

## Trabalho

**Título em Português:** Avaliação dos parâmetros do laser e do precursor de carbono na fabricação de grafeno induzido a laser (LIG) para aplicação em sensores flexíveis de gases tóxicos

**Título em Inglês:** Evaluation of laser and carbon precursor parameters in the manufacture of laser-induced graphene (LIG) for application in flexible toxic gas sensors

**Autor:** Rebeca Perez Cardoso

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Valmor Roberto Mastelaro

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:**

## Avaliação dos parâmetros de processamento e do precursor de carbono na obtenção de grafeno induzido por laser (LIG) para aplicação como sensor de gás flexível de NO<sub>2</sub>.

**Rebeca P. Cardoso, Amanda A Komorizono, Julia C Tagliaferro, Valmor R Mastelaro**

Universidade de São Paulo

rebecaprzc@usp.br

### Objetivos

Este projeto de pesquisa tem como objetivo o desenvolvimento de sensores de gás a base de grafeno induzido a laser (LIG) e compósitos de LIG com semicondutores de óxidos metálicos (SMO), como SnO<sub>2</sub> e ZnO, para a detecção do gás dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>).

### Métodos e Procedimentos

Para a fabricação dos sensores de LIG foi utilizado um laser de CO<sub>2</sub> da Visutec (modelo VS3020C) com potência máxima de 40 W. Os eletrodos interdigitados foram produzidos sobre um filme de Kapton com 127 µm de espessura, utilizando duas velocidades de varredura (450 mm/s e 500 mm/s) com variação de potência do laser de 10 W a 19 W. O controle da geometria do sensor, bem como da velocidade, foi realizado por meio do software AutoCAD. A síntese de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) foi realizada através do método hidrotérmico utilizando SnCl<sub>2</sub> como precursor<sup>1</sup>. Já a síntese de óxido de zinco (ZnO) foi realizada a partir do método Pechini<sup>2</sup>, utilizando nitrato de zinco como metal precursor, ácido cítrico como agente quelante e o etilenoglicol para a reação de polimerização. Os sensores de LIG/SMO foram preparados pela deposição por drop casting de uma camada de uma dispersão de 1 mg/ml de SnO<sub>2</sub> e ZnO nos eletrodos de LIG. Os sensores foram nomeados de LIG\_13W, LIG-SnO<sub>2</sub> e LIG-ZnO.

### Resultados

A Figura 1 (a)-(b) apresenta o espectro Raman dos LIG fabricados com 11 e 13 % da potência máxima do laser e com velocidade de 500 mm/s. Os principais picos observados em materiais a base de grafeno são G, D e 2D. As bandas representam, respectivamente, a simetria de carbonos de hibridização sp<sup>2</sup>, o pico de vibração desordenada do grafeno e a presença de anéis benzênicos; podendo-se assim analisar o quão próximo do grafeno puro a amostra está<sup>3</sup>. A Figura 1 (c)-(d) apresenta os padrões de difração de raios X das amostras de SnO<sub>2</sub> e ZnO, respectivamente. O padrão do SnO<sub>2</sub> está associado a estrutura tetragonal do rutilo, enquanto o padrão do ZnO está associado com a estrutura wurtzita.

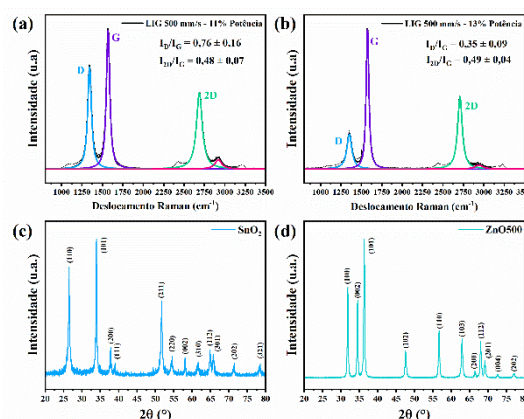


Figura 1. Espectro Raman das amostras em potência 11 % e 13 % da potência do laser com velocidade de 500 mm/s

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV do LIG com compósitos de SnO<sub>2</sub> e de ZnO. Observou-se que a morfologia das NPs de SnO<sub>2</sub> são flores formadas por nanobastões e as NPs de ZnO são esferas na escala nanométrica. Além disso, essas NPs de SMO estão dispersas homogeneamente pela superfície porosa do LIG.

