

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА ZnO–In₂O₃ НА ЕГО СЕНСОРНУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ВОДОРОДА

© 2021 г. В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1*}, Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021;
после доработки 17.04.2021;
принята в печать 20.04.2021

Проведено сравнение сенсорной активности при детектировании водорода композитов ZnO–In₂O₃, полученных методом импрегнирования наночастиц порошка In₂O₃ нитратом цинка и смешения стандартных наночастиц порошков оксидов цинка и индия. Обнаружена более высокая сенсорная активность импрегнированных композитов, что обусловлено каталитической активностью кластеров ZnO размером до 10 нм, расположенных на поверхности более крупных нанокристаллов In₂O₃.

Ключевые слова: способ получения, композит, метод импрегнирования, проводимость, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X21120062

Резкий подъем промышленного производства, наблюдаемый во всем мире, сопровождается выделением в атмосферу различных химических соединений, загрязняющих окружающую среду и оказывающих вредное влияние на здоровье человека. В связи с этим возникла необходимость создания сенсорных материалов, позволяющих контролировать содержание вредных веществ в атмосфере. К числу наиболее эффективных и быстрореагирующих сенсоров, которые можно использовать как в быту, так и на производстве, относятся материалы на основе полупроводниковых металлоксидов. Действительно, оксиды металлов могут изменять свою проводимость в присутствии большого ряда соединений восстановительной и окислительной природы (водород, оксид углерода, метан, оксиды азота, озон и многие другие газы).

Согласно общепринятой модели на сенсорный эффект полупроводниковых оксидов основное влияние оказывают хемосорбция анализируемых соединений и молекул кислорода на их поверхности, а также взаимодействие адсорбированных соединений с образовавшимися при этом кислородными центрами O[–] (см., например, [1]). Важно также отметить, что для достижения высокой сенсорной активности в состав сенсора должен входить богатый электронами металлоксид (например, In₂O₃) и каталитически активный оксид (в частности, CeO₂, ZnO и др.) [2–6]. Сорбционная емкость материала, а следовательно, его спо-

собность образовывать активные радикалы O[–] зависит не только от природы металлоксида, но и от удельной поверхности этого материала. Поэтому уменьшение размера частиц оксидов металла, образующих чувствительный слой сенсорного материала, может приводить к повышению его эффективности.

Исходя из вышесказанного, в данной работе изучена сенсорная активность композита ZnO–In₂O₃, синтезированного методом импрегнирования порошка In₂O₃ с размером частиц 70 нм солью цинка с последующей трансформацией последней в ZnO. Ранее нами было показано, что такая обработка соли металла приводит к образованию кластеров оксида этого металла размером не более 10 нм, которые расположены на поверхности более крупных нанокристаллов матричного оксида [7]. Полученные результаты сравниваются с нашими данными [5] по эффективности системы ZnO–In₂O₃, сформированной путем смешения порошков обоих оксидов с размером частиц 50–70 нм.

В работе использовали порошок In₂O₃ марки AnalaR grade со средним размером частиц 70 нм чистотой 99.5% компании BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire (UK), а также Zn(NO₃)₂ марки “ХЧ” (ГОСТ 5106-77). Процесс импрегнирования заключался в следующем. Определенное количество нанопорошка In₂O₃ перемешивали в

течение 24 ч в водном растворе Zn(NO₃)₂, после чего выдерживали эту суспензию при комнатной температуре еще сутки. Такая обработка гарантировала равномерное распределение водного раствора по всему объему порошка. Далее воду испаряли при 70–80 °С, и оставшийся импрегнированный порошок длительное время сушили сначала при 100 °С, а затем – при 300 °С. Применяемый режим аэробной термической обработки обеспечивал протекание гидролиза нитрата цинка и последующую трансформацию образовавшегося в результате гидролиза гидроксида цинка в ZnO. Состав сформированного таким образом импрегнированного порошка рассчитывали по количеству соли, добавляемой в исходную суспензию.

Для изучения сенсорных свойств импрегнированных порошков их перемешивали с небольшим количеством бидистиллированной воды. Образовавшуюся водную пасту, содержащую не менее 50% порошка, наносили на специальный чип, в конструкции которого имеется диэлектрическая поликоровая подложка размером 3 × 3 мм², снабженная электрическими контактами. Пасту нагревали при 550 °С до достижения постоянного значения сопротивления композита. Образующаяся в результате такой обработки однородная металлоксидная пленка обладает хорошей адгезией к подложке.

Сенсорную активность композитов при детектировании водорода, а также их проводимость измеряли при температуре в интервале 250–420 °С. Чистый воздух или анализируемый газ пропускали через камеру, в которой находился сенсор, со скоростью 200–250 см³/мин. Сенсорный отклик определяли как отношение сопротивления сенсорной пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем 1100 ppm водорода.

