

Szén nanocsöveken alapuló szelektív gázérzékelők

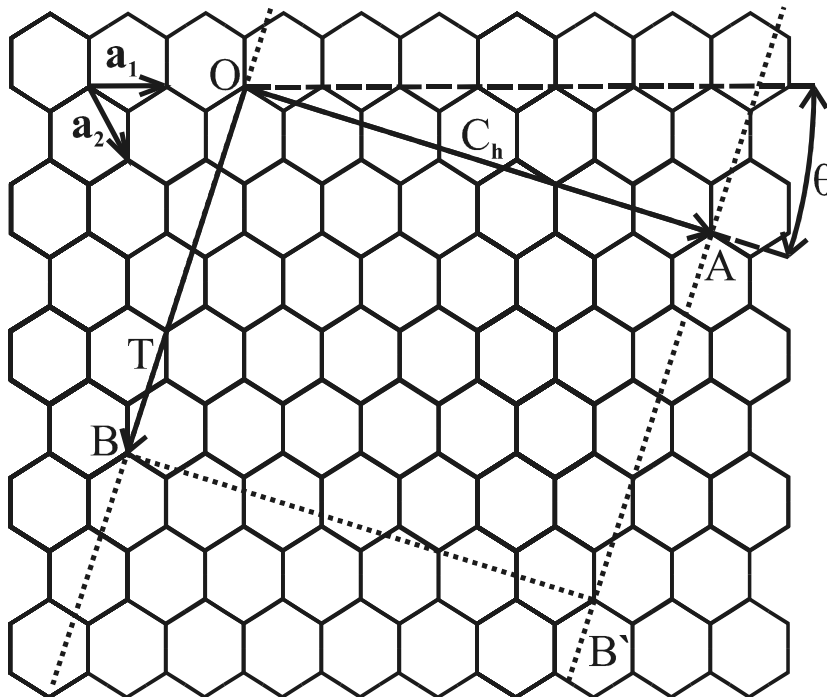
Koós Antal Adolf

Nanoszerkezetek Osztály

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

A technikai fejlődés következtében egyre több automatika, és ezzel együtt egyre több érzékelő vesz körül minket. Régóta használunk a szemünkénél vagy a fülünkénél jóval érzékenyebb fény- illetve hangérzékelőket, és segítségükkel a fény vagy a hang könnyen és egyértelműen jellemezhető. Ezzel szemben a gázérzékelők nehezen tudnak versenyre kelni az orrunkkal. A szagok azonosítására képes legkisebb és leggyorsabb „érzékelő” még mindig a kutya. Léteznek ugyan bizonyos gázokra érzékeny eszközök, de több gáz együttes jelenléte esetén kevés eszköz képes felismerni az összetevőket. Ezért az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MTA MFA) több munkatársával célul tűztük ki egy könnyen használható, kisméretű, olcsó, gyors és szelektív gázérzékelő elkészítését. A gázérzékelést egy ígéretes anyag, szén nanocsövek segítségével valósítottuk meg [1, 2, 3].

Az egyfalú szén nanocső egy hengerré tekert és tökéletesen illesztett, egyetlen atom vastagságú grafitos szerkezetű szénréteggént (grafén síkként) képzelhető el. A feltekerés egy lehetséges módját az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: Egy kétdimenziós grafén sík a nanocsövek jellemzésére használt vektorokkal.

A grafit síkot az 1. ábrán jelölt párhuzamos egyenesek (OB, AB') mentén elvágjuk, majd az O és A pontot egymásra illesztjük. Az így keletkező nanocső jellemezhető az O és A pont összekötő $C_h = na_1 + ma_2$ ún. feltekerési vektor segítségével, ahol a_1 és a_2 elemi rácsvektorok, n és m egész számok [4]. A kísérleti adatok szerint az egyfalú szén nanocsövek jellemző átmérője az 1 – 2 nm tartományban van, hozzávetőlegesen tízszer nagyobb mint a legközelebbi szomszéd szénatomok távolsága grafit esetén. A többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásba épülő egyfalú csövekből állnak, a falak közötti távolság 0,339 nm. A többfalú szén nanocsövek jellemző átmérője néhányszor 10 nanométer.