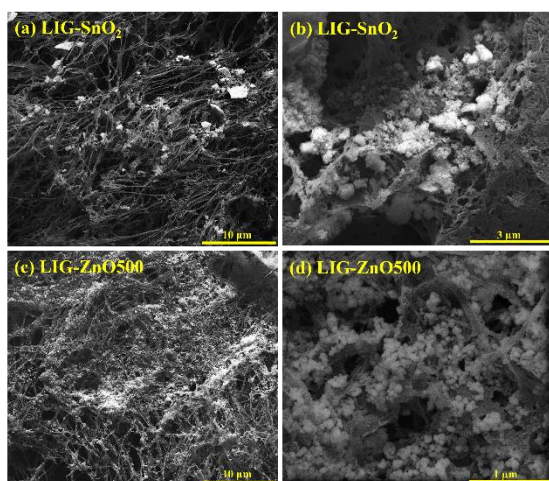


Figura 2. Imagem de MEV do LIG com NPs de (a)(b) SnO<sub>2</sub> e (c)(d) ZnO

Com o objetivo de melhorar as propriedades sensoras do LIG\_13W foram desenvolvidos sensores de compósitos de LIG\_13W com ZnO e SnO<sub>2</sub>. A Figura 3 mostra a variação de resistência elétrica de três diferentes sensores, quando expostos a 0,9, 1,1 e 1,5 ppm de NO<sub>2</sub>. É possível observar que quando exposto ao NO<sub>2</sub> ocorre uma queda de resistência elétrica do sensor, caracterizando-se um SMO de tipo p. Observa-se também que o sensor de LIG puro t apresenta uma resposta menor em relação aos sensores LIG-SMO, entre os quais, o de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> apresentou uma melhor resposta. Quando a concentração de NO<sub>2</sub> aumenta, observa-se uma redução nas respostas dos sensores, resultado oposto ao esperado.

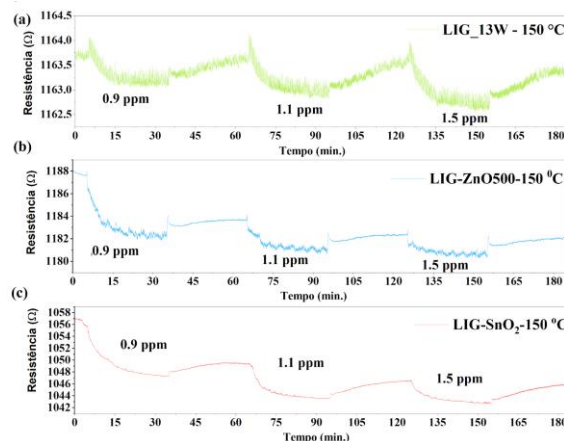


Figura 3. Gráfico de variação da resistência elétrica dos sensores (a) LIG\_13W, (b) LIG-ZnO500 e (c) LIG-SnO<sub>2</sub> quando expostos ao NO<sub>2</sub> a 150 °C

## Conclusões

Sensores de gás de LIG\_13W e LIG\_13W com NPs de SnO<sub>2</sub> e ZnO foram avaliadas para NO<sub>2</sub> a 150 °C. Todos os sensores se mostraram sensíveis ao NO<sub>2</sub>, contudo as respostas dos sensores são baixas (< 1 %). Quando comparados os sensores, os sensores dos compósitos de LIG-SnO<sub>2</sub> e LIG-ZnO500 apresentaram respostas superior ao do LIG\_13W. Contudo, mesmo obtendo-se resposta dos sensores, existe a necessidade de mais testes para otimizá-los, visando aumentar a resposta em temperaturas menores, buscando resultados em temperatura ambiente.

## Referências

1. WU, M.; ZENG, W.; LI, Y. Hydrothermal synthesis of novel SnO<sub>2</sub> nanoflowers and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, v. 104, p. 34–36, ago. 2013.
2. Pechini, M.P. Método of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat. US Pat. 3,330,697 (1967)
3. Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565

## Evaluation of processing parameters and carbon precursor in obtaining laser-induced graphene (LIG) for application as a flexible NO<sub>2</sub> gas sensor.

**Rebeca P. Cardoso, Amanda A Komorizono, Julia C Tagliaferro, Valmor R Mastelaro**

Universidade de São Paulo

rebecaprzc@usp.br

### Objectives

This research project aims to develop gas sensors based on laser-induced graphene (LIG) and LIG - Metal Oxide Semiconductors (MOS) composites for the detection of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) gas.

### Methods and Procedures

A Visutec CO<sub>2</sub> laser (model VS3020C) with a maximum power of 40 W was used to manufacture the LIG sensors. The interdigitated electrodes were produced on a 127 µm thick Kapton film, using two scanning speeds (450 mm/s and 500 mm/s) with the laser power varying from 10 % to 19 %. The sensor geometry and laser speed were controlled using the AutoCAD software.

The synthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) was carried out using the hydrothermal method using SnCl<sub>2</sub> as precursor<sup>1</sup>. The synthesis of zinc oxide (ZnO) was carried out using the Pechini method<sup>2</sup>, using zinc nitrate as a precursor metal, citric acid as a chelating agent, and ethylene glycol for the polymerization reaction. The LIG/MOS sensors were prepared by drop-casting a 1 mg/ml dispersion of SnO<sub>2</sub> and ZnO on the LIG electrodes. The sensors were named LIG\_13W, LIG-SnO<sub>2</sub>, and LIG-ZnO500.