Исследование проводимости сенсорных композитов ZnO–In₂O₃, полученных методом импрегнирования, показало, что повышение температуры в изученном интервале температур сопровождается уменьшением сопротивления на 1.5–2 порядка величины, как в случае образцов, сформированных путем смешения наночастиц порошков In₂O₃ и ZnO. Следует отметить, что температурная зависимость проводимости композитов, полученных различными способами, отклоняется от аррениусовской. Вероятно, это обусловлено десорбцией образующихся на поверхности частиц хемосорбированных кислородных центров при повышении температуры.

В то же время способ формирования композитов существенным образом влияет на характер изменения сопротивления в зависимости от его состава. Увеличении содержания ZnO вплоть до 40 вес.% сопровождается практически одинаковым изменением сопротивления композитов, полученных разными методами. Вплоть до содержания ZnO

в 15–20 вес.% оксида цинка сопротивление образцов изменяется незначительно и находится в пределах 100–500 кОм.

При дальнейшем повышении содержания ZnO до 40 вес.% наблюдается более быстрый рост сопротивления образцов, достигающего 1–1.5 МОм. Однако при концентрации выше 40 вес.% сопротивление импрегнированного композита изменяется более резко и уже при содержании ZnO 80 вес.% составляет 45 МОм. С другой стороны, сопротивление композита, сформированного путем смешения наночастиц оксидов, медленно возрастает до 2.5 МОм при 65%-ном содержании ZnO и затем растет быстрее, достигая 10 МОм в композите, содержащем 80 вес.% оксида цинка. Такое различие в характере изменения сопротивления связано с путями проводимости тока в изученных системах.

Согласно данным работы [8], процесс проводимости тока в системе ZnO–In₂O₃ можно рассматривать на основе перколяционной модели [9]. При малом содержании оксида цинка ток протекает через наночастицы оксида индия, обладающего более высокой концентрацией электронов проводимости по сравнению с ZnO. Перколяционный переход, заключающийся в изменении проводимости через наночастицы оксида индия на проводимость через наночастицы оксида цинка и вызывающий резкое уменьшение проводимости последнего, наблюдается для импрегнированного композита при 40%-ном содержании в нем ZnO, а для нанокompозита, полученного методом смешения – при 65%-ном содержании ZnO. Основной причиной такого различия является значительно меньший размер наночастиц оксида цинка, нанесенных в процессе импрегнирования на поверхность нанокристаллов In₂O₃.

Малый размер импрегнированных частиц ZnO (не более 10 нм) обеспечивает более развитую поверхность их контакта с частицами In₂O₃, чем в смешанном нанокompозите (размер компонентов в которых равен около 70 нм). Это приводит к более эффективному переходу электронов проводимости из оксида индия на контактирующий с ним оксид цинка. При этом основным путем протекания тока становятся агрегаты, состоящие из слабопроводящих молекул оксида цинка. В результате уменьшение проводимости импрегнированного композита наблюдается при меньшем содержании в нем оксида цинка по сравнению с нанокompозитом, полученным методом смешения компонентов. Поскольку переход к проводимости через кластеры оксида цинка для импрегнированного композита происходит при меньшем содержании ZnO в композите, то при содержании ZnO больше 40% проводимость импрегнированного композита становится значительно меньше, чем проводимость стандартного композита такого же состава, в ко-

тором протекание тока осуществляется через нанокристаллы In_2O_3 .

Способ формирования композитов $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$ оказывает существенное влияние и на их сенсорный отклик при детектировании водорода. Зависимость сенсорного отклика от температуры, как и для других металлоксидных сенсоров, проходит через максимум. Такая экстремальная зависимость обусловлена конкуренцией двух факторов. Во-первых, повышением с ростом температуры скорости взаимодействия адсорбированного на поверхности чувствительного сенсорного слоя анализируемого газа с активными центрами, а следовательно, и сенсорного отклика. И, во-вторых, увеличением скорости десорбции газа, приводящей к уменьшению отклика.

Температура, при которой наблюдается максимальный отклик (T_{max}) при детектировании водорода, для импрегнированного композита заметно выше, чем для композита, сформированного из коммерческих нанопорошков (рис. 1). Такое увеличение T_{max} можно объяснить тем, что в импрегнированных композитах малые нанокластеры ZnO , сенсibiliзирующие в композите сенсорный отклик в результате диссоциации кислорода на поверхности наночастиц, содержат больше каталитически активных дефектов, чем частицы в смесях стандартных порошков, размер которых составляет около 50 нм.

Эти дефекты катализируют образование кислородных атомов. При этом образующиеся атомы оказываются связанными с дефектами, что увеличивает затраты энергии на десорбцию кислорода и в том числе на переход атомов с частиц ZnO на частицы In_2O_3 , определяющий проводимость композита. Поэтому сенсibiliзация сенсорного отклика наночастицами ZnO проявляется в импрегнированных композитах при более высоких температурах, чем в стандартных смесях, и заметно эффективнее вследствие повышенной концентрации дефектов.

