

УДК 541.16:539.2:514.11

**А.І. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко,
Г.І. Сколяр, Н.М. Деркаченко**Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
м. Київ, вул. Володимирська, 64, Україна, 01033

СЕНСОРИ ВОДНЮ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА

Ключові слова: адсорбційно-напівпровідникові сенсори водню, наноматеріал, діоксид олова

Золь-гель-методом синтезовано нанорозмірний напівпровідниковий сенсорний матеріал на основі діоксиду олова, який модифіковано каталітично-активними добавками кобальту. Морфологію та склад матеріалів досліджено методами трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, теплової десорбції аргону й атомно-абсорбційним методом. Визначено чутливість сенсорів до водню повітря за різної потужності нагрівача сенсора. Показано вплив вмісту введеного металу на чутливість сенсора, встановлено температурний оптимум роботи сенсорів. Виявлено, що залежність чутливості сенсорів до водню від вмісту кобальту має екстремальний характер із максимумом, що відповідає зразку з 0,2 мас.% кобальту.

Перспективними сьогодні є дослідження, спрямовані на заміну наявних різновидів палива воднем [1], який при згорянні не утворює шкідливих для довкілля речовин. При цьому залишається актуальною проблема створення надійних газо-аналітичних систем для виявлення можливих витоків водню, адже він є вибухонебезпечною речовиною. Датчиками для таких систем можуть бути високочутливі й відносно дешеві адсорбційно-напівпровідникові сенсори газів [2–5].

Незважаючи на те, що багато робіт було присвячено дослідженню таких систем, сучасні комерційні сенсори досі потребують значного вдосконалення, зокрема збільшення чутливості, зниження вартості технології виготовлення сенсора та його енергоспоживання тощо [5].

Головним елементом адсорбційно-напівпровідникового сенсора є газочутливий шар, який виготовляють із напівпровідникових оксидів металів, модифікованих різноманітними активувальними добавками [5]. Матеріал газочутливого шару сенсорів водню повинен відповідати ряду вимог, зокрема мати високу хімічну інертність, відповідну морфологію та можливість перебігу реакції окиснення на поверхні матеріалу в атмосфері повітря [6]. Найпоширенішим матеріалом, який використовують для створення сенсорів водню, є діоксид олова, до складу якого вводять каталітично-активні добавки перехідних металів або їхніх оксидів [5]. Зазвичай для цього використовують метали платинової підгрупи, які значно підвищують чутливість діоксиду олова до водню [4, 5, 7, 8]. Порівняно з платиновими металами перспективним є викорис-

© А.І. БУВАЙЛО, Л.П. ОЛЕКСЕНКО,
Н.П. МАКСИМОВИЧ,
І.П. МАТУШКО, Г.І. СКОЛЯР,
Н.М. ДЕРКАЧЕНКО, 2010

тання дешевших оксидів 3d-металів, зокрема оксидів кобальту, які є активними каталізаторами окиснення водню [5, 6].

Окрім впливу каталітично-активних добавок, важливу роль у підвищенні чутливості сенсорів відіграє морфологія діоксиду олова. Зокрема показано, що перехід від мікрокристалічних матеріалів до наноматеріалів істотно підвищує чутливість сенсорів унаслідок впливу розмірного ефекту [7].

Поширеним шляхом отримання нанорозмірного SnO_2 є золь-гель-метод, який дає змогу контролювати утворення наночастинок, варіюючи природу вихідного прекурсора, температурні й часові умови процесу старіння гелю та ксерогелю, природу розчинника, рН розчину тощо [10]. Золь-гель-процес здійснюють переважно у водних розчинах. Такий підхід має ряд вад, зокрема нестабільність гелів у присутності аніонів, тривала процедура відмивання та старіння гелів, труднощі стосовно контролювання стехіометрії змішаних систем (два оксиди та більше) тощо [10]. Альтернативою золь-гель-синтезу є використання неводних розчинників, зокрема етиленгліколю, який за рахунок наявності двох гідроксильних груп у молекулі здатен містково зв'язувати атоми олова, утворюючи ковалентно-стабілізовану структуру гелю [10]. Такий гель є стійким у присутності протионів, тому не потребує процедури відмивання. Окрім того, при спіканні такого гелю молекули етиленгліколю перешкоджають агломерації наночастинок за високих температур, адже органічна складова повністю видаляється зі складу матеріалу лише за температур понад 300–400 °C [10]. Було показано, що такий спосіб дає змогу створити нанорозмірний діоксид олова з відносно вузьким розподілом частинок за розмірами [10].

