

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ZnO ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА В ВОЗДУХЕ

© 2020 г. Т. В. Бельшева¹, Е. Ю. Спиридонова^{1,2}, М. И. Иким^{1*},
Г. Н. Герасимов¹, В. Ф. Громов¹, Л. И. Трахтенберг¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019;

после доработки 04.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Исследована эффективность наноструктурированных систем 85% ZnO–15% In₂O₃ и 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃ для детектирования паров этанола при их концентрации в воздухе от 25 до 104 ppm. В изученных условиях обе системы характеризуются высокой стабильностью и чувствительностью, которая практически не изменяется в присутствии паров воды. При температуре 370 °С для обеих сенсорных систем время отклика не превышало 5 с. Во всем исследованном интервале концентраций этанола чувствительность трехкомпонентной сенсорной системы была выше чувствительности двухкомпонентной. Величина сенсорного отклика трехкомпонентной системы на концентрацию этанола 38 ppm при 370 °С составила 12. Обсуждаются причины, обуславливающие влияние состава металлоксидного композита на его сенсорную активность.

Ключевые слова: наноструктурированные системы, металлоксид, сенсор, пары этанола, сенсорный отклик, селективность.

DOI: 10.31857/S0207401X20040056

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в литературе появилось большое количество работ, посвященных разработке сложных наноструктурированных металлоксидных систем для газового анализа [1, 2]. Известно, что селективность и динамические характеристики сенсоров во многом определяются структурой и составом чувствительного слоя [3–5].

Создание чувствительных сенсоров для детектирования паров этанола в воздухе важно для решения не только экологических, но и социальных проблем. В настоящее время в качестве сенсоров на этанол широкое распространение получили индивидуальные и смешанные наноструктурированные металлоксидные системы на основе оксида цинка. Сравнение чувствительности пленок ZnO, состоящих из наночастиц диаметром 30 нм и наностержней длиной 700 нм и шириной 50 нм, показало, что при 400 °С и концентрации этанола 250 ppm пленки из наночастиц оксида цинка в 5 раз чувствительнее пленок из наностержней ZnO [6]. Тонкие пленки, состоящие из эквимольных количеств ZnO и SnO₂, характеризуются высокой селективностью при детектировании этанола в воздухе в присутствии ряда других газов [7]. Действительно, сенсорный отклик на 200 ppm C₂H₅OH при тем-

пературе 300 °С составляет 4.69, в то время как отклик на 100 ppm C₃H₈, 100 ppm CO, 200 ppm H₂ и 5 ppm NO₂ при этой температуре находится в интервале 1.11–1.19.

В ряде работ показано, что добавки оксида железа к оксиду цинка уменьшают рабочую температуру сенсоров [8, 9]. Сенсорная система, состоящая из стержней Fe₂O₃ шириной 30 нм и длиной 150 нм, покрытых слоем ZnO толщиной 2–3 нм, при детектировании 50 ppm этанола обладает максимальной чувствительностью, равной 6.5 при 225 °С, и сохраняет свои свойства в течение 3 мес. [8]. Время отклика этой системы превышает 20 с, а время релаксации составляет более 60 с. Снижение температуры, при которой наблюдается максимальная чувствительность к этанолу, имеет место также в системе γ-Fe₂O₃ : In₂O₃ = 9 : 1 [10, 11]. Такие сенсоры проявляют высокую чувствительность к этанолу при более низкой температуре по сравнению с чистым In₂O₃.

