

На правах рукописи



КРИВЕЦКИЙ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Направленный синтез материалов на основе
нанокристаллического SnO₂ для повышения
селективности газовых сенсоров**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2010

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гаськов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич


кандидат химических наук, доцент
Иванов Владимир Константинович

Ведущая организация: Томский государственный университет

Защита работы состоится "28" декабря 2010 в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б, ауд. 235

Автореферат разослан "27" ноября 2010 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук

 Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нарастающие потребности в детектировании опасных примесей в воздухе, а также выявлении экологических угроз, связанных с утечкой токсичных химических компонентов сделали отрасль газовых сенсоров одной из интенсивно развивающихся в последние годы. Жесткие требования, предъявляемые к газовым сенсорам - высокая чувствительность и селективность отклика, малое энергопотребление, миниатюрность и стабильность рабочих характеристик - обуславливают растущий интерес к полупроводниковым газовым сенсорам на основе оксидов металлов. К настоящему времени нанокристаллический диоксид олова считается наиболее перспективным сенсорным материалом среди широкого набора полупроводниковых оксидов металлов ввиду совокупности его электрофизических параметров – электропроводности, чувствительности, стабильности характеристик, термической устойчивости к деградации, чувствительности к влажности и другим параметрам. Тем не менее, несмотря на более чем 30-летнюю историю развития, сенсоры, изготовленные на его основе, на сегодняшний день не обладают достаточной селективностью отклика, что ограничивает использование SnO₂ в системах оповещения. Наиболее перспективным методом повышения селективности сенсорного отклика считается метод химического модифицирования поверхности сенсорного материала, подразумевающий создание на поверхности полупроводника новых активных центров так называемой "рецепторной" чувствительности по отношению к анализируемым газам с помощью нанесенных каталитических кластеров или модифицирования микроструктуры материала [1,2].

Важным сдерживающим фактором в развитии метода химического модифицирования является отсутствие формализованных теоретических основ, позволяющих из первых принципов и на основании знаний о механизме формирования сенсорного сигнала производить выбор тех или иных модификаторов. Причиной этому, отчасти, является доминирование подхода к изучению сенсорных материалов с позиций физики твердого тела, а именно зонной теории и перколяционного механизма проводимости [3]. В то же самое время перенос электронной плотности между полупроводником и детектируемым компонентом, являющийся необходимым условием возникновения сенсорного отклика, представляет собой не что иное, как процесс химического взаимодействия. По этой причине выбор химических компонентов для модифицирования активной поверхности чувствительного материала с целью улучшения его сенсорных параметров должен основываться на фундаментальных представлениях о его адсорбционной и реакционной активности во взаимодействии с различными типами газовых молекул.

Особенную важность такой подход к химическому модифицированию приобретает в связи с ростом потребности в датчиках паров органических соединений, молекулы которых имеют сложную химическую природу и способны к взаимодействию с поверхностью сенсорных материалов одновременно по нескольким параллельным механизмам [4]. Различные процессы вносят неравноценный вклад в перенос заряда между газовыми молекулами и зоной проводимости полупроводника. Именно поэтому чрезвычайно важной является задача выявления элементарного акта химического

взаимодействия, вносящего решающий вклад в величину сенсорного отклика в случае каждого конкретного типа газовых молекул.

Цель работы. Целью настоящей работы является направленное химическое модифицирование нанокристаллического диоксида олова для повышения селективности сенсорного отклика материала при его взаимодействии с газами различной природы. Структура работы вытекает из необходимости решения следующих **задач**:

- 1) синтез сенсорных материалов на основе нанокристаллического SnO_2 и модификация их поверхности оксидами металлов и каталитическими кластерами благородных металлов
- 2) Изучение влияния модификаторов на структуру синтезированных материалов.
- 3) Определение концентрации и силы кислотных центров льюисовского и бренстедовского типа на поверхности материалов
- 4) Определение концентрации и типов активных центров протекания Red/Ox процессов на поверхности материалов
- 5) Изучение влияния кислотности и Red/Ox активности синтезированных материалов, а также их микроструктуры на величину сенсорного отклика по отношению к модельным газам
- 6) Выявление химического процесса на поверхности материалов, оказывающего решающий вклад в величину сенсорного отклика по отношению к тому или иному газу