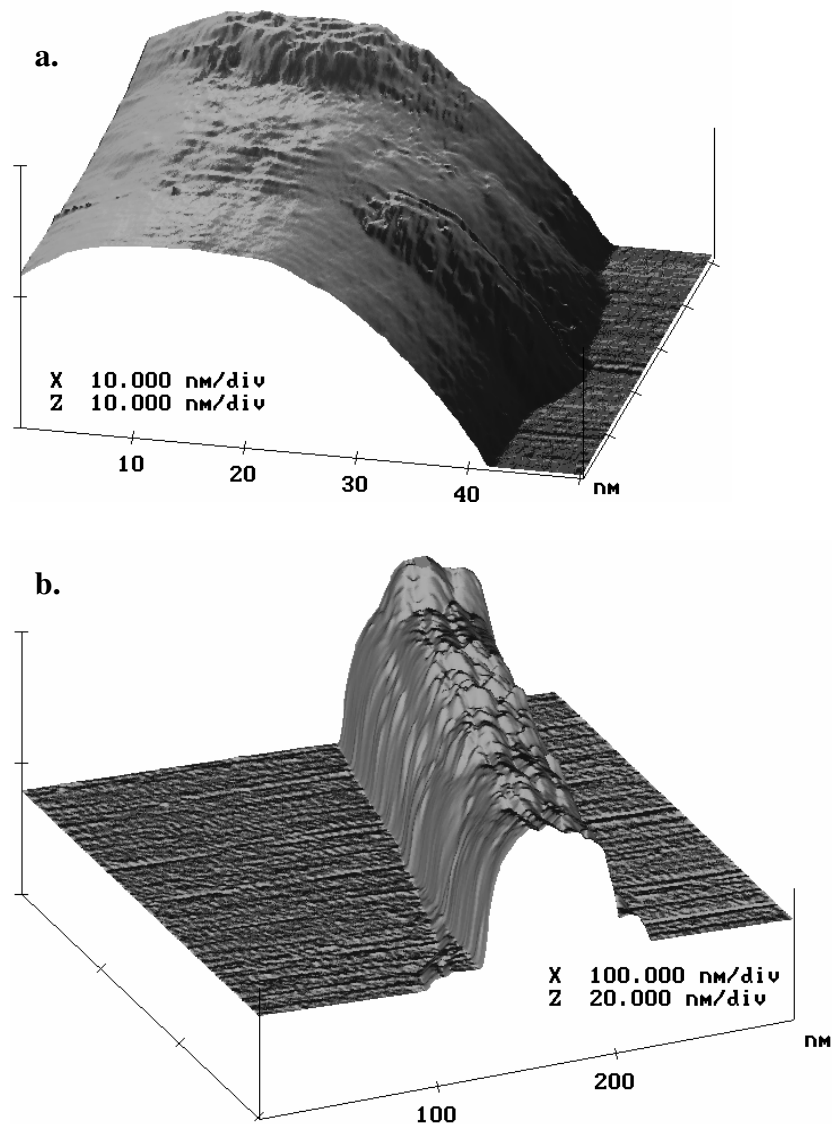
A grafén sík feltekerésének módjától függően különböző tulajdonságú nanocsövek keletkezhetnek [5]. Az elektronállapotok eloszlása szerint két esetet különböztetünk meg: a) fémes szén nanocsőről beszélünk, ha a Fermi energia környezetében minden energián a nanocső állapotsűrűsége különbözik nullától, vagy b) félvezető szén nanocsőről beszélünk akkor, ha a Fermi energia környezetében található egy tiltott sáv, amelyben a nanocső állapotsűrűsége nulla. A véletlenszerűen előállított nanocsövek egyharmada fémes, kétharmada félvezető tulajdonságú. A félvezető nanocsövek tiltott sávjának szélessége fordítottan arányos a nanocső átmérőjével. Ezeknek a tulajdonságoknak köszönhető, hogy kizárólag nanocsövek felhasználásával is lehetséges nanoelektronikai eszközöket (például fém-félvezető átmeneteket, ún. Schottky diódát) készíteni [6]. A szén nanocső képes 100 μ A erősségű áramot vezetni, ami a cső geometriáját figyelembe véve rendkívül nagy, 10^7 A cm^{-2} áramsűrűségnek felel meg [7]. Mai ismereteink szerint az egyfalú szén nanocső a legnagyobb szilárdságú anyag, Young-modulusa 1 TPa nagyságrendű. Ráadásul kémiaiailag stabil, agresszív kémiai kezeléseknek is ellenáll.

