

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО И СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ

© 2022 г. В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1, *},
Г. Н. Герасимов¹, Е. Ю. Спиридонова¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1–3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Рассмотрены данные об эффективности химических сенсоров, состоящих из бинарных смесей полупроводниковых оксидов металлов с различными проводящими и каталитическими свойствами. Эти сенсоры обладают высокой эффективностью при детектировании в воздухе таких отравляющих, воспламеняющихся и взрывоопасных газов, как водород, СО, метан, аммиак и озон. Показано, что разработанные сенсорные системы полезны для своевременного предупреждения о появлении в атмосфере упомянутых соединений в различных концентрациях.

DOI: 10.31857/S0023291222600328

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемое в последние десятилетия интенсивное развитие промышленного производства привело к ухудшению экологической обстановки, что связано главным образом с попаданием вредных веществ, таких как взрывоопасные, горючие и отравляющие газы, в окружающую среду. В качестве примеров можно привести выброс в атмосферу таких отравляющих и взрывоопасных газов как аммиак, используемый на различных хладокомбинатах, СО и метан, присутствующие в выхлопных газах и на угольных шахтах, соответственно, водород в предприятиях водородной энергетики и др. Для обеспечения безопасности человека необходимо регулярно проводить контроль за содержанием вредных веществ в окружающей среде.

Одним из наиболее эффективных методов быстрого и точного определения таких соединений является использование высокоэффективных химических сенсоров, способных детектировать различные газы при их концентрации в воздухе на уровне нескольких миллионных долей и даже ниже. Наиболее изученными являются газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, состоящие из частиц размером в интервале от единиц до 100 нм. Использование для приготовления чувствительных сенсорных слоев наноразмерных частиц приводит к образованию материала с вы-

сокой пористостью и способствует увеличению адсорбции анализируемого газа и скорости сенсорной реакции. Простота в изготовлении и применении таких сенсоров, а также малые размеры и низкая стоимость привели к их широкому распространению не только в промышленности, но и в качестве персональных детекторов.

Одним из первых оксидов металлов, используемых для создания химических сенсоров, является оксид олова SnO₂. Действительно, промышленное производство полупроводниковых газовых датчиков на основе оксида олова, разработанных японским ученым Наойоши Тагучи [1], было начато фирмой Фигаро во второй половине XX века. В последующих исследованиях, которые особенно интенсивно проводились в последние 20 лет, было установлено, что однокомпонентные металлоксидные сенсоры обладают недостаточно высокой эффективностью и, в частности, селективностью при детектировании смеси различных газов.

В то же время использование бинарных систем, состоящих из полупроводниковых металлоксидов с различными электронными характеристиками и химическими свойствами, позволяет в значительной степени повысить не только чувствительность, но и селективность кондуктометрических сенсоров (см., например, [2–6]). Поэтому в настоящее время основное внимание многочис-

ленных зарубежных и отечественных исследователей уделяется разработке композитных сенсорных систем, включающих помимо основного металлоксида добавки благородных металлов или содержащих смесь полупроводниковых металлоксидов различной природы. Основные результаты таких работ приведены в ряде обзоров, опубликованных в последние 10 лет (см., например, [3, 7–11]).

Общепринятый механизм сенсорного процесса при детектировании газов металлоксидными системами заключается в следующем. На воздухе в результате хемосорбции кислорода на поверхности металлоксида происходит его диссоциация и образуются различные кислородные анион-радикалы, такие как O_2^- , O^- , O^{2-} , захватившие электроны из зоны проводимости полупроводника.

В процессе детектирования молекулы анализируемого газа также адсорбируются на поверхности металлоксидного сенсорного слоя и взаимодействуют с кислородными анион-радикалами. При этом происходит освобождение захваченных этими анион-радикалами электронов, которые возвращаются в зону проводимости оксида и тем самым изменяют его проводимость. В результате, сенсорный отклик (S) при детектировании восстановительных газов определяют как $S = R_0/R_g$, а для окислительных – $S = R_g/R_0$, где R_0 и R_g – сопротивление сенсорной пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем анализируемый газ соответственно.

В соответствии с указанной схемой для обеспечения высокой эффективности чувствительный сенсорный слой должен обладать достаточно высокими каталитическими свойствами, способствующими протеканию диссоциации молекул кислорода и реакции его ионов с анализируемым газом. Кроме того, чувствительный сенсорный слой должен иметь высокую удельную поверхность, обеспечивающую хорошую адсорбцию анализируемого газа.

