

решетке PO_4^{3-}) СаГАП и СаФАП, с частичным замещением ионов OH^- на Cl^- (в случае первых) и F^- на OH^- (в случае вторых), что свидетельствует о необходимости дальнейшей оптимизации условий синтеза апатитов в солевых расплавах различной природы.

РЕЗЮМЕ. Методами кількісного рентгенівського фазового аналізу та ІЧ-спектроскопії вивчено вплив умов синтезу в сольовому розтопі (склад сольового розтопу та шихти, температура) на структурні особливості синтезованих кальцієвих гідроксо- і фтороапатиту. Встановлено, що зменшення температури до $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ сприяє синтезу стехіометричних матеріалів. Подальше зниження температури приводить до зростання дефектності структури.

SUMMARY. Influence of conditions of synthesis in saline melt (composition of saline melt and batch mixture, temperature) on structural features of synthesized calcium hydroxyl- and fluorapatite with the methods of the quantitative X-ray phase analysis and IR-spectroscopy is studied. It is established that reduction of tempe

perature of synthesis up to $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ positively affects on stoichiometry of materials. The further decrease in temperature results in increase of defectiveness of structure.

1. *Каназав Т.* Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. *Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В.* Апатиты. -Киев: Академперіодика, 2002.
3. *Пат. 69746А, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
4. *Пат. 78156, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
5. *Пат. 72729А, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.03.2005; Бюл. № 3.
6. *Декларац. пат. 13247, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.03.2006; Бюл. № 3.
7. *Марків В.Я., Белявіна Н.М.* Тези доп. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали", КФМ'97. -14-16 жовтня 1997, Львів. -С. 260—261.
8. *Данильченко С.Н.* Вісн. СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. -2007. - № 2. -С. 33—59.
9. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения / Пер. с англ. под. ред. А.И. Шерешевского. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 23.01.2009

УДК 543.272.2

А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко

СРАВНЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И МЕТОДА СООСАЖДЕНИЯ

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) исследована структура двух оксидных сенсорных материалов S-1 и S-2, полученных с помощью метода соосаждения и с использованием золь-гель метода соответственно. Установлено влияние условий получения материалов на их морфологию. Исследование сенсоров, изготовленных с применением синтезированных материалов, показало, что материал, полученный золь-гель методом, с применением этандиола-1,2 в качестве реакционной среды, обеспечивает более высокую чувствительность сенсоров к водороду и лучшее быстродействие.

Проблема создания высокочувствительных, надежных и долговечных сенсоров токсичных и взрывоопасных газов, таких, как H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , NO_2 и др., является очень актуальной. Это связано с необходимостью контроля окружающей среды и обеспечения безопасной работы в промышленности [1—3].

Среди различных типов газовых сенсоров

наиболее известны химические [4], акустические [5] и адсорбционно-полупроводниковые (АПС) [6]. Последние пользуются большим спросом, поскольку они достаточно просты в производстве, обладают высокой чувствительностью, хорошим быстродействием, возможностью работы в широком диапазоне температур окружающей среды.

В качестве сенсорного материала АПС широ-

© А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, 2009

ко используются полупроводниковые оксиды, такие, как SnO_2 , TiO_2 , ZnO и др. При этом важнейшее значение имеет методика получения оксидного материала, так как она определяет его морфологию и, следовательно, функциональные свойства. На смену классической методике осаждения оксидов из растворов их солей аммиаком [7] в настоящее время разрабатывают более перспективные пути получения наноразмерных материалов с узким диапазоном дисперсности частиц по размерам, одним из которых является золь-гель метод [8, 9]. В ряде работ, при применении этого метода, в качестве реакционной среды (или для получения соединений-прекурсоров) использовали этиленгликоль [9—11].

Цель нашей работы — сравнение морфологии и сенсорных свойств двух наноматериалов, имеющих одинаковый состав (SnO_2 , легированный 0.15 % мас. Sb_2O_3 и пропитанный $3.2 \cdot 10^{-2}$ М раствором CoCl_2), но полученных с помощью разных методов — с применением методики соосаждения из водных растворов (материал S-1) и с помощью одного из вариантов золь-гель метода, описанного в [9] с применением этиленгликоля в качестве реакционной среды (материал S-2).