A szén nanocsövek egyedülálló geometriájuk, fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt igen ígéretes objektumok gázok/gőzök érzékelése szempontjából is. A nanométeres tartományba eső átmérő, valamint az ebből adódó kvázi-egydimenziós elektronszerkezet folytán a falba épülő hibák, idegen atomok, kapcsolódó funkciós csoportok jelentősen módosíthatják az elektronszerkezetet és így a vezetési tulajdonságokat. Az egyfalú, félvezető szén nanocsövek vezetőképességét megváltoztathatják egyes, a környező légtérből fiziszorbeált, vagy kemiszorbeált molekulák, mint például NO_2 , vagy NH_3 [8], de számos más molekulára is vannak kísérleti adatok. Nemrégiben elméleti számítások is [9] alátámasztották, hogy szerves molekulák, mint például a benzol adszorpciója jelentősen megváltoztathatja az egyfalú szén nanocsövek vezetőképességét. Nanocsövek segítségével akár ppm (1 molekula az 1 millióból) gázkoncentráció is érzékelhető [10, 11]. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy ezeket a kísérleteket ultra-nagy vákuumban vagy ellenőrzött légkörben végezték, azaz a

mindennapi életben, ahol szobalevegőben kell valamilyen gázt/gőzt érzékelni, más érzékenységi határok várhatóak. Mivel a nanocső felületével érintkező légtérből fiziszorbeált molekulák jelentősen befolyásolni tudják a szén nanocső tulajdonságait, lehetőség van a szén nanocsövek gázszenzorokként való alkalmazására szobalevegőben is. Az előállítás illetve módosítás – például szándékosan létrehozott szerkezeti hibák, vagy specifikus érzékelő molekulák „lehorgonyzása” a cső külső felületén - különbözősége más és más molekulákra érzékeny nanocsöveket eredményezhet, így több, jól megválasztott nanocső minta felhasználásával lehetőség nyílik a környezetben található gázok/gőzök felismerésére. Azaz, egy ilyen érzékelő képes „újlenyomatott venni” valamely detektálni kívánt gázzól/gőzről, majd a továbbiakban azonosítani annak jelenlétét a környezetben.

Csoportunk a kísérletezést a hazai és nemzetközi együttműködésekől származó, valamint a saját előállítású szén nanocsövek vizsgálatával kezdte. Számos, különböző módszerrel készített és eltérő kémiai kezelésnek alávetett minta ellenállásváltozását vizsgáltuk különféle gőzök, gázok jelenlétében. Célunk az volt, hogy megtaláljuk azokat az előállítási módszereket és kémiai kezeléseket, melyek segítségével az előre kiválasztott gőzökre szelektíven érzékeny nanocsövek állíthatók elő. A különböző gázok/gőzök szelektív érzékelése akkor valósítható meg, ha a felhasznált nanocsövek tulajdonságai (geometriájuk, elektromos tulajdonságaik, szerkezetbe épült hibák száma, a felülethez kapcsolt molekulák típusa és száma) különböznek. A vizsgált minták között volt egy- és többfalú szén nanocső, elektromos ívkisüléssel és szénhidrogének katalitikus bontásával előállított nanocső, kémiailag módosíthatatlan és módosított nanocső is. Az egy- és többfalú szén nanocsövek a geometriai eltérések mellett elektromos szempontból is eltérően viselkednek. Mivel a vezetésért többfalú szén nanocsövek esetén az egymásba épülő csövek közül elsősorban a külső, legnagyobb átmérőjű cső a felelős és a félvezető csövek tiltott sávjának szélessége fordítottan arányos a nanocső átmérőjével, az általunk használt többfalú nanocsövek szobahőmérsékleten fémesen vezetnek. Ezzel szemben az egyfalú nanocsövek kétharmada félvezetőként viselkedik. Az elektromos ívkisüléssel előállított nanocsövek közel ideális szerkezetével szemben a szénhidrogének katalitikus bontásával előállított nanocsövek sok szerkezeti hibát tartalmaznak. A hibák jelenléte előnyös lehet, mert kapcsolódási pontot jelentenek a nanocsövek környezetében található gázok/gőzök számára. Kémiai kezelésekkal a nanocsövek felületéhez kovalens kötéssel kapcsolt molekulák - funkciós csoportok – jelentősen módosíthatják a nanocsövek elektromos tulajdonságait [12]. Ez lehetőséget ad az adott alkalmazásnak legjobban megfelelő elektromos tulajdonságú szén nanocsövek előállítására és várhatóan rendkívüli módon kiterjeszti azoknak az anyagoknak a körét,