Следовательно, для достижения высокой эффективности сенсор должен состоять из полупроводниковых металлоксидных наночастиц, обладающих не только достаточной концентрацией электронов проводимости, но и высокой каталитической активностью. Также особенности сенсорных эффектов в бинарных металлоксидных системах определяются как специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, так и внедрением ионов металла одного металлоксида в кристаллы другого оксида, которое может происходить при формировании композита.

Основная цель наших работ заключается не только в разработке новых наноструктурированных быстрореагирующих сенсоров на основе легкодоступных и дешевых оксидов металлов с *n*- и *p*-типом проводимости (In_2O_3 , CeO_2 , NiO , CuO и др.),

способных эффективно определять наличие в атмосфере различных опасных газов, но и в освоении более прогрессивных и технологичных методов формирования металлоксидных композитов (в частности, гидротермального метода) позволяющих формировать системы, состоящие из обоих оксидов с узким распределением наночастиц по размеру, который находится в пределах 10–20 нм.

Исследование различных бинарных металлоксидных систем позволило нам получить наноструктурированные металлоксидные сенсоры, способные быстро и точно определять наличие в воздухе различных взрывоопасных, горючих и отравляющих газов. В этих работах для определения таких токсичных и взрывоопасных газов, как водород, CO , метан, аммиак и озон, использовали наноструктурированные смешанные металлоксидные системы, чувствительный слой которых состоит из наночастиц оксида с высокой концентрацией электронов проводимости (в первую очередь In_2O_3) и наночастиц каталитически активных оксидов (таких как CeO_2 , ZnO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 и др.) [13, 14]. Изменение природы металлоксидных компонентов и их содержания в чувствительном слое позволяет менять чувствительность и селективность сенсорного отклика для анализируемого соединения. [9, 11, 15].

Ниже приведены полученные нами данные, свидетельствующие о высокой сенсорной эффективности изученных систем при детектировании отравляющих и взрывоопасных газов. Эти данные со всей очевидностью показывают, что использование бинарных металлоксидных композитов позволяет своевременно и точно выяснять наличие опасных газов в окружающей среде, а следовательно, способствует обеспечению безопасности при работе с этими газами.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА

Широкое использование водорода в процессах “Водородной энергетики” в качестве средства для зарядки, транспортировки и потребления энергии, а также тот факт, что при концентрации от 4 об. % он образует с воздухом взрывоопасную смесь делает контроль за его содержанием в окружающей среде исключительно актуальным.

Как показали наши исследования, высокой сенсорной активностью на водород обладает наноструктурированная система $CeO_2-In_2O_3$, полученная методом импрегнирования In_2O_3 оксидом церия [16]. Для формирования чувствительного сенсорного слоя нанокристаллический порошок In_2O_3 выдерживали в течение суток в водном растворе церий аммоний нитрата $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Затем воду выпаривали, оставшийся порошок сушили при $100^\circ C$ и после этого прокаливали на воздухе при $400-500^\circ C$ в течение 5 ч. В результате

такой термической обработки церий аммоний нитрат распадается с образованием гидроксида церия, который при дальнейшем нагревании трансформируется в CeO_2 .

Полученный таким образом импрегнированный образец представлял собой композит, состоящий из нанокристаллов In_2O_3 , размер которых составлял около 100 нм, на поверхности которых находились малые кластеры CeO_2 размером около 5–10 нм (рис. 1).

Величина сенсорного отклика на водород, представляющая отношение сопротивления сенсора на воздухе и в присутствии водорода, сильно зависит от температуры и содержания в композите импрегнированного CeO_2 , а также природы матричного оксида. Оптимальная температура для системы CeO_2 – In_2O_3 составляет 250–270°C. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, добавление до 10 вес. % CeO_2 к оксиду индия приводит к существенному увеличению сенсорного отклика на 1100 ppm (0.11%) водорода, достигающего для системы с 3 вес. % CeO_2 величины 220. Наблюдаемое увеличение сенсорного эффекта обусловлено каталитической активностью нанокластеров CeO_2 , находящихся на поверхности нанокристаллов In_2O_3 .

Кластеры CeO_2 содержат высокую концентрацию кислородных вакансий – центров диссоциативной хемосорбции водорода и кислорода [17]. Атомы водорода, образующиеся на поверхности кластеров, могут переходить на кристаллы In_2O_3 , где реагируют с образовавшимися при диссоциации кислорода анион-радикалами O^- , присутствующими на поверхности этих нанокристаллов, освобождая захваченные электроны и повышая тем самым проводимость композита. Такая сенсбилизация сенсорного эффекта кластерами CeO_2 происходит, вероятнее всего, на границе раздела между этими кластерами и поверхностью In_2O_3 , и уменьшение этой границы вследствие агрегации кластеров можно рассматривать как одну из причин наблюдаемого снижения сенсорного эффекта с увеличением концентрации CeO_2 .