Метою роботи було створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню на основі нанорозмірного діоксиду олова, модифікованого добавками оксидів кобальту, й дослідження морфології та складу матеріалу, а також чутливості до H_2 залежно від вмісту добавки.

Синтез нанорозмірного діоксиду олова здійснювали за методикою, аналогічною до наведеної в роботі [10]. При цьому використовували кристалогідрати $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

та етиленгліколь (марки «ч.д.а.»). Відповідну кількість $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в етиленгліколі при нагріванні до 80 °C та перемішуванні. При цьому етиленгліколь відіграє роль як розчинника, так і реагента, який переводить тетрахлорид олова у відповідний алкоголят [10]. Розчин витримували при 120 °C до випаровування основної частини розчинника, при цьому утворений етиленгліколят олова(IV) полімеризується з утворенням просторової структури гелю [10]. Отриманий гель піддавали процесові «старіння» протягом 30 хв за кімнатної температури, після чого витримували за температури 150 °C в сушильній шафі впродовж двох діб. Далі здійснювали високотемпературну обробку ксерогелю при 600 °C у печі «GERO» (Німеччина) за умов обмеженого доступу повітря.

Дослідження морфології отриманого матеріалу провадили методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) за допомогою приладу «Hitachi H-7600» (Японія) з прискорювальною напругою 110 кВ. Зразки готували змішуванням з етанолом, отриману суспензію наносили на спеціальну мідну сітку та висушували. Оцінку розподілу наночастинок за розмірами й розрахунок середнього розміру здійснювали, аналізуючи найтипівіші ТЕМ-мікрофотографії матеріалу за допомогою програми «KAPPA ImageBase».

Фазовий склад отриманого матеріалу досліджували на рентгенівському дифрактометрі «Bruker D8 Advance» (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Ідентифікацію фази здійснювали при зіставленні експериментально розрахованих значень міжплощинних відстаней із літературними даними [12].

Із синтезованого матеріалу формували газочутливий шар адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню за технологією, описаною в роботі [3]. При цьому отриманий сенсорний матеріал змішували з водним розчином карбоксиметилцелюлози до утворення пасти, яку далі наносили на спеціальні керамічні плати ($2 \times 2 \times 0,3$ мм). Такі плати сенсорів склалися з керамічної основи, на яку з одного боку було накладено платинові електроди вимірювання, між якими розміщувався газочутливий шар сенсора, а з другого – платиновий нагрівач. Введення ката-

літично-активних добавок кобальту здійснювали методом просочування [3]. При цьому сенсори з нанесеним наноматеріалом занурювали в розчини CoCl_2 певної концентрації (діапазон досліджених концентрацій $0,8 \cdot 10^{-2}$ – $25 \cdot 10^{-2}$ М), сушили та спікали в атмосфері повітря до 590°C за спеціальною температурною програмою.

Вміст кобальту у зразках визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі AAS1N («Carl Zeiss», Німеччина) з полумєним атомізатором (ацетилен–повітря). Величину аналітичного сигналу вимірювали за допомогою системи збирання даних фірми SEMI (Україна) та реєстрували автоматичним потенціометром КСП-4. Аналітична резонансна лінія кобальту становила $240,7$ нм.

Питома поверхню синтезованих матеріалів (S_{num}) визначали методом теплової десорбції аргону. Перед аналізом зразки очищували у струмі гелію при 250°C протягом 2 год для видалення адсорбованих речовин. Як еталон використовували Al_2O_3 з питомою поверхнею $S_{\text{num}} = 22$ м²/г.