amelyek kimutathatók szén nanocső alapú gázérzékelőkkel. Két funkcionizált nanocső családot vizsgáltunk. Az első mintacsalád golyósmalomban, reaktív gázban végzett őrléssel készült. Ebben az esetben a malom által létrehozott szabad kötésekhez kapcsolódtak a gázatomok [13]. Az őrlés során csökken a nanocsövek átlagos hosszúsága és a hibahelyekhez „szigetesen” kapcsolódnak funkciós csoportok. Egy golyósmalomban funkcionizált szén nanocső pásztázó alagútmikroszkópos (STM) képe a 2.a ábrán látható. A második mintacsalád esetén egy savas kezelés szakította fel a C-C kötések egy részét, és biztosított kapcsolódási pontot a funkciós csoportok számára a következő kezelések során [12]. Ezzel a módszerrel több kapcsolódási pontot lehet létrehozni a nanocsövek felületén, mint őrléssel. Jól megválasztott kezelés esetén a „szigetek” összeérnek és a nanocső felületét folytonos funkciós csoport réteg borítja [14]. Egy folytonosan funkcionizált szén nanocsőről készült STM kép látható a 2.b ábrán. A funkcionizált nanocsöveket Prof. Kiricsi Imre csoportja készítette a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén.

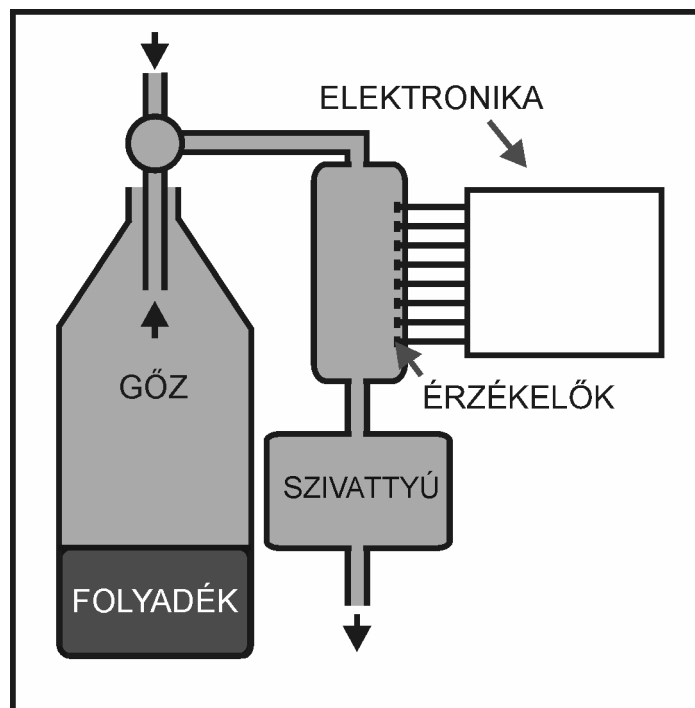


2. ábra: Funkcionalizált szén nanocsövek. a) golyósmalomban funkcionizált szén nanocsőről készült STM felvétel, jól megfigyelhető a funkciós csoportok „szigetszerű” elhelyezkedése; b) folytonosan funkcionizált szén nanocsőről készült STM felvétel.