Следует отметить, при использовании в качестве матричного оксида не In_2O_3 , а SnO_2 , обладающего значительно меньшей концентрацией электронов проводимости по сравнению с In_2O_3 , добавки оксида церия не только не приводят к повышению сенсорного отклика на водород, но существенно уменьшают его, и уже в присутствии 3 вес. % оксида церия сенсорный отклик композита CeO_2 – SnO_2 на водород полностью отсутствует [16].

Еще более эффективным сенсором на водород является композитная система SnO_2 – In_2O_3 , сформированная в результате импрегнирования нанопорошка In_2O_3 оксидом олова [18]. В этой системе

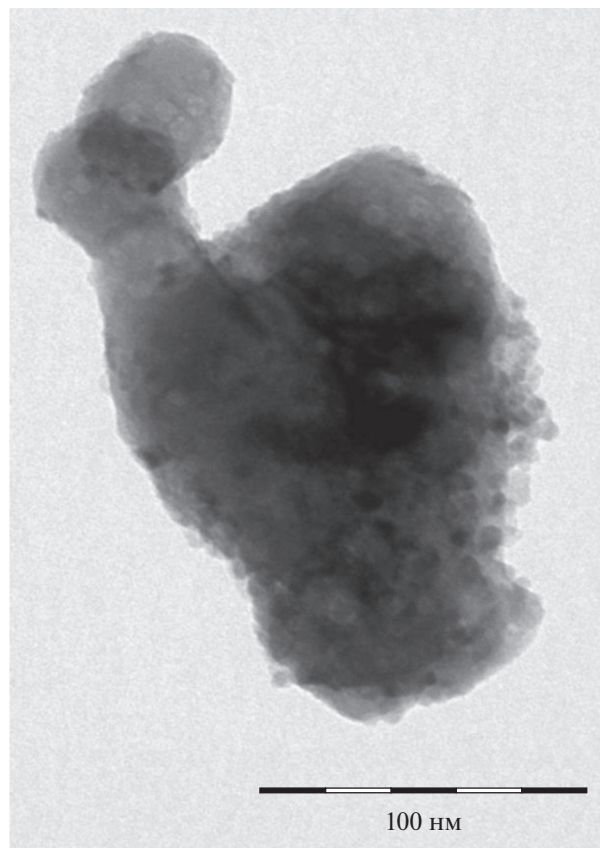


Рис. 1. ПЭМ-изображение композита 3% CeO_2 –97% In_2O_3 , синтезированного методом импрегнирования.

при содержании импрегнированного оксида олова 40 вес. % сенсорный отклик на 1100 ppm водорода при температуре 340°C достигает 1380 (см. табл. 2), даже при концентрации водорода 60 ppm (0.006%) отклик композита составляет около 200. По своей эффективности при детектировании водорода данная система значительно превосходит эффективность системы SnO_2 – In_2O_3 , получен-

Таблица 1. Зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ppm водорода от состава наноструктурированного композита CeO_2 – In_2O_3 . Температура – 265°C

Содержание CeO_2 в композите CeO_2 – In_2O_3 , вес %	Максимальный сенсорный отклик (R_0/R_g)
0	75
3	220
10	157
20	2.3
40	2.2
60	1.2

Таблица 2. Зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ppm водорода от состава наноструктурированного композита SnO₂–In₂O₃. Температура – 320°C

Содержание SnO ₂ в композите SnO ₂ –In ₂ O ₃ , вес. %	Максимальный сенсорный отклик (R_0/R_g)
0	75
5	28
10	23
20	620
40	1380
60	525
80	590

ной методом трафаретной печати из водной суспензии смеси коммерческих нанопорошков этих оксидов размером 40–70 нм [19].

Важной характеристикой этих композитов является их высокая скорость отклика на водород при его концентрации в интервале от 60 до 1100 ppm. На рис. 3 представлена кинетика изменения сопротивления композита, содержащего 40 вес. % SnO₂, в процессе детектирования водорода при 320°C. Видно, что при всех изученных концентрациях водорода время отклика составляет около 1 с. По этому показателю, который является важным параметром, определяющим практическую ценность материала, данная сенсорная система является одним из самых эффективных металлоксидных

сенсоров. Так, время отклика на водород оксида олова, допированного CeO₂, составляет около 10 с [20].