Исходными веществами для синтеза материалов были $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , этандиол-1,2, 25 %-й водный раствор NH_3 и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, все реактивы марки ч.д.а. Для приготовления материала S-1 использовали методику, описанную в [12]: соответствующие гидроксиды олова(IV) и сурьмы(III) осаждали аммиаком из смеси растворов их хлоридов в воде (0.15 % мас. в пересчете на Sb_2O_3), полученный осадок отфильтровывали, промывали водой от хлорид-ионов, сушили при 120°C и спекали по заданному температурному режиму от 25 до 580°C в программируемой печи GERO (Германия). При этом получали желтый мелкокристаллический материал. Синтез материала S-2 проводили по следующей схеме [13]: растворяли смесь $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и SbCl_3 (0.15 % мас. в пересчете на Sb_2O_3) в этиленгликоле при нагревании до 80°C и перемешивании. Полученный раствор переносили в керамическую чашку и выдерживали при 120°C на песчаной бане до испарения приблизительно 80 % растворителя (по объему). Полученный темно-бурый вязкий гель подвергали старению на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин, затем выдерживали в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение двух дней. Полученный таким образом коричневый

ксерогель подвергали термообработке при ограниченном доступе воздуха по заданному температурному режиму от 25 до 600°C в программируемой печи GERO, в результате чего получали светло-желтый легкий материал. Оба материала S-1 и S-2 пропитывали $3.2 \cdot 10^{-2}$ М раствором CoCl_2 , с последующей сушкой при 90°C и повторном спекании каждого на воздухе по одной и той же температурной программе (конечная температура спекания — 590°C). Полученные материалы использовали для изготовления планарных керамических сенсоров размером 2.2×2.2 мм согласно технологии, описанной в работе [14].

Исследование чувствительности сенсоров проводили на специальных электрических стендах с использованием аттестованных воздушно-водородных газовых смесей в диапазоне концентраций 40—1145 ppm. Мерой чувствительности сенсоров считали величину (γ), которую рассчитывали из отношения значения сопротивления сенсора в чистом воздухе (R_0) к значению его сопротивления в присутствии водорода (R_g) одной и той же концентрации. Быстродействие сенсоров исследовали на тех же стендах при скорости подачи газа 0.4 л/мин. Характеристикой быстродействия было время $T_{0.7}$, при котором величина сигнала сенсора достигает 70 % от своего максимального значения.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли с помощью метода тепловой десорбции аргона на газохроматографической установке (хроматограф ЛХМ-8МД). Образцы предварительно тренировали в потоке гелия при 200°C в течение 2 ч для удаления адсорбированных веществ. В качестве эталонов использовали оксиды алюминия с удельными поверхностями $S_{\text{уд}}^{\text{эт}} = 4.2$ и $22 \text{ м}^2/\text{г}$.

Электроннограммы и микрофотографии материалов были получены на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) SELMI ПЭМ-125K при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для исследований ТЭМ перетирали в агатовой ступке с этиловым спиртом, полученную суспензию наносили на медную сеточку, покрытую пленкой углерода. Сеточку высушивали в вакууме при 150°C .

На рис.1 представлены микрофотографии материалов S-1 (а) и S-2 (б) и соответствующие электроннограммы материалов. Видно, что морфология материалов, полученных с использованием двух разных методик, сильно различается. Средний диаметр наночастиц материала S-1 находится в ди-

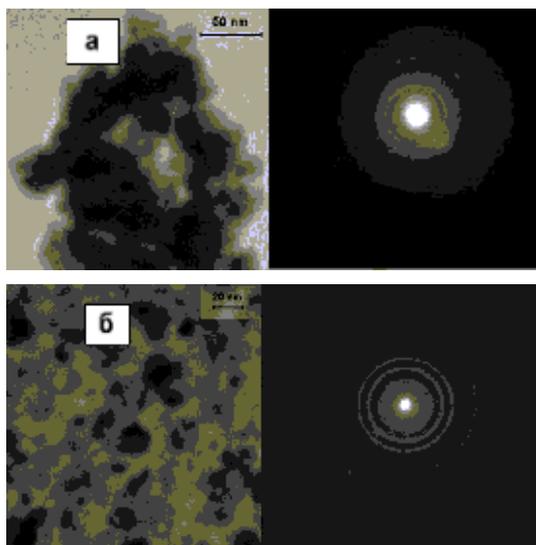


Рис. 1. ТЭМ изображения и электронограммы материалов S-1 (100 кВ, $\times 25000$) (а) и S-2 (100 кВ, $\times 40000$) (б).

апазоне от 25 нм и выше, при этом частицы материала агрегированы в большие агломераты (на рисунке представлен один из таких агломератов). На микрофотографии материала S-2 видно, что средний размер частиц находится в диапазоне от 5 до 25 нм, при этом частицы не агрегированы, а находятся на поверхности в виде тонкой пленки. Сравнение электронограмм полученных материалов показывает, что в обоих случаях реализуется тетрагональная структура оксида олова — касситерит с соответствующими параметрами решетки: $a = 0.4738$, $c = 0.3188$ нм [15, 16].