Данная работа посвящена разработке перспективных в отношении чувствительности, быстродействия и долговременной стабильности наноструктурированных сенсорных систем на основе оксида цинка для детектирования паров этанола в воздухе. Ранее нами было показано, что сенсор-

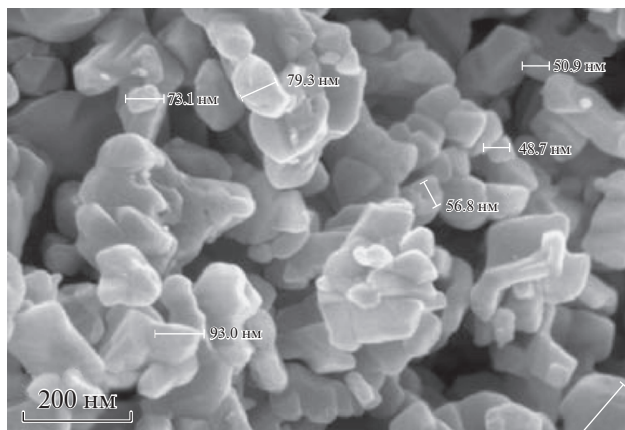


Рис. 1. Микрофотография нанокompозита 85% ZnO–15% In₂O₃.

ная система ZnO–In₂O₃ обладает высокой эффективностью при детектировании H₂ и CO, причем добавление к оксиду цинка около 15 вес.% In₂O₃ приводит к значительному увеличению сенсорного отклика [12]. Исходя из этого, а также учитывая обнаруженное в ряде работ промотирующее влияние оксида железа на сенсорный процесс [8–11], в данной работе изучено детектирование паров этанола двухкомпонентной системой 85% ZnO–15% In₂O₃ и трехкомпонентной системой 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сенсорные композитные системы, состоящие из 85% ZnO–15% In₂O₃ и 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃, приготовленные из нанокристаллических порошков ZnO, In₂O₃ и Fe₂O₃ с размером частиц 50–120 нм. Чистота используемых оксидов превышает 99.9%. Для получения сенсорных пленок смесь порошков, содержащую определенные количества нанопорошков и небольшое количество воды, тщательно перетирали в агатовой ступке для получения однородной суспензии. Полученные водные пасты, содержащие до 40% твердого порошка, наносили на пластины из поликора, снабженные платиновыми контактами для измерения сопротивления нанесенных пленок и нагревателем. Пластины с нанесенной на них пастой сушили при 120°C и затем отжигали при 550°C до достижения постоянного значения сопротивления образующейся металлоксидной пленки. Толщина пленок, измеренная по микрофотографиям сколов подложек с нанесенными на них пленками в сканирующем электронном микроскопе, составляла в среднем около 1 мкм.

Детектирование паров этанола осуществляли с помощью индикатора паров спирта АГ-1200, ра-

бота которого основана на хемосорбции паров этанола полупроводниковыми оксидами. К сенсору последовательно подключали дополнительное сопротивление R_L . Вся система, состоящая из сенсора и дополнительного сопротивления, находилась под постоянным напряжением U_c . При подаче паров этанола сопротивление сенсора падало, а следовательно, уменьшалось напряжение, подаваемое на сенсор. Поскольку полное напряжение в цепи при последовательном соединении, или напряжение на полюсах источника питания, равно сумме напряжений на отдельных участках цепи, то в результате уменьшения напряжения на сенсоре увеличивалось напряжение, измеренное на концах дополнительного сопротивления (U_{out}). Именно изменение этого напряжения в присутствии паров этанола измеряли в работе. Сенсорный отклик определяли как отношение напряжения U_{out} в присутствии этанола к напряжению в чистом воздухе U_0 .

Спирто-воздушную смесь, получаемую с помощью генератора ГС-1, подавали на сенсор, находящийся в реакционной камере, конструкция которой исключала проникновение в нее капельной влаги. Концентрация паров спирта в спирто-воздушной смеси варьировалась в интервале от 25 до 104 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные электронной микроскопии показывают, что приготовленные металлоксидные образцы 85% ZnO–15% In₂O₃ (рис. 1) и 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃ представляют собой однородную нанокompозитную пленку, размер наночастиц в которой составляет 50–120 нм, т.е. не отличается от размеров исходных нанопорошков.