В приведенных выше примерах сенсорный композит состоит из металлоксидов с проводимостью *n*-типа. Однако сенсбилизация отклика на водород наблюдается и при использовании оксида *n*-типа (In₂O₃) в сочетании с оксидом металла *p*-типа (Co₃O₄) [21]. Полученные нами результаты показали, что при добавлении к In₂O₃ 10 вес. % оксида кобальта Co₃O₄, не изменяющего *n*-тип проводимости композита, наблюдается увеличение отклика на 1100 ppm водорода до 1300, что на порядки превышает отклик чистых In₂O₃ и Co₃O₄.

Этот эффект обусловлен высокой каталитической активностью нанокластеров Co₃O₄ на поверхности частиц In₂O₃, обеспечивающих проводимость композита. Эти нанокластеры катализируют адсорбцию и диссоциацию O₂, с образованием кислородных атомов, переходящих на поверхность частиц In₂O₃ и захватывающих электроны проводимости с превращением в активные центры сенсорной реакции O⁻. В результате, увеличивается концентрация таких центров и растет сенсорный отклик [21].

Следует отметить, что резкая сенсбилизация сенсорного отклика малыми добавками оксида кобальта была установлена ранее и в системе SnO₂–Co₃O₄ [22].

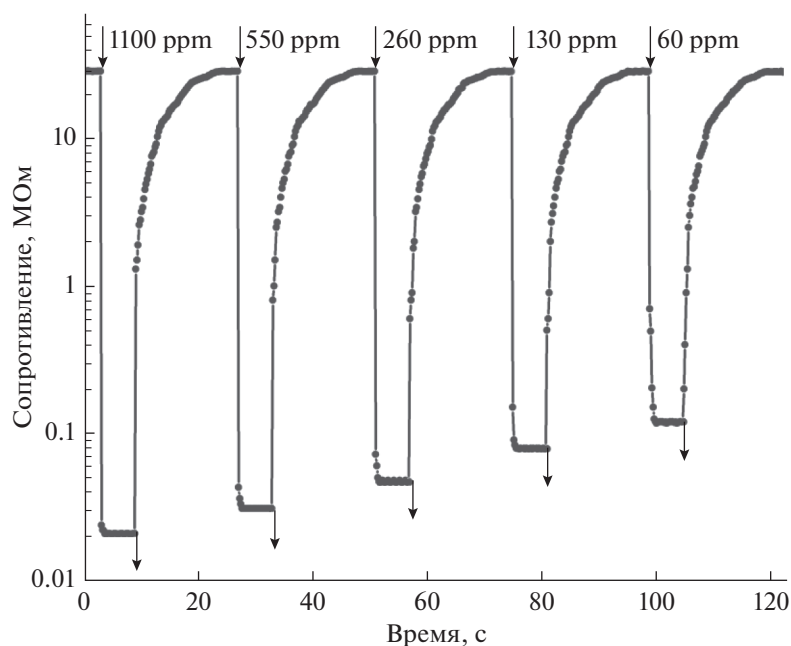


Рис. 2. Кинетика изменения сопротивления композита 40% SnO₂–60% In₂O₃ при напуске водорода и после его удаления. Температура – 320°C.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Монооксид углерода или угарный газ, присутствующий в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, а также образующийся в процессе неполного сгорания различных других видов топлива, является исключительно сильным отравляющим веществом. При вдыхании он попадает в кровь и реагирует с гемоглобином, приводя в конечном итоге к развитию кислородной недостаточности. Легкая степень отравления наступает уже при концентрации угарного газа в воздухе 800 ppm (0.08%). Повышение концентрации CO до 0.32% вызывает двигательный паралич и обморок; смерть наступает примерно через полчаса. При концентрации CO 1.2% и выше развивается молниеносная форма отравления, летальный исход наступает максимум через 3 мин. Максимально разовая ПДК для CO составляет 5 мг/м³, а среднесуточная – 3 мг/м³.

Этот газ не имеет ни запаха, ни цвета, поэтому для его обнаружения особенно необходимы эффективные сенсоры. В отличие от водорода монооксид углерода не подвергается диссоциации. Видимо, с этим связан тот факт, что отклик различных металлоксидных сенсоров на CO значительно меньше, чем отклик на водород.