В таблице приведены данные чувствительности к водороду сенсоров, полученных с использованием синтезированных наноматериалов. Видно, что для каждой из исследованных концентраций водорода при мощностях нагревателя сенсора 0.25 и 0.35 Вт сенсоры на основе материала S-2 демонстрируют большее изменение сигнала по сравнению с сенсорами, изготовленными с использованием материала S-1. Вероятно, это связано с большей величиной поверхности материала S-2, что согласуется с данными ТЭМ, указывающими на более мелкий размер наночастиц для этого материала [7]. Это подтверждается данными измерений удельной поверхности, которые показали, что для материала S-2 ее значение почти в два раза больше ($S_{уд} = 32.2$ м²/г) по сравнению с материалом S-1 ($S_{уд} = 15.2$ м²/г).

Сравнительное исследование быстродействия

сенсоров (мощность нагревателя — 0.35 Вт) при подаче в измерительную камеру 40 ppm (миллионных долей) H₂ показало, что сенсоры на основе материала S-2 (рис. 2, б) имеют лучшую динамику ($T_{0.7} = 1.3$) по сравнению с сенсорами на основе S-1 ($T_{0.7} = 2$ с, рис. 2, а). С понижением температуры сенсора (мощность нагревателя 0.25 Вт) время отклика увеличивается, достигая $T_{0.7} = 3.6$ с для сенсора на основе S-2 и 7.2 с — для S-1 (рис. 2, в, г). Это связано с тем, что при более низкой температуре равновесие на поверхности сенсора достигается дольше, при этом выход сигнала на исходное значение при подаче чистого воздуха также замедляется, что связано с замедленной диффузией продуктов реакции с поверхности сенсора. Важно отметить, что при обеих мощностях для сенсоров на основе S-2 характерно более быстрое и более полное возвращение сигнала при прекращении подачи водорода. Последний факт, вероятно, согласуется со значительно меньшей степенью агрегированности S-2 по сравнению с S-1. Можно предположить, что при наличии больших агломератов разной дисперсности (как в случае S-1) возникают диффузионные затруднения при отведении продукта реакции окисления водорода (H₂O), лежащей в основе чувствительности сенсоров [17], что приводит к медленному возвращению сигнала сенсора после прекращения подачи водорода на сенсор.

Зависимость величины сигнала сенсора (R_0/R_g) от концентрации водорода в водородно-воздушной смеси (ppm) при мощностях нагревателя 0.25 и 0.35 Вт

| Концентрация H ₂ (ppm) | Чувствительность сенсоров (R_0/R_g) | |
|-----------------------------------|---|--------------|
| | Материал S-1 | Материал S-2 |
| Мощность — 0.25 Вт | | |
| 45 | 1.39 | 3.1 |
| 116 | 1.8 | 4.5 |
| 296 | 2.4 | 6.8 |
| 540 | 3.3 | 8.7 |
| 1145 | 3.7 | 11.7 |
| Мощность — 0.35 Вт | | |
| 45 | 2.4 | 3.9 |
| 116 | 3.4 | 6.0 |
| 296 | 5.0 | 9.9 |
| 540 | 6.2 | 13.9 |
| 1145 | 8.0 | 19.4 |