Исследованная двухкомпонентная система 85% ZnO–15% In₂O₃ обладает способностью определять наличие паров этанола в воздухе: добавление этанола приводит к изменению электрических параметров сенсорной системы. Величина сенсорного отклика линейно возрастает при изменении концентрации этанола в воздухе от 38 до 104 ppm (рис. 2).

Исследование кинетики сенсорного эффекта системы показало, что во всем исследованном интервале концентраций этанола 90% сенсорного отклика достигается в течение 5 с, а 100%-ный сенсорный отклик достигается в течение 17 с. После удаления сенсора из среды, содержащей этанол, время его релаксации к исходному состоянию составляет 35–40 с.

Как следует из приведенных на рис. 3а данных, при детектировании этанола система 85% ZnO–15% In₂O₃ обладает высокой селективностью по отношению к парам воды. Действительно, сенсорный сигнал, наблюдаемый на воздухе при

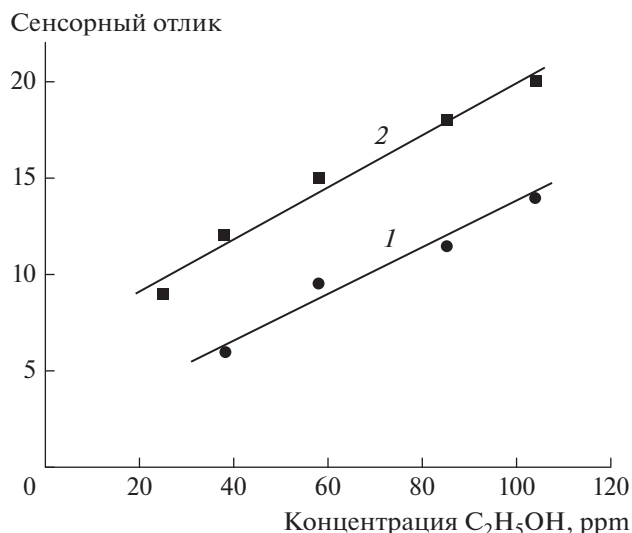


Рис. 2. Зависимость сенсорного отклика систем 85% ZnO–15% In₂O₃ (1) и 85% ZnO–2% In₂O₃–3% Fe₂O₃ (2) при детектировании этанола при 370 °С от его концентрации.

100%-ной влажности изменяется на 40% по сравнению с сигналом, наблюдаемым в отсутствие влаги. В то же время добавление 38 ppm этанола приводит к изменению этого сигнала на 500%. Сенсорный отклик при детектировании 38 ppm этанола, рассчитанный как отношение сигнала, полученного в присутствии этанола, к сигналу в чистом воздухе, составляет 6.2.

Исследована стабильность двухкомпонентной системы 85% ZnO–15% In₂O₃. Показано, что при использовании этого сенсора для детектирования 38 ppm этанола в течение 30 дней величина U/U_0 уменьшается не более чем на 8%.

Известно, что добавки оксида железа способны улучшать сенсорные свойства полупроводниковых оксидных систем [8, 9]. В связи с этим нами была исследована трехкомпонентная нанокompозитная система 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃, в которой часть оксида индия была заменена на оксид железа.

Действительно, во всем исследованном интервале концентраций этанола чувствительность трехкомпонентной системы заметно превышает чувствительность системы 85% ZnO–15% In₂O₃ (рис. 2). Введение оксида железа в сенсорную систему привело и к существенному улучшению ее динамических характеристик. Время достижения 100% сенсорного отклика при использовании трехкомпонентной системы для детектирования 38 ppm этанола составляет 5 с, а время релаксации не превышает 15–20 с (рис. 4).

Трехкомпонентная сенсорная система также проявляет высокую селективность при детектировании спирта в воздухе (рис. 3б) и обладает более высокой стабильностью. Величина сенсорного отклика (U/U_0) трехкомпонентной системы на 38 ppm этанола при 370 °С составила 12, т.е. в 2 раза выше, чем для двухкомпонентной системы, не содержащей оксида железа. Изменение сенсорного сигнала при эксплуатации сенсора в течение 6 мес. не превышает 5%.