В отличие от появившихся в последнее время работ, в которых для детектирования CO использовали композиты, содержащие дорогостоящие благородные металлы [23, 24], разработанные нами высокоэффективные сенсоры содержали только значительно более дешевые легкодоступные оксиды металлов. Перспективной сенсорной системой для детектирования CO является наноструктурированный композит, состоящий из *n*- и *p*-типа оксидов металлов, например In₂O₃ и Co₃O₄ [21]. Максимальный отклик на CO был достигнут в системе, содержащей 10 вес. % Co₃O₄. При содержании в воздухе 930 ppm (0.093%) CO и температуре 350°C величина сенсорного отклика достигала 22; при концентрации CO в воздухе 350 ppm (0.035%) отклик этого сенсора составлял 14.5. По этому показателю система In₂O₃-Co₃O₄ находится на уровне наиболее эффективных систем, в состав которых входит золото, NiO-Au(SnO₂) и Au-SnO₂ [8]. Важно, что при обеих исследованных концентрациях CO время достижения 90% максимального отклика не превышало 1 с. Такое время отклика значительно отличается от времени отклика ~50 с, наблюдаемого при детектировании CO системой In₂O₃-SnO₂, сформированной гидротермальным методом [25].

Монооксид углерода, как и водород, является восстановителем поэтому sensibilizing действие Co₃O₄ при детектировании монооксида углерода сенсором Co₃O₄-In₂O₃ можно

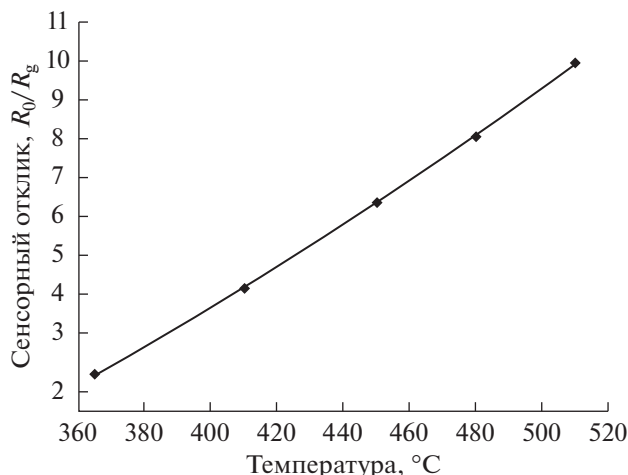


Рис. 3. Зависимость сенсорного отклика пленки 3% ZnO–97% In₂O₃ от температуры. Концентрация NH₃–300 ppm.

объяснить так же, как и при детектировании водорода, каталитической активностью Co₃O₄.

Отличительной чертой изученной нами сенсорной системы Co₃O₄-In₂O₃ является ее значительно более высокая эффективность при детектировании водорода по сравнению с CO. Действительно, максимальный отклик композита, содержащего 10% Co₃O₄, на водород практически на 2 порядка превышает отклик на CO. Этот факт позволяет использовать эту систему для надежного селективного детектирования водорода в присутствии CO.

По своей эффективности система Co₃O₄-In₂O₃ значительно превосходит наноструктурированный композит ZnO-In₂O₃, для которого максимальный отклик на CO практически не зависит от состава композита. При концентрации CO в воздухе 4600 ppm (0.46%) и температуре 450°C величина максимального отклика в этой системе не превышала 20 [26].

Повышение сенсорного отклика на CO при добавлении малых количеств Co₃O₄ к оксиду индия найдено также в системе In₂O₃-Co₃O₄-Au [27]. Сенсибилизирующий эффект оксида кобальта при детектировании CO установлен и в работе [28], где показано, что добавление 0.5 мол. % Co₃O₄ к SnO₂ повышает отклик на CO в 128 раз.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АММИАКА

Аммиак является газом удушающего и нейротропного действия, способным при ингаляционном поражении вызывать токсический отек легких и тяжелое поражение нервной системы. Токсический отек легких развивается при воздействии аммиака с концентрацией 1.5 г/м³ в течение часа. Кратковременное воздействие аммиака в концентрации

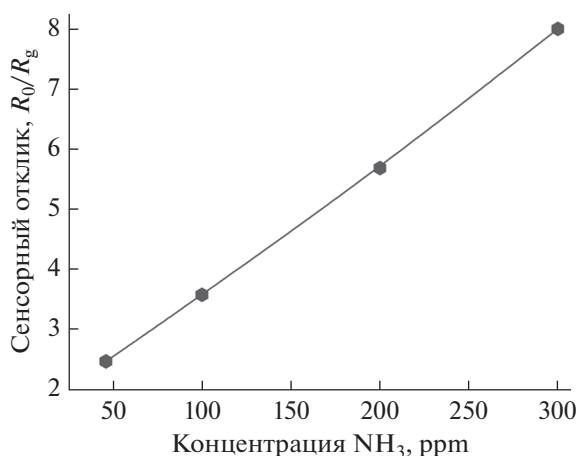


Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика пленки 3% ZnO–97% In₂O₃ от концентрации аммиака. Температура – 480°C.