Makroszkópos szinten a szén nanocsövek fekete, vattaszerű anyagként viselkednek, kivételt képeznek azok az esetek, amikor a fizikai - kémiai hatások (tisztítás, funkcionizálás, stb.) hatására a nanocsövek „göröngyökké” állnak össze. A nanocsövek elhelyezése a kívánt helyre fontos és gyakran nehéz feladat. A leggyakrabban alkalmazott és egyben legegyszerűbb módszer az, ha valamilyen illékony szerves oldószerben (alkohol, toluol, aceton, stb.) ultrahangos rázással megfelelő koncentrációjú szuszpenziót hozunk létre a szén

nanocsövekből. A gázérzékelőket etanolos nanocső szuszpenzió ellenőrzött ülepítésével állítottuk elő.

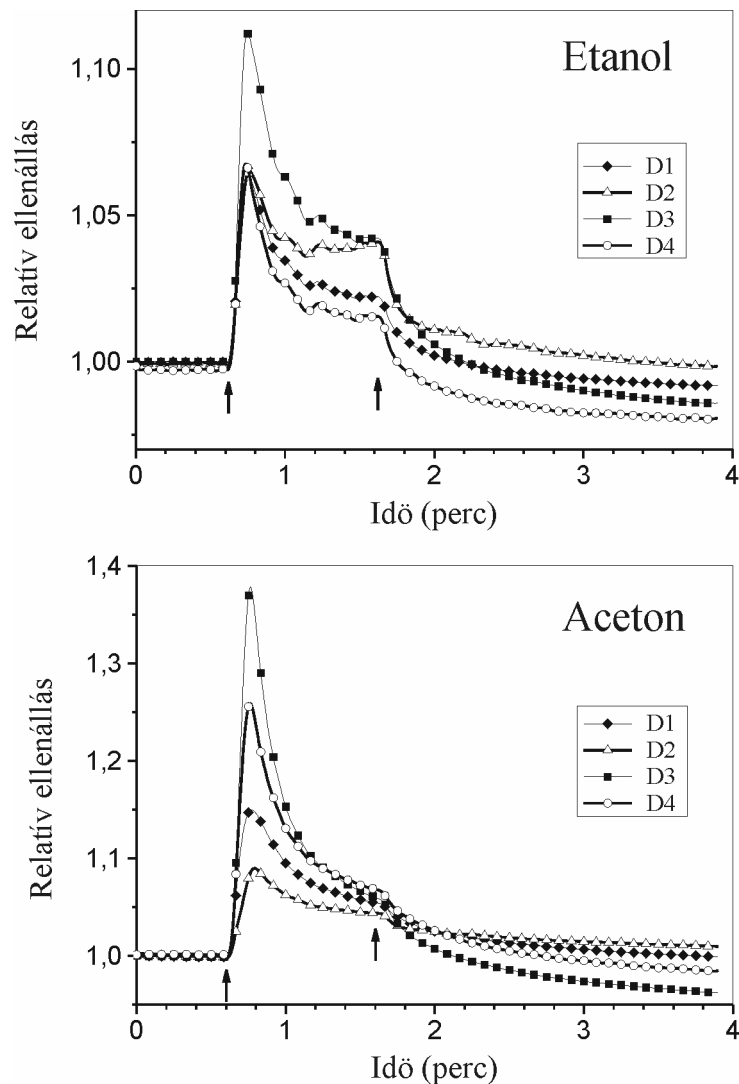
Igyekeztünk olyan tesztfeltételeket alkalmazni, amelyek a lehetőségek szerint minél inkább közelítik a valós munkakörülményeket. Tekintettel arra, hogy a kifejleszteni tervezett érzékelők legvalószínűbb munkaközege a levegő, a méréseket szobalevegőn végeztük. A gázérzékelést nanocső hálózatok elektromos ellenállásának folyamatos mérésével valósítottuk meg. A nanocsövek felületére, illetve az ezen a felületen lehorgonyzott funkciós csoportokra fizisorbeált molekulák hatására megjelenő ellenállás-változást követtük figyelemmel. A detektorokat mérőkamrába helyeztük el és membránszivattyú segítségével áramoltattuk át a szoba levegőjét, illetve a mérendő gázt/gőzt is tartalmazó szobalevegőt (3. ábra). A detektorok ellenállását egy erre a célra tervezett és megépített elektronika és LabView felületre írt saját szoftver értékelte ki. Lehetőség van arra, hogy párhuzamosan több csatornán mérjünk, és így azonos körülmények között vizsgáljuk különböző nanocső hálózatok viselkedését. A detektorokat áramgenerátorral hajtottuk meg és mértük a feszültségesést, így kiszámítható a detektor ellenállása. Mivel a mérendő nanocső rétegek ellenállása a különböző előállítási módszerek és kémiai kezelések miatt több nagyságrenddel is eltérhet, szükséges volt az elektronikát úgy kialakítani, hogy többféle, 1, 10 vagy 100 μA értékű áramot kapcsolhassunk minden vizsgált detektorra. A jeleket egy 12 bites analóg/digitális mintavevő kártya segítségével számítógépen dolgozzuk fel. A méréshez kifejlesztett szoftver képes valós időben feldolgozni és grafikus felületen megjeleníteni a mért adatokat.



