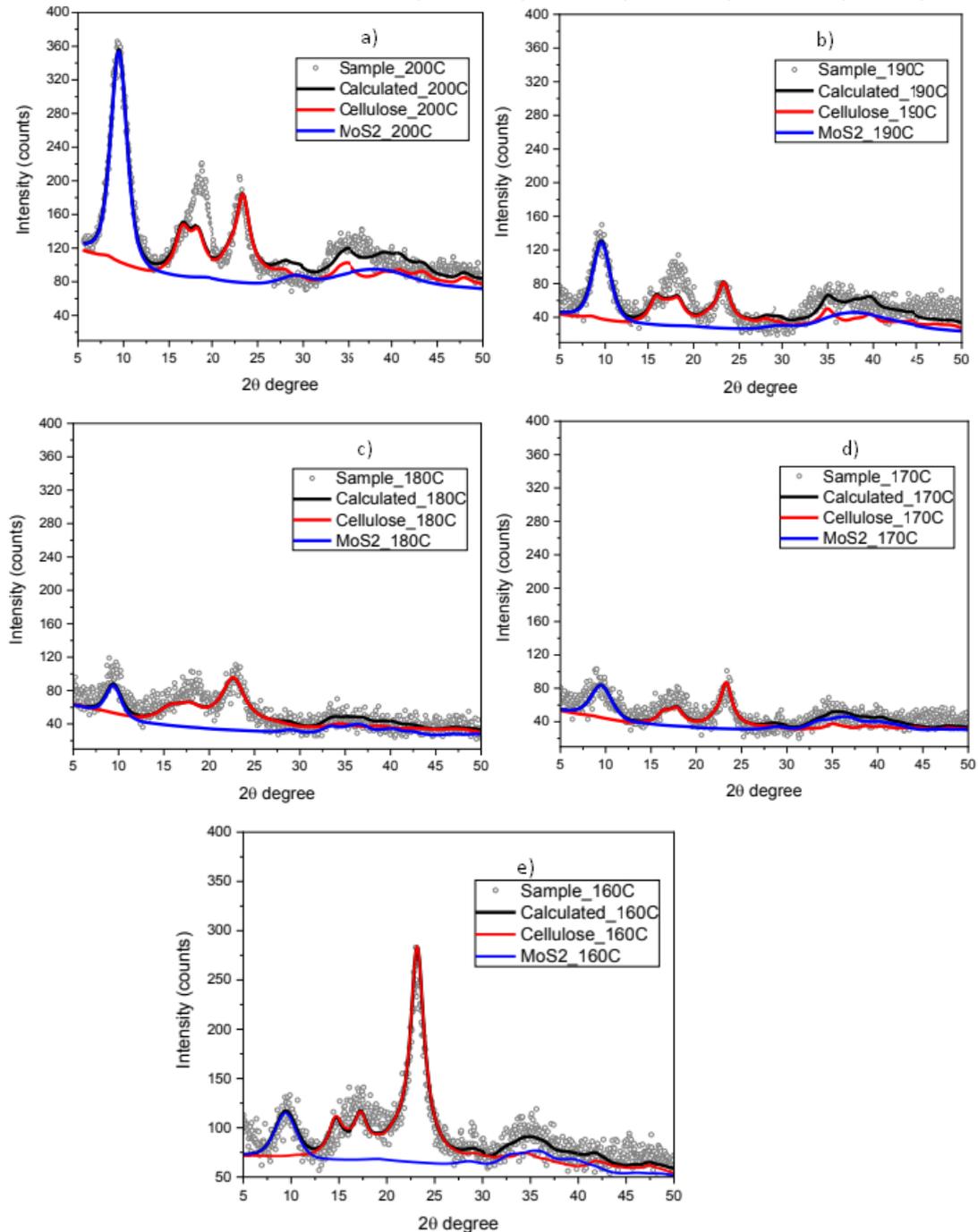
Fonte: DIAS, A.; Cava, E.

Figura 2 – MEV da amostra de MoS₂ síntese a a) 200 °C, b) 190 °C, c) 180 °C, d) 170 °C e e) 160 °C)



Fonte: DIAS, A.; Cava, E.

Figura 3 – DRX da amostra de MoS₂ síntese a a) 200 °C, b) 190 °C, c) 180 °C, d) 170 °C e e) 160 °C)



Fonte: DIAS, A.; Cava, E.

Analisando as imagens, é possível perceber estruturas de formato mais esférico nas amostras de todas as sínteses, que podem tanto ser aglomerados de material que não se formou em torno das fibras do papel, quanto podem ser partículas de impurezas remanescentes. É possível observar que, para as amostras sintetizadas em maiores temperaturas, essa região contínua parece mais coesa, isto é, não apresenta tantas fissuras ou descontinuidades quanto para as amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas. Este fato provavelmente se deve por conta que sínteses em menores

temperaturas fazem com que o material cresça em menor quantidade e menos em volta das fibras do papel, de modo que a continuidade que se teria seja reduzida com menores temperaturas. Já os resultados do DRX confirmam a ideia de uma maior temperatura de síntese gera uma maior quantidade de MoS_2 , visto o aumento do pico de dissulfeto e menor pico de celulose (do papel vegetal) nos difratogramas de maior temperatura.

CONCLUSÃO

Sintetizou-se amostras de MoS_2 em temperaturas de síntese de 200 a 160 °C, utilizando o método de síntese hidrotermal, tendo como precursores a tioureia e o molibdato de sódio. Obtidas as amostras foram realizadas análises de MEV e DRX. A análise por MEV constatou que a síntese em maiores temperaturas geram regiões mais coesas na estrutura do material, por conta de uma maior tendência de formação de material, ajudada pela alta temperatura. A análise de DRX confirma a relação diretamente proporcional entre temperatura de síntese e quantidade de material (MoS_2) formado através dos picos de dissulfeto maiores observados nos difratogramas de maiores temperaturas de síntese. Estudos futuros podem envolver a análise do material em circuitos de sistemas de gás, de modo a observar a variação de suas propriedades elétricas conforme a exposição a diversos gases, podendo ser analisados diversos parâmetros.

Agradecimentos

Agradeço à UTFPR, pelo apoio financeiro através de bolsa e por disponibilizar o laboratório e equipamentos para realizar os experimentos, e ao professor Carlos Cava pela oportunidade de começar na pesquisa e pelo direcionamento dado.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- KUMAR, R. *et al.* MoS_2 -Based Nanomaterials for Room-Temperature Gas Sensors. **Advanced Materials Technologies (online)**, p. 1901062-1901090, 2020.
- PARK, J. *et al.* Highly sensitive two-dimensional MoS_2 gas sensor decorated with Pt nanoparticles. **Royal Society Open Science (online)**, v. 5, p. 181462-181471, 2018.
- SHOKRI, A.; SALAMI, N. Gas sensor based on MoS_2 monolayer. **Sensors and Actuators B: Chemical (online)**, v. 236, p. 378-385, 2016.
- BAEK, D; KIM, J. MoS_2 gas sensor functionalized by Pd for the detection of hydrogen. **Sensors and Actuators B: Chemical (online)**, v. 250, p. 686-691, 2017.
- SUH, J. *et al.* Pd- and Au-Decorated MoS_2 Gas Sensors for Enhanced Selectivity. **Electronic Materials Letters (online)**, v. 15, p. 368-376, 2019.