3.5 г/м³ и более быстро приводит к развитию общетоксических эффектов. При действии концентраций аммиак в интервале от 7 до 20 г/м³ наблюдается возникновению дерматита. По своей токсичности он относится к 4-му уровню опасности.

Как и в случае других восстановительных газов, эффективными для обнаружения аммиака в воздухе являются сенсорные системы, состоящие из оксида металла с высокой проводимостью и оксида, обладающего каталитической активностью в процессе диссоциации. Так, система из проводящего оксида индия и каталитически активного оксида цинка, обладает достаточно высокой эффективностью при детектировании аммиака.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, чувствительность сенсора к аммиаку возрастает с повышением температуры детектирования. Оптимальной температурой детектирования аммиака в воздухе является 480°C. При более низкой температуре ухудшаются динамические характеристики сенсора (особенно время отклика) и его чувствительность. В то же время при более высокой температуре резко возрастает время релаксации сенсора до исходного состояния.

При использовании для детектирования системы 97 вес. % In₂O₃–3 вес. % ZnO при 480°C наблюдается линейная зависимость величины отклика от концентрации аммиака. При содержании в воздухе 300 ppm аммиака отклик составляет 8 (рис. 4), что близко к эффективности таких сенсорных систем, как Au–SnO₂ или V₂O₅–SnO₂ [25]

Время отклика в этом случае не превышает 2–3 с, а время релаксации сенсора после удаления аммиака – около 35 с. При более низкой температуре ухудшаются как чувствительность сенсора, так и его динамические характеристики (особенно время отклика). Повышение температуры, хо-

тя и приводит к некоторому росту сенсорного отклика, но сопровождается существенным увеличением времени релаксации.

Добавление к оксиду цинка с *n*-типом проводимости около 2 вес. % α - или γ -Fe₂O₃, характеризующихся проводимостью *p*-типа, также приводит к формированию сенсорного материала, способного обнаруживать в воздухе малые концентрации аммиака. Величина отклика на 300 ppm аммиака при этом, как правило, составляет 4–10.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МЕТАНА

Метан не является отравляющим веществом, но в смеси с воздухом при концентрации 4.4–17% он становится взрывоопасным. В наибольшей степени взрывоопасной является воздушная смесь, содержащая 9.5 об. % метана. Выделение метана из угольных пластов в угледобывающих шахтах довольно часто приводит к взрывам и многочисленным человеческим жертвам. Одной из наиболее крупных является авария на шахте Бэньсиху в Китае в результате взрыва угольной пыли, в результате которой погибло более полутора тысяч человек. Метан также играет заметную роль в глобальном потеплении, поскольку его парниковый потенциал превышает таковой у CO₂ в 30 раз, а большая часть объема его эмиссии не контролируется. Как и CO, метан не обладает запахом, что обуславливает необходимость использования специальных приборов для его определения.

Малая химическая активность метана приводит к тому, что при его детектировании индивидуальными оксидами, такими как WO₃, SnO₂, In₂O₃ или ZnO, процесс необходимо проводить при температуре, близкой к 500°C. В то же время применение для обнаружения метана композитных сенсоров, состоящих из In₂O₃ с высокой концентрацией электронов проводимости и каталитически активного ZnO, позволило получить материал, обладающий высокой сенсорной активностью, а также значительно понизить температуру детектирования и тем самым существенно уменьшить потребляемую измерительным прибором мощность. Детальные исследования показали, что оптимальными свойствами обладает система, состоящая из 20 вес. % ZnO и 80 вес. % In₂O₃. При содержании в воздухе 2.5% метана и температуре 350°C сенсорный отклик такого композита, достигаемый в течение 1–1.5 с, превышал 25.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ОЗОНА

К числу распространенных отравляющих веществ можно отнести также и озон. Хотя при умеренных концентрациях в воздухе озон не является токсичным газом, при повышении его концентрации выше ПДК он становится исключительно

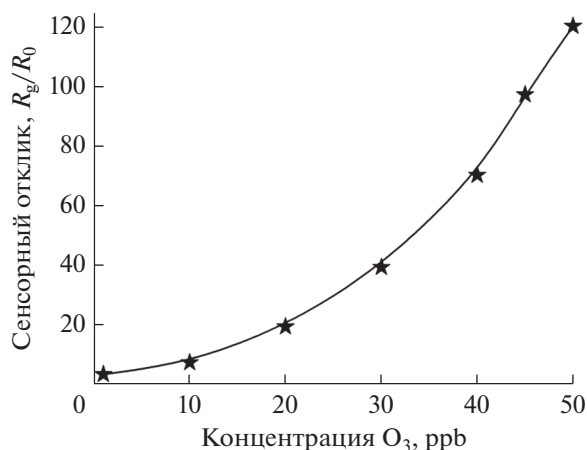


Рис. 5. Зависимость сенсорного отклика пленки 3%Fe₂O₃–97%In₂O₃ от концентрации озона. Температура – 250°C.