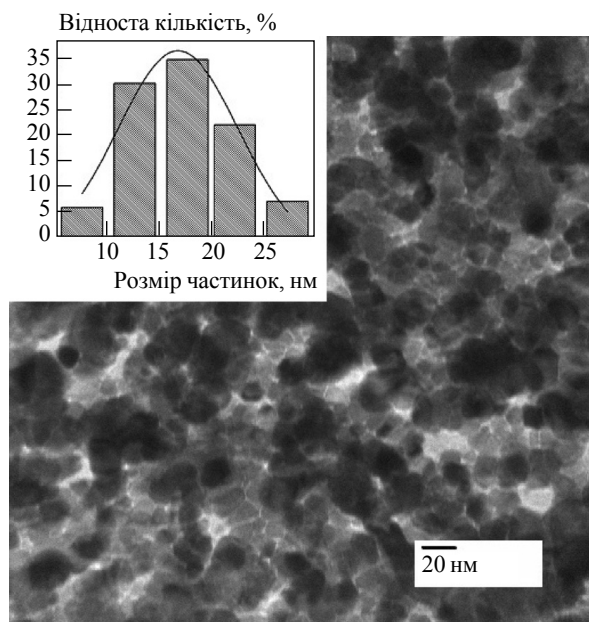


Рис. 1. ТЕМ-мікрофотографія SnO_2 , одержаного золь-гель-методом, та гістограма розподілу частинок за розміром

Дослідження чутливості створених сенсорів до водню здійснювали на спеціальних стендах, де можна проводити потрібні вимірювання водночас на десяти сенсорах. Сигнали сенсорів вимірювали з використанням атестованих воднево-повітряних газових сумішей із концентраціями в діапазоні $4 \cdot 10^{-3}$ – $114,5 \cdot 10^{-3}$ об.% водню. Порівняння чутливості сенсорів, які різнилися за вмістом добавок, провадили для однакової концентрації водню ($C_{\text{H}_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ об.%). Мірою чутливості сенсора вважали величину (γ), яку розраховували за співвідношенням R_0/R_{H_2} , де R_0 та R_{H_2} – відповідні значення електричного опору сенсора в повітрі та у воднево-повітряній суміші.

На рис. 1. наведено результати дослідження морфології синтезованого сенсорного матеріалу методом ТЕМ, які виявили утворення наночастинок у діапазоні розподілу розмірів від 5 до 30 нм із середнім розміром 17 нм (середньоквадратичне відхилення – 1,5 нм). Аналіз рентгенограми матеріалу показав утворення фази SnO_2 (каситерит) із відповідними значеннями параметрів решітки: $a = 0,4763 \pm 0,0005$ нм, $c = 0,3194 \pm 0,0005$ нм. Величина питомої поверхні синтезованого матеріалу становила 39 м²/г, що характерно для нанорозмір-

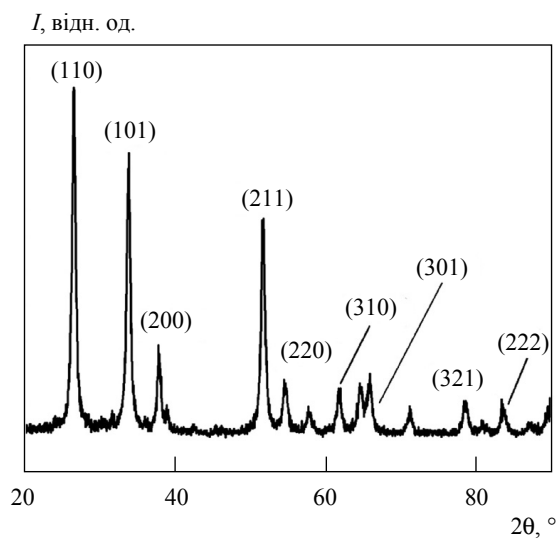


Рис. 2. Рентгенограма нанорозмірного SnO_2 , одержаного золь-гель-методом

Таблиця 1. Залежність чутливості сенсорів від вмісту кобальту за різної потужності нагрівача

Склад матеріалу	Потужність нагрівача сенсора, Вт					
	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
	Чутливість сенсорів, R_0/R_1					
SnO ₂	2,0	2,2	2,3	2,6	2,7	2,8
0,04% Co/SnO ₂	2,4	3,1	3,2	3,2	3,1	2,9
0,20% Co/SnO ₂	2,5	9,9	15,7	13,2	8,3	4,2
0,30% Co/SnO ₂	6,4	9,6	9,5	9,3	7,8	5,9
0,47% Co/SnO ₂	3,4	5,7	5,7	5,5	5,1	4,9
1,22% Co/SnO ₂	1,0	1,8	2,3	1,9	1,5	1,2
1,63% Co/SnO ₂	–	1,3	1,5	1,5	1,2	1,1

ного діоксиду олова без добавок, отриманого спіканням за температур до 600 °C [8, 13].