Использованные в работе методы анализа были направлены на изучение кристаллической структуры, состава, морфологии синтезированных материалов (РФА, электронная микроскопия, лазерная масс-спектрометрия, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ)), определение параметров реакционной способности поверхности синтезированных материалов (термопрограммируемые десорбция NH_3 и восстановление водородом, газохроматографический/масс-спектроскопический анализ), изучение сенсорных свойств (измерение проводимости *in situ*)

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

- 1) продемонстрирован систематический подход к направленному изменению адсорбционных свойств материалов за счет изменения кислотности с помощью модификаторов поверхности
- 2) показано решающее влияние процессов с участием адсорбированных форм кислорода на поверхности материалов на величину сенсорного отклика по отношению к газам восстановителям различной химической природы.
- 3) предложены новые модельные представления о механизме сенсорной чувствительности материалов, модифицированных каталитическими кластерами благородных металлов, в основе которых лежат транспортные процессы с участием хемосорбированных частиц
- 4) выявлены процессы, определяющие величину сенсорного отклика по отношению к органическим молекулам различной химической природы (на примере паров ацетона)

Практическая значимость работы заключается в

- 1) определении оптимальных составов сенсорных материалов на основе SnO₂ с улучшенной селективностью сенсорного отклика по отношению к газам различной химической природы
- 2) выявлении параметров химической активности поверхности материалов, оказывающих наибольший вклад в величину сенсорного отклика
- 3) предложении оптимальных рабочих условий для экспрессного детектирования примесей высокотоксичных компонентов в воздухе с помощью синтезированных в рамках данной работы материалов

Работа проведена в Лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Исследования проводились в рамках проекта международной исследовательской программы NATO SfP (CBP.NR.NRSFP 982166 2006-2009) и Федерального агентства по науке и инновациям CP-FP 247768 S3 / 02.527.11.2008. Частично работы по измерению сенсорных свойств проводились в лаборатории сенсорных систем Университета Брешии, Италия (CNR-IDASC SENSOR Lab).

Личный вклад автора. В основу диссертации легли результаты исследований, проведенных автором в период 2008-2010 годов. Автором были проведены синтетические работы, созданы экспериментальные установки для проведения измерений электрофизических свойств материалов и газохроматографического/масс-спектрометрического исследования взаимодействия газовых молекул с синтезированными материалами, разработаны методики изучения образцов с применением термопрограммируемой десорбции NH₃ и термопрограммируемого восстановления. Ряд анализов был проведен с участием Д. Петухова, А. А. Елисеева, А. Понзони, Дж. Арбиоля. При этом автор самостоятельно проводил подготовку образцов к анализу и обработку полученных результатов. Часть синтезированных в работе материалов была получена при выполнении курсовых работ Е. Логиновой и Л. Ковчиной под руководством соискателя.

Публикации и апробация работы. Результаты работы представлены в 3 статьях в реферируемых российских и зарубежных журналах, а также 4 тезисах докладов на конференциях. Основные результаты работы были представлены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» в 2008 году (Москва), на IX школе-семинаре «Актуальные проблемы современной и неорганической химии и материаловедения» (Звенигород 2009), на Международной конференции EUROSENSORS XIX (Швейцария, 2009), на Международной конференции по химическим сенсорам IMCS-13 (Австралия, 2010).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 119 страницах машинописного текста, иллюстрирована 48 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 130 ссылок. Работа состоит из введения, глав, посвященных обсуждению литературных данных, постановке задачи, экспериментальной части, и обсуждению результатов, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

В литературном обзоре обобщены современные представления и теоретические подходы к описанию кислотности поверхности оксидных соединений, определяющей активность в адсорбционном взаимодействии с газами; обобщены факторы, оказывающие влияние на их активность в катализе гетерогенных Red/Ox процессов, описано влияние состава и структурных факторов на доминирующий путь протекания химического превращения с участием адсорбированных молекул на поверхности оксидов и оксидных соединений с модифицированной поверхностью. Рассмотрены качественные концепции, применяемые для направленного модифицирования поверхности оксидных материалов, а так же связь между химической активностью поверхности и сенсорной чувствительностью материалов на основе SnO₂.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны характеристики использованных в работе веществ и прекурсоров, методы синтеза и анализа сенсорных материалов.