опасным для человека. Отравиться этим газом возможно не только на производстве, но и летом на свежем воздухе при высокой температуре, когда его концентрация в атмосфере возрастает в несколько раз. Поэтому среди опасных веществ в России этот газ относится к первому, самому высокому классу опасности. В населенных местах среднесуточная ПДК озона равна 0.03 мг/м³, а его минимальная смертельная концентрация (LC₅₀) в воздухе составляет 4.8 ppm. Всемирная организация здравоохранения относит озон к веществам беспорогового действия. Поэтому длительное пребывание в местах, содержащих даже самые малые концентрации озона, является небезопасным.

Одной из самых чувствительных сенсорных систем для обнаружения озона в воздухе является изученная нами система Fe₂O₃–In₂O₃, содержащая 3 вес. % оксида железа [29]. Сенсорная активность такого наноструктурированного композита зависит от метода его получения и температуры. Наши исследования показали, что тонкие пленки Fe₂O₃–In₂O₃, полученные лазерной абляцией соответствующих мишеней на подложки из оксида алюминия, обладают значительно более высокой эффективностью по сравнению с более толстыми пленками, сформированными методом трафаретной печати из водных суспензий этих оксидов. Установлено также, что отклик тонких пленок Fe₂O₃–In₂O₃ на 100 ppb (частей на миллиард) озона при 250°C составляет 350, в то время как отклик пленок такого же состава, полученных методом трафаретной печати, на 180 ppb озона равен 50.

Повышение температуры сенсора приводит к уменьшению отклика, который составляет 225 и 27 при 300 и 375°C соответственно. Важно также, что по своей чувствительности полученный нами сенсор, по крайней мере, не уступает используемому

в настоящее время электрохимическому прибору, а по кинетическим показателям превосходит его. Действительно, сенсор на основе пленок Fe₂O₃–In₂O₃ позволяет надежно обнаруживать озон даже при его концентрации менее 10 ppb (рис. 5), причем время достижения максимального отклика для нашего сенсора и время его релаксации составляют 1.5–2 и 3–4 мин, тогда как для электрохимического сенсора они равны 3.5–4 и 15 мин соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены наноструктурированные композитные металлоксидные сенсоры, состоящие, с одной стороны, из оксида индия, обладающего достаточно высокой проводимостью, и с другой – оксидов с высококаталитической активностью в процессах диссоциации кислорода и анализируемого газа и в реакции образующихся ионов (таких как CeO₂, ZnO, Co₃O₄ и др.). Найдены оптимальные составы металлоксидных композитов, обладающих максимальной сенсорной активностью при детектировании водорода, монооксида углерода, аммиака, метана и озона и исключительно высокой скоростью отклика на анализируемый газ.

По сенсорной чувствительности полученные нами сенсорные системы находятся на уровне показателей лучших металлоксидных сенсоров. При детектировании водорода при его содержании в воздухе 0.1% сенсорный отклик составляет приблизительно 1500. Вместе с тем по своему быстродействию наши образцы заметно превосходят приведенные в литературе сенсорные системы: время их срабатывания составляет ~1 с. Установлена большая разница в величине отклика на водород и СО таких сенсоров, как Co₃O₄–In₂O₃, что позволяет использовать их для селективного детектирования водорода в присутствии монооксида углерода.

Таким образом, разработаны сенсорные системы, которые в перспективе могут быть использованы в качестве агентов, обеспечивающих химическую безопасность, поскольку они способны своевременно предупреждать о появлении в атмосфере отравляющих, взрывчатых и воспламеняющихся соединений в концентрациях, превышающих ПДК. По совокупности эксплуатационных и технологических характеристик в ряде случаев эти системы превосходят используемые в настоящее время методы обнаружения газов.