Влияние состава многокомпонентного металлоксидного сенсора на его свойства обусловлено тем, что его чувствительность при многостадийном процессе детектирования этанола в воздухе в значительной степени зависит от начальной стадии сенсорного процесса — реакции распада этанола при его адсорбции на поверхности металлоксида. Направление реакции на этой стадии определяется кислотно-основными свойствами оксида, которые обусловлены электроотрицательностью катионов металла в металлоксиде. Адсорбция этанола на ос-

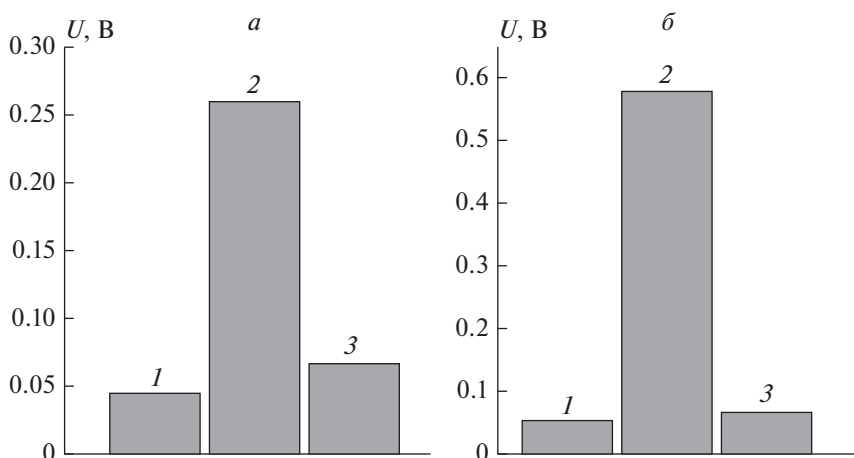


Рис. 3. Селективность систем 85% ZnO–15% In₂O₃ (а) и 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃ (б) при детектировании в воздухе: 1 — чистый воздух (U_0); 2 — 38 ppm C₂H₅OH; 3 — 100%-ная влажность. Температура 350 °С.

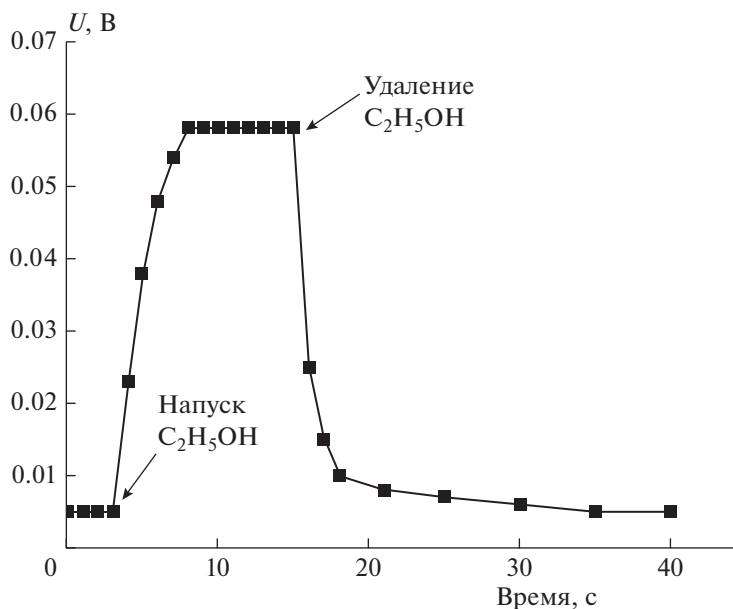
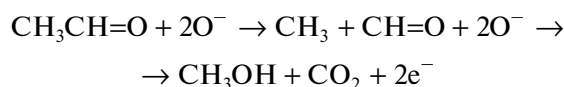


Рис. 4. Кинетика изменения электрических характеристик сенсорной системы 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃ при детектировании 38 ppm C₂H₅OH в воздухе при 370 °С.