Виявлено, що зі збільшення концентрації розчину просочування (CoCl₂) від 0,8·10⁻² до 25·10⁻² М вміст кобальту в зразках збільшується від 0,04 до 1,63 мас.%. Установлено також, що величина питомої поверхні для всіх кобальтовмісних зразків практично не залежить від концентрації введеного металу та перебуває в діапазоні 29–34 м²/г.

У табл. 1 наведено дані дослідження чутливості сенсорів до 4·10⁻³ об.% H₂ залежно від вмісту введеної добавки кобальту та потужності нагрівача сенсорів. Найбільшу чутливість має сенсор, який містить 0,2 мас.% Co. Імовірно, це пов'язано з тим, що за даної концентрації кобальту реалізується максимально можлива довжина спільної межі між нанесеними кластерами оксиду кобальту та поверхнею діоксиду олова. На цій межі хемосорбується кисень, кількість якого визначає опір матеріалу та чутливість сенсора [14]. Максимум чутливості для сенсора, що містить 0,2 мас.% Co, спостерігається за потужності нагрівача сенсора 0,35 Вт, що для зазначеної конст-

рукції сенсора відповідає температурі газочутливого шару ~300 °C [11]. Максимум чутливості для сенсора з 0,2 мас.% Co може визначатися умовами перебігу каталітичної реакції окиснення H₂ на поверхні сенсора. Справді, початкове збільшення концентрації введеного кобальту спричиняє збільшення його активної поверхні, внаслідок чого зростає швидкість реакції окиснення, а відповідно й чутливість сенсора [4, 14]. При подальшому збільшенні вмісту кобальту (0,3–1,63 мас.% Co) чутливість сенсорів різко зменшується й стає навіть нижчою, аніж для чистого діоксиду олова (табл. 1). Це, ймовірно, пов'язано з агрегацією частинок введених оксидів кобальту на поверхні, що призводить до блокування доступу водню до поверхні напівпровідникового шару діоксиду олова. Таким чином, каталітична реакція окиснення водню локалізується на поверхні агрегованих частинок оксидів кобальту й уже не впливає на зміну опору діоксиду олова, а отже й на чутливість сенсора загалом. Слід зазначити, що екстремальний характер залежності чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до газів від концентрації введених металів було показано й в інших роботах [3, 4].

Результати зміни електричного опору найактивнішого сенсора (0,2 мас.% Co) за оптимальних умов його роботи в присутності різних концентрацій водню в повітрі (від 0,6·10⁻³ до 80·10⁻³ об.%) наведено в табл. 2. Як видно, сигнал сенсора (електричний опір сенсора R_{H2}) зменшується зі збільшенням концентрації водню, що дає змогу вимірювати водень у достатньо широкій області концентрацій.

Установлено, що сенсори, досліджені в цій роботі, є набагато чутливішими за кобальтовмісні сенсори, отримані методом співосадження [3, 4]. Зокрема для останніх було показано, що співвідношення електричного опору в повітрі до електричного опору в повітряно-водневій суміші з 40 ppm

Таблиця 2. Електричний опір сенсора з 0,2% Co/SnO₂ в атмосфері повітряно-водневої суміші (потужність нагрівача сенсора 0,35 Вт)

Концентрація H ₂ , 10 ⁻³ об.%	0	0,6	1,2	2,5	5	10	20	40	80
Електричний опір сенсора R _{H2} , кОм	5495	1249	916	567	343	190	119	73	58
Чутливість сенсорів до H ₂ , R ₀ /R _r	1	4,4	6	9,7	16	28,9	46,2	75,3	94,7

водню становить $R_0/R_{H_2} = 5-7$ за потужності нагрівача сенсора 4,0 Вт (~ 410 °С [3]). Порівняння близьких за хімічним складом та величиною питомої поверхні сенсорних матеріалів, отриманих у цій роботі золь-гель-методом та співсадженням [3], свідчить, що використання нанорозмірного SnO₂ дає змогу створити значно чутливіший сенсор ($\gamma = 15,7$ при 0,35 Вт), який до того ж має нижчу робочу температуру (~ 300 °С). З огляду на те, що природа каталітичних центрів на поверхні матеріалів в обох випадках має бути схожою, пояснити таке поліпшення властивостей сенсорів тільки з позиції каталізу неможливо. Таку поведінку, ймовірно, пов'язано з різною морфологією матеріалів, одержаних золь-гель-методом і співсадженням. Підвищення чутливості сенсорів, вочевидь, зумовлено зменшенням розміру частинок отриманого в роботі нанорозмірного SnO₂, що, своєю чергою, може змінити умови руху електронів провідності всередині зерна матеріалу, як це показано в роботі [7].