В то же время непрерывное развитие промышленного производства и связанное с этим ухудшение экологической обстановки требует дальнейшего развития новых подходов к созданию более эффективных сенсорных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер №122040500071-0) и гранта РФФИ № 20-07-00158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taguchi N.* Gas-detecting device // Pat. U.S. 3,631,436. 1971.
2. *Yamazoe N., Kurorawa Y., Seiyama T.* Effects of additives on semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1983. V. 4. P. 283–289. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85034-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85034-3)
3. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* The mechanisms of sensory phenomena in binary metal-oxide nanocomposites // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V. 240. P. 613–624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.007>
4. *Korotcenkov G., Cho B.K.* Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V. 244. P. 182–210. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>
5. *Schwarz A., Contescu C., Contescu A.* Methods for preparation of catalytic materials // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 477–510. <https://doi.org/10.1021/cr00035a002>
6. *Кривецкий В.В., Понзони А., Комини Э., Бадалян С.М., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Материалы на основе модифицированного SnO₂ для селективных газовых сенсоров // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46. № 10. С. 1218–1224.
7. *Korotcenkov G., Cho B.K.* The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2012. V. 58. P. 167–208. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001>
8. *Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // *Успехи химии* 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941.
9. *Miller D.R., Akbar S.A., Morris P.A.* Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 204. P. 250–272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>
10. *Miller T.A., Bakrania S.D., Perez C., Wooldridge M.S.* Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications // *Functional Nanomaterials*. 2006. V. 30. P. 453–476.
11. *Dey A.* Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // *Materials Science & Engineering B*. 2018. V. 229. P. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
12. *Walker J.M., Akbar S.A., Morris P.A.* Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. V. 286. P. 624–640. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.049>
13. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Rosenber V.I.* Gas sensitive materials for gas detection and method of making // Pat. U.S. 8,338,206 B2. 2012.
14. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Rosenber V.I., Ferguson L.* Sensitive materials for gas sensing and method of making same // Pat. U.S. 8,501,269 B2. 2013.
15. *Degler D., Weimar U., Barsan N.* Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. P. 2228–2249. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>
16. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* Effect of interaction between components of In₂O₃–CeO₂ and SnO₂–CeO₂ nanocomposites on structure and sensing properties // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. V. 279. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.093>
17. *Badri A., Binet C., Lavalley J.C.* An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H₂ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 4669–4673. <https://doi.org/10.1039/FT9969204669>
18. *Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* Chemical modification of impregnated SnO₂–In₂O₃ nanocomposites due to interaction of sensor components // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 883. P. 160817(1–8). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160817>
19. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Effect of composition on sensing properties of SnO₂⁺ In₂O₃ mixed nanostructured films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. V. 169. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.064>
20. *Mou H., Sun Y., Zeng Z., Zhao H., An B., Xu J., Wang X.* Low-temperature hydrogen detection sensor based on CeO₂-doped SnO₂ // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. V. 31. P. 15785–15793. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04141-9>
21. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В., Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Грехов М.М., Ализаде Р.А., Трахтенберг Л.И.* Сенсорные свойства наноструктурированных систем на основе оксида индия, содержащих Co₃O₄ или ZrO₂ // *Химическая физика*. 2018. Т. 37. № 1. С. 76–82.
22. *Choi U.S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N.* Sensing properties of SnO₂–Co₃O₄ composites to CO and H₂ // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004. V. 98. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.09.033>
23. *Hwang J., Jung H., Shin H.-S., Kim D.-S., Kim D.S., Ju B.-K., Chun M.* The effect of noble metals on co gas sensing properties of In₂O₃ nanoparticles // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 4903. <https://doi.org/10.3390/app11114903>
24. *Sun Y., Zhao Z., Zhou R., Li P., Zhang W., Suematsu K., Hu J.* Synthesis of In₂O₃ nanocubes, nanocube clus-

- ters, and nanocubes-embedded Au nanoparticles for conductometric CO sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. V. 345. P. 130433. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130433>
25. *Nam B., Ko T.-K., Hyun S.-K., Lee C.* CO Sensing properties of chemiresistive $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ composite nanoparticle sensors // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2020. V. 22. P. 4344–4348. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17577>
26. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Iegbusi O.J.* Conductivity and sensing properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ mixed nanostructured films: effect of composition and temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. V. 187. P. 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.017>
27. *Yamaura H., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* Highly selective CO sensor using indium oxide doubly promoted by cobalt oxide and gold // *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. V. 144. № 6. P. L158. <https://doi.org/10.1149/1.1837710>
28. *Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. V. 65. № 1–3. P. 39–41. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00456-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00456-6)
29. *Бельшиева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И.* Сенсорные свойства пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$: детектирование низких концентраций озона в воздухе // *Журнал физической химии*. 2008. Т. 82. № 10. С. 1921–1926.