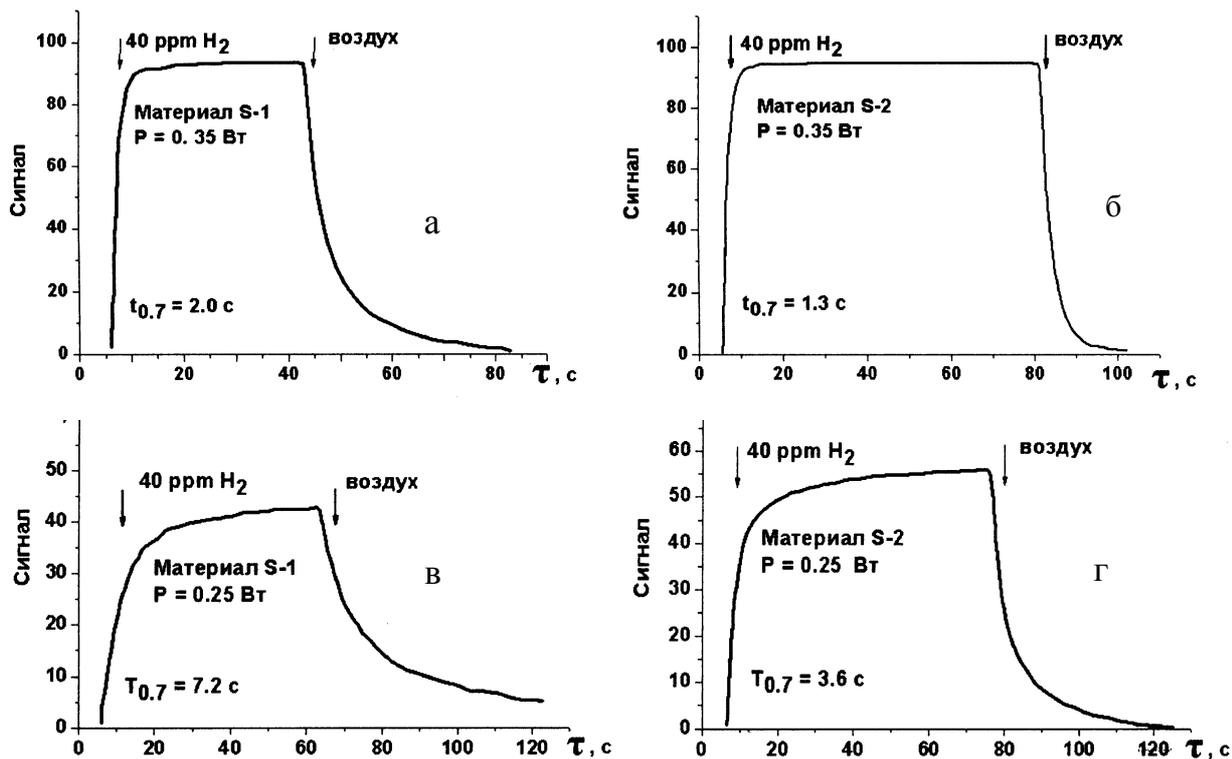


Рис. 2. Динамика сигнала сенсоров на основе материалов S-1 и S-2 при подаче 40 ppm H₂ (мощность нагревателя 0.35 (а, б) и 0.25 Вт (в, г)).

Таким образом, сравнение морфологии и сенсорных свойств синтезированных материалов позволяет сделать следующие выводы: благодаря применению золь-гель метода с использованием этиленгликоля в качестве реакционной среды можно получить материал с меньшей степенью агрегированности наночастиц и с меньшим их размером (в диапазоне от 5 до 25 нм); сенсор на основе материала, полученного с применением золь-гель метода (S-2), проявляет большую чувствительность по отношению к водороду, чем S-1, и обладает лучшим быстроедействием.

РЕЗЮМЕ. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) досліджено структуру двох оксидних сенсорних матеріалів S-1 та S-2, отриманих за допомогою методу співосадження та із застосуванням золь-гель методу відповідно. Показано вплив умов отримання матеріалів на їх морфологію. Вивчено також сенсорну чутливість отриманих матеріалів по відношенню до водню та встановлено, що у випадку застосування золь-гель методу із використанням етандіолу-1,2 в якості реакційного середовища утворюється більш чутливий матеріал з кращими динамічними характеристиками.

SUMMARY. The structure of two oxide sensor materials S-1 and S-2, obtained by a co-precipitation method and a sol-gel method, respectively, was studied using transmission electron microscopy (TEM). Influence of the synthesis conditions on morphology of materials was shown. It was also studied sensitivity of the obtained materials towards hydrogen that evidenced formation of more sensitive material with better dynamic characteristics when ethanediol-1,2-assisted sol-gel method is used.

1. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O. et al. // Sensors and Actuators B. -2003. -**93**. -P. 321—326.
2. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович Р.А. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 1. -С. 105—110.
3. Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S. // Sensors and Actuators B. -1999. -**60**. -P. 64—70.
4. J. van Lith, Lassesson A., Brown S.A. et al. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**, №181910. -P. 1—3.
5. Nihonyahagi S., Eftekhari-Bafrooei A., Hines J., Borguet E. // Langmuir. -2008. -**24**, № 9. -P. 5161—5165.
6. Sberveglieri G. // Sensors and Actuators B. -1995. -**23**. -P. 103—109.
7. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. // Ibid. -1991. -**3**. -P. 147—155.

8. Scott R.W.J., Coombs N., Ozin G.A. // J. Mater. Chem. -2003. -**13**. -P. 969—974.
9. Zhang G., Liu M. // J. Mater. Sci. -1999. -**34**. -P. 3213—3219.
10. Khushalani D., Ozin G.A., Kuperman A. // J. Mater. Chem. -1999. -**9**. -P. 1483—1489.
11. Khushalani D., Ozin G.A., Kuperman A. // Ibid. -1999. -**9**. -P. 1491—1500.
12. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 302—306.
13. Бувайло А.И., Максимович Н.П., Олексенко Л.П., Сколяр Г.И. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -**46**. -С. 25—26.
14. Пат. 34593А України. -Опубл. 2003; Бюл. № 2.
15. Gaiduk P.I., Kozievko A.N., Prokopiev S.L. et al. // Appl. Phys. A. -2008. -**91**. -P. 667—670.
16. Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1974, № 21-1250.
17. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L. et al. // Sensors and Actuators B. -1996. -**35**, № 36. -P. 333—337.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 28.09.2008