новых оксидах металлов с низкой электроотрицательностью (льюисовские основания) приводит к дегидрогенизации этанола с образованием ацетальдегида. При высокой электроотрицательности катионов и, соответственно, кислотном характере металлоксида (льюисовская кислота) распад этанола происходит путем его дегидратации с образованием этилена [11]. Следующая стадия включает реакцию образующихся соединений с кислородными центрами O⁻, на поверхности металлоксида. Эта реакция сопровождается освобождением электронов и переходом этих электронов в зону проводимости полупроводникового металлоксида. Соответственно проводимость сенсора увеличивается, что и является сенсорным эффектом.

По сравнению с этиленом ацетальдегид имеет намного более высокую реакционную способность в реакции окисления под действием O⁻, поэтому только дегидрогенизация этанола дает значительный сенсорный эффект. Известно, что добавки Fe₂O₃ в нанокристаллический металлоксидный сенсор сильно увеличивают выход альдегида на начальной стадии взаимодействия сенсора со спиртами (рис. 4) и тем самым повышают сенсорный эффект при детектировании спиртов [11]. Окисление ацетальдегида, образующегося в присутствии в композите частиц Fe₂O₃, кислородными центрами O⁻ протекает на поверхности нанокристаллов ZnO, которые катализируют распад ацетальдегида на активные молекулы, реагирующие с O⁻, например, по схеме



с переходом “освобожденных” электронов в зону проводимости ZnO. Наличие в композите наночастиц In₂O₃ приводит к повышению сенсорного эффекта вследствие переноса электронов от In₂O₃ к ZnO под действием восстановительных соединений, в частности спиртов, устраняющих электроноакцепторные кислородные центры [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные нанокompозитные сенсорные системы 85% ZnO–15% In₂O₃ и 85% ZnO–12% In₂O₃–3% Fe₂O₃ проявляют высокую чувствительность и стабильность при детектировании этанола в воздухе. По своим сенсорным характеристикам трехкомпонентная система заметно превосходит систему 85% ZnO–15% In₂O₃. Время отклика на C₂H₅OH для трехкомпонентной системы не превышает 5 с. При детектировании этанола высокая влажность воздуха практически не влияет на сенсорный сигнал. Относительная ошибка в определении концентрации этанола при работе трехкомпонентной нанокompозитной системы в течение 6 мес. составляет не более 5%. Эта система может быть использована для детектирования этанола в выдыхаемом воздухе.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 45.22 № 0082-2018-0003 “Фундаментальные основы создания наноструктуриро-

ванных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2), и грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 18-29-25038_МК, 18-07-00551_а, 19-07-00141_а и 19-07-00251_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemical sensors: Simulation and modeling / Ed. Korotchenkov G. N.Y.: Momentum Press, 2012.
2. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J. et al.* // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 613.
3. *Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 168.
4. *Brinzari V., Damaskin I., Trakhtenberg L. et al.* // Thin Solid Films. 2014. V. 552. P. 225.
5. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Aleksandrova L.N. et al.* // Radiation Physics & Chemistry. 2002. V. 65. P. 479.
6. *Singh R.C., Singh O., Singh M.P., Chandi P.S.* // Sens. Actuators B. 2008. V. 135. P. 352.
7. *Kim K.-W., Cho P.-S., Kim S.-J. et al.* // Ibid. 2007. V. 123. P. 318.
8. *Si S., Li C., Wang X. et al.* // Ibid. 2006. V. 119. P. 52.
9. *Zhu C.L., Chen Y.J., Wang R.X. et al.* // Ibid. 2009. V. 140. P. 185.
10. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G. et al.* // Ibid. 2003. V. 93. P. 422.
11. *Ivanovskaya M.I., Kotsikau D.A., Taurino A., Siciliano P.* // Ibid. 2007. V. 124. P. 133.
12. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F. et al.* // Ibid. 2013. V. 187. P. 514.