3. ábra: A mérőberendezés elvi vázlatja.

Tapasztalataink szerint szinte minden nanocső minta reagált szinte minden gőzre, de nagyon eltérő mértékben. Egy előzetes felmérés után kiválasztottunk 25 különböző mintát, melyek egymástól eltérő módon reagáltak a kiválasztott gőzökre, majd ezek stabilitását és ellenállásváltozását részletesen vizsgáltuk etanol, aceton, toluol, víz, pentán, benzín, xilol, triklór-etilén, butilacetát, ecetsav-oldat, ammónia és kloroform gőz jelenlétében. A mérés folyamán állandó sebességgel áramoltattunk levegőt vagy levegő-gőz keveréket az érzékelő fölött. A mérés kezdetekor szobalevegőt áramoltattunk és elektronikusan normáltuk az ellenállások értékét. A normálás segítségével kiküszöböltük a levegő hőmérséklet- és páratartalom-változása miatt megjelenő lassú ellenállás-változást. Egy perc után kicseréltük a levegőt a mérendő gőz és levegő keverékére, majd újabb egy perc elteltével ismét visszakapcsoltuk a szoba levegőjét. Négy kiválasztott detektor ellenállás-változása etanol és aceton esetén a 4. ábrán látható. D1 és D4 SHCH_3 illetve Cl_2 légkörben tört, katalitikus bontással előállított többfalú szén nanocsövet; D2 elektromos ívkisüléssel előállított egyfalú nanocsövet; D3 pedig elektromos ívkisüléssel víz alatt előállított többfalú nanocsövet jelöl. A görbék alakját a vizsgált gőz abszorpciója és deszorpciója határozza meg, de a korábban vizsgált gőz deszorpciója miatt megjelenő lassú ellenállás-csökkenés is látható. A mérések előtt szobahőmérsékleten, 1 liter térfogatú edényben állítottuk elő a vizsgált folyadék telített gőzét, majd ezt a gőzt szívtuk a detektorra. A szívás eredményeként levegő áramlik a gőz

helyére, ezért a mérés alatt csökken a vizsgált gőz koncentrációja, ami a detektor ellenállásának csökkenéséhez vezet.



4. ábra: Kiválasztott detektorok ellenállás-változása etanol és acetone esetén.