### Results

Figure 1 (a)-(b) shows the Raman spectra of the LIGs fabricated with 11 and 13% of the maximum laser power and at a speed of 500 mm/s. The main bands observed in graphene-based materials are G, D, and 2D, which are related, respectively, to the symmetry of sp<sup>2</sup> hybridized carbons, the disordered vibration peak of graphene, and the presence of benzene rings<sup>3</sup>. Figure 1 (c)-(d) shows the X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> and ZnO samples, respectively. The SnO<sub>2</sub> pattern is associated with the tetragonal structure of rutile, while the ZnO pattern is related to the wurtzite structure.

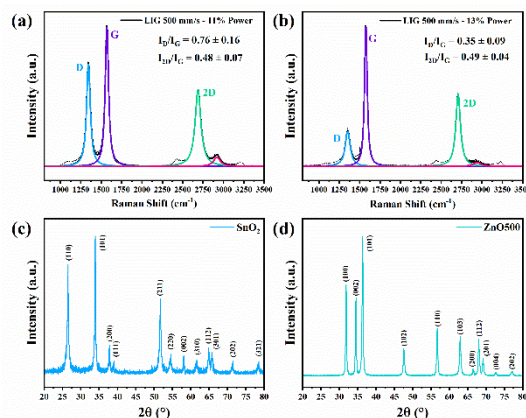


Figure 1. Raman spectra of samples at 11% and 13% laser power with a speed of 500 mm/s



Figure 2 shows the SEM images of LIG - SnO<sub>2</sub> and ZnO composites. It was observed that the morphology of SnO<sub>2</sub> NPs are flowers formed by nanorods, while the ZnO NPs are spheres on the nanometer scale. Furthermore, these MOS NPs are homogeneously dispersed throughout the porous surface of LIG.

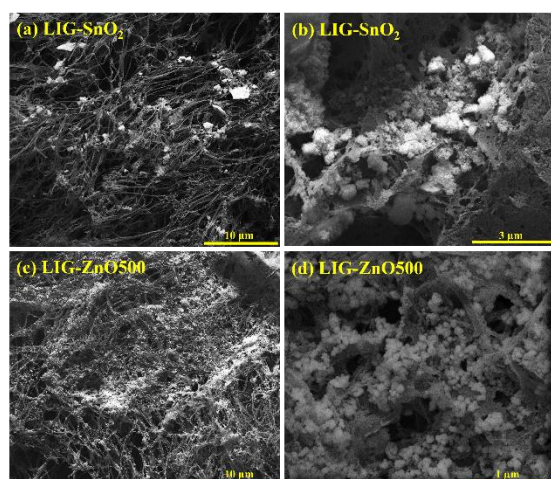


Figure 2. SEM image of LIG with (a)-(b) SnO<sub>2</sub> and (c)-(d) ZnO NPs.

To improve the sensor properties of the LIG sample, LIG - ZnO and SnO<sub>2</sub> sensor composites were developed. Figure 3 shows the variation in electrical resistance of the three different sensors when exposed to 0.9, 1.1, and 1.5 ppm of NO<sub>2</sub>. It is possible to observe that when exposed to NO<sub>2</sub>, there is a drop in the electrical resistance of the sensor, characterizing a p-type MOS sensor. It is also observed that the LIG sensor presents a lower response in relation to the LIG-SMO composite sensors, among which the SnO<sub>2</sub> nanoparticle sensor presented a better response. When the NO<sub>2</sub> concentration increases, a reduction in the sensor responses is observed, a result opposite to that expected.

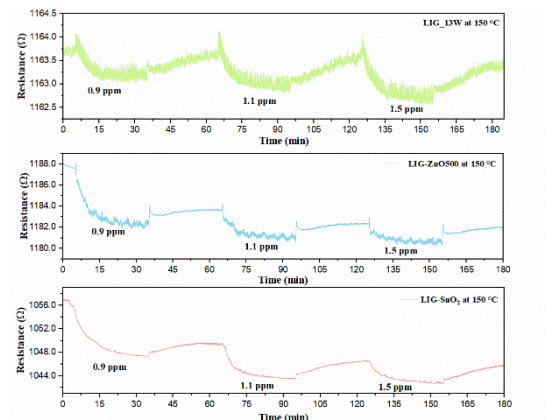


Figure 3. Graph of variation of electrical resistance of sensors (a) LIG\_13W, (b) LIG-ZnO500 and (c) LIG-SnO<sub>2</sub> when exposed to NO<sub>2</sub> at 150 °C

## Conclusion

LIG and LIG-SnO<sub>2</sub> and ZnO NPs sensors were evaluated for the detection of NO<sub>2</sub> at 150 °C. All sensors were sensitive to NO<sub>2</sub>, however the sensor responses were low (< 1 %). The LIG-SnO<sub>2</sub> and LIG-ZnO composite sensors showed a superior sensibility compared to the LIG. However, there is a need for further study to optimize them, aiming to increase the response at room temperature.

## References

1. WU, M.; ZENG, W.; LI, Y. Hydrothermal synthesis of novel SnO<sub>2</sub> nanoflowers and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, v. 104, p. 34–36, ago. 2013.
2. Pechini, M.P. Método of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat. US Pat. 3,330,697 (1967)
3. Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565