Висновки

Таким чином, використання синтезованого золь-гель-методом нанорозмірного SnO₂ для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів дало змогу істотно збільшити їхню чутливість до H₂. Установлено, що залежність чутливості сенсорів до водню від вмісту кобальту має екстремальний характер із максимумом, що відповідає зразку з 0,2 мас.% Co за потужності нагрівача сенсора 0,35 Вт.

Золь-гель-методом синтезований нанорозмірний напівпровідниковий сенсорний матеріал на основі діоксида олова, модифіцированного каталітично-активними добавками кобальта. Морфологія і склад матеріалів досліджені методами трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, теплової десорбції аргону і атомно-адсорбційним методом. Визначено чутливість сенсорів к водороду повітря при різних потужностях нагрівача сенсора. Показано вплив вмісту введенного металу на чутливість сенсора, встановлено температурний оптимум роботи сенсорів. Виявлено, що залежність чутливості сенсорів к водороду від вмісту кобальта носить екстремальний характер з максимумом, що відповідає зразку з 0,2 мас.% кобальта.

Ключевые слова: адсорбційно-напівпровідникові сенсори водороду, наноматеріал, діоксид олова

Sol-gel method was utilized to synthesize nano-sized semiconductor sensor material based on tin dioxide, doped with catalytically-active additives of cobalt. Morphology and chemical composition of the obtained material were studied by transmission electron microscopy, X-ray Diffraction, Thermal Desorption of Argon and Atomic Absorption Method. Sensitivities of the obtained sensors to hydrogen in air were studied at various values of power consumption of the sensor heater. Optimal temperature regime of sensor performance was defined. Influence of the metal additives content on sensor sensitivity was shown to have maximum corresponding to the sensor with 0.2 w.% of cobalt.

Key words: adsorption-semiconductor sensor of hydrogen, nanomaterials, tin dioxide

1. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells / Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – 34, N 5. – P. 2350–2360.
2. Sol-gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor / Adamyan A.Z., Adamyan Z.N., Aroutiounian V.M. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – 32, N 16. – P. 4101–4108.
3. Sensitivity to Hydrogen of Sensor Materials Based on SnO₂ Promoted with 3d Metals / Matushko I.P., Yatsimirskii V.K., Maksimovich N.P. et al. // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2008. – 44, N 2. – P. 128–133.
4. Влияние добавок Pt и Pd на чувствительность полупроводниковых сенсоров к водороду и их каталитическую активность / Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теор. и эксперимент. химия. – 2005. – 41. № 5. – С. 302–306.
5. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors – A Comprehensive Review / G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2004. – 29, N 3–4. – P. 111–188.
6. Holodets G.I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen // Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.
7. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – 5, N 1–4. – P. 7–19.
8. Sol-gel derived pure and palladium activated tin oxide films for gas-sensing applications / De G., Licciulli A.G., Massaro C. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – 55, N 2–3. – P. 134–139.
9. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1983. – 4, N 3. – P. 283–289.
10. Zhang G., Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and

- ethylene glycol // Journal of Materials Science. – 1999. – **34**, N 13. – P. 3213–3219.
11. *Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V.* Determination of the sensitive layer temperature of the adsorption semiconductor gas sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – **108**, N 1–2. – P. 134–142.
 12. *Powder diffraction file*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1974, N 21–1250.
 13. *Promoting effects of additives on thermal stability of tin oxide (IV) fine particles* / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe // Journal of Materials Science Letters. – 1989. – **8**, N 9. – P. 1092–1094.
 14. *Maksimovich N.P.* Relationship between electrical conductivity of metal oxide sensor and catalytic conversion of substances // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – **13**, N 14. – P. 600–601.