Jól megválasztott, párhuzamosan működő detektorsorozat esetén a különböző gázokra különböző relatív ellenállás-változás kombinációt kapunk. Ha a mérésvezérlő elektronikát ismert gőzök felhasználásával „betanítjuk” (kalibráljuk, azaz „újlenyomatot” veszünk), akkor az elektronika képes lesz arra, hogy a detektorsorozat ellenállásainak változásából azonosítsa az ismeretlen gőzt. A tipikus felismerési idő a 20 – 30 másodperc tartományban van, ami igen jelentős előnye a szén nanocső alapú detektoroknak a klasszikus detektorok jóval hosszabb válaszidejével szemben.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk több, eltérő tulajdonságú szén nanocső hálózat elektromos ellenállását különböző gőz/levegő keverék jelenléte esetén és kiválasztottuk azokat a nanocsöveket melyek egymástól eltérő módon reagáltak a vizsgált gőzökre. Több nanocső detektor egyidejű vizsgálatával azonosítható a készülékbe vezetett gőz, azaz sikerült szén nanocső érzékelővel működő „mesterséges orr” prototípusát létrehozni.

A tárgyalt témákkal kapcsolatos további anyagok találhatóak az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Nanoszerkezetek Osztály honlapján: <http://www.mfa.kfki.hu/int/nano/> és <http://www.nanotechnology.hu/>

Elérhetőségek:

Budapest, Konkoly Thege 29-33, H-1121

P.O. Box 49, Budapest, H-1525

Tel: +(36-1)392-2222/1157

Fax: +(36-1)392-2226

Email: koos@mfa.kfki.hu

Irodalom

1. Kónya Z., Biró L. P., Hernádi K., Nagy J. B., Kiricsi I.: Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei; A Kémia Újabb Eredményei, 90. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2001.
2. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris Ph.: Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001
3. Kürti J.: A varázslatos szénatom; Fizikai Szemle **47/7** (1997) 276
4. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R.: Physics of carbon nanotubes; Carbon **33** (1995) 883-891
5. Biró L. P.: Nanovilág: A szén nanocsőtől a kék lepkeszárnyig; Fizikai Szemle 2003/11, 385

-
6. Heinze S., Tersoff J., Martel R., Derycke V., Appenzeller J., Avouris Ph.: Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors; *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 106801
 7. Ando Y., Zhao X., Shimoyama H., Sakai G., Kaneto K.: Physical properties of multiwalled carbon nanotubes; *Int. J. Inorg. Mat.* **1** (1999) 77-82
 8. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai: Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors; *Science* **287** (2000) 622 - 625
 9. A. Pecchia, M. Gheorghe, A. Di Carlo, P. Lugli: Modulation of the electronic transport properties of carbon nanotubes with adsorbed molecules; *Synth. Metals* **138** (2003) 89 - 93
 10. Cantalini C., Valentini L., Armentano I., Lozzi L., Kenny J.M., Santucci S.: Sensitivity to NO₂ and cross-sensitivity analysis to NH₃, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD; *Sensors and Actuators B* **95** (2003) 195–202
 11. Picaud F., Langlet R., Arab M., Devel M., Girardet C., Natarajan S., Chopra S., Rao A. M.: Gas-induced variation in the dielectric properties of carbon nanotube bundles for selective sensing; *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 114316
 12. Kiricsi I., Kónya Z., Niesz K., Koós A. A., Biró L. P.: Synthesis procedures for production of carbon nanotube junctions; *Proceeding of SPIE* **5118** (2003) 280-287
 13. Kónya Z., Vesselenyi I., Niesz K., Kukovecz A., Demortier A., Fonseca A., Delhalle J., Mekhalif Z., B.Nagy J., Koós A. A., Osváth Z., Kocsonya A., Biró L.P. and Kiricsi I.: Large scale production of short functionalized carbon nanotubes; *Chemical Physics Letters* **360** (2002) 429-435
 14. Koós A. A., Horváth Z. E., Osváth Z., Tapasztó L., Niesz K., Kónya Z., Kiricsi I., Grobert N., Rühle M., Biró L. P.: STM investigation of carbon nanotubes connected by functional groups; *Materials Science and Engineering C* **23** (2003) 1007–1011