Изучена зависимость максимального сенсорного отклика (S_{max}) на 1100 ppm H_2 от содержания ZnO в композитах, полученных методом импрегнирования (рис. 2). Для сравнения приведены аналогичные данные для композитов, сформированных путем смешения коммерческих порошков оксидов [5]. Из этих данных следует, что качественно характер указанной зависимости для сенсоров, полученных различными методами, практически одинаков.

Для системы, сформированной при смешении коммерческих порошков оксидов индия и цинка, так же как и для импрегнированного композита, зависимость максимального сенсорного отклика от концентрации ZnO характеризуется наличием максимума при его содержании в интервале 15–20 вес.%. В то же время при всех составах импре-

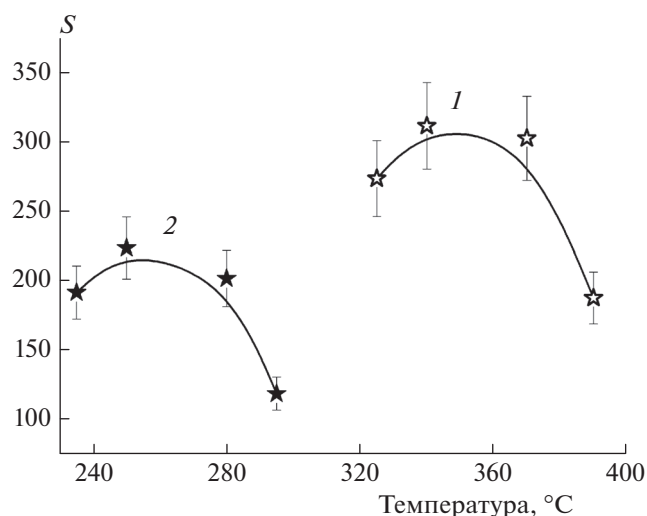


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного отклика S композитных пленок состава 20% ZnO –80% In_2O_3 , полученных методом импрегнирования (1) и из смеси наночастиц коммерческих порошков (2).

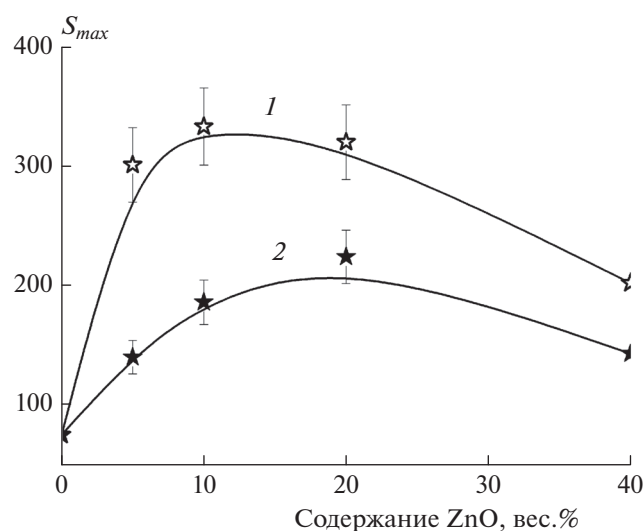


Рис. 2. Зависимость максимального сенсорного отклика S_{max} на 1100 ppm H_2 от содержания ZnO в пленках, полученных методом импрегнирования (1) и путем смешения наночастиц порошков оксидов индия и цинка (2).

гнированных композитов абсолютное значение максимального сенсорного отклика в 1.3–1.5 раз превышает максимальный отклик композитов, сформированных при смешении компонентов.

Одной из основных причин такого эффекта также является значительно меньший размер нанокластеров оксида цинка в импрегнированном композите по сравнению с размерами наночастиц

порошка ZnO в смешанном композите. Меньшая прочность связи в кристаллической решетке малых кластеров приводит к значительному снижению энергии образования вакансий, являющихся активными центрами сенсорного процесса. В результате наблюдается увеличение концентрации этих центров в решетке кластеров, чем и обусловлено увеличение сенсорной активности композита.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2), и грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 18-29-25038_мк, 20-07-00158_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korotcenkov G.* // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 139. P. 1.
2. *Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
3. *Румянцева М.Н., Коваленко В.А., Гасков А.М. и др.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. С. 61.
4. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
5. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
6. *Lin C.-Yu., Fang Yu.-Yu., Lin Ch.-W. et al.* // Sens. Actuators, B. 2010. V. 146. P. 28.
7. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
8. *Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A. et al.* // Sens. Actuators, B. 2001. V. 79. P. 17.
9. *Efros A.L.* Physics and geometry of disorder: percolation theory. M.: Mir Publ., 1986.