Синтез нанокристаллического SnO₂ и его модифицирование

Сенсорные материалы синтезированы с помощью методик, подразумевающих термическое разложение геля α-оловянной кислоты. Осаждение геля осуществлялось из водного раствора SnCl₄·5H₂O при добавлении водного раствора аммиака. Осадок отмывался от хлорид-ионов, высушивался при 100°C в течение суток. Модификаторы вводились в матрицу SnO₂ методом пропитки, как на стадии геля, так и после его низкотемпературного отжига (300 °C) в виде водных или спиртовых растворов с последующим термическим разложением. Схематическое отображение методики синтеза представлено на рис. 1, список использованных прекурсоров и синтезированных материалов приведен в таблице 1.

Разложение прекурсоров для модификации материалов каталитическими кластерами металлов проводилось при относительно низкой температуре, тогда как введение оксидных модификаторов, в особенности оксида лантана, напротив требовало высоких температур (см. табл. 1). При синтезе материала, модифицированного кластерами золота, нами был использован метод анионной адсорбции, основанный на принципе адсорбции двойного электрического слоя на поверхности твердого тела в изоэлектрической точке. Для этого использовался водный золь нанокристаллического SnO₂, в который вводилось рассчитанное количество H₂SO₄. После этого pH водной среды медленно увеличивался до 6-6,5, твердая фаза декантировалась, центрифугировалась, отмывалась от ионов Cl⁻ и отжигалась при температуре 300 °C.

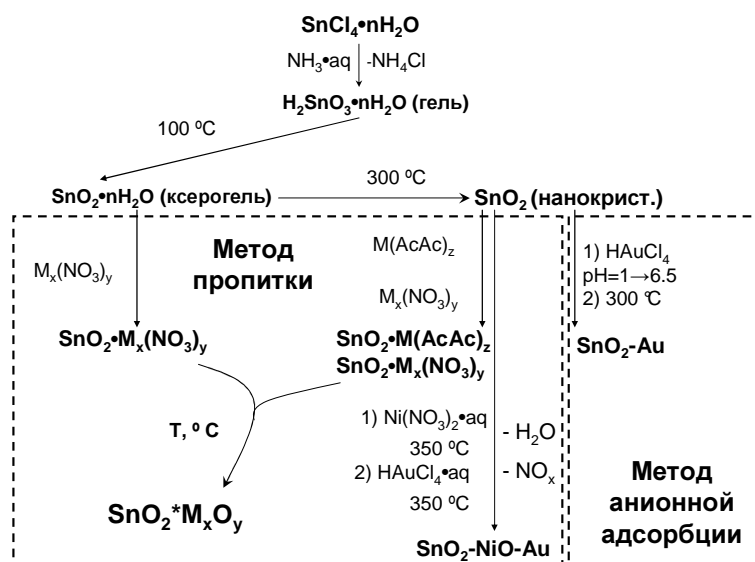


Рис. 1 Схема синтеза материалов на основе модифицированного SnO₂.

Таблица 1. Список синтезированных материалов

| Образец | Модификатор | Прекурсор | $[\text{M}]/([\text{M}]+[\text{Sn}]) \cdot 100\%$ | $T_{\text{отж}}, \text{ }^\circ\text{C}$ |
|---|--------------------------------|---|---|--|
| SnO ₂ -300 | -- | -- | -- | 300 |
| SnO ₂ -500 | -- | -- | -- | 500 |
| SnO ₂ -700 | -- | -- | -- | 700 |
| SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -500 | Fe ₂ O ₃ | Fe(NO ₃) ₃ | 5 | 500 |
| SnO ₂ -V ₂ O ₅ -500 | V ₂ O ₅ | NH ₄ VO ₃ | 5 | 500 |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -500 | Cr ₂ O ₃ | Cr(NO ₃) ₃ | 5 | 500 |
| SnO ₂ -MoO ₃ -500 | MoO ₃ | (NH ₄) ₇ Mo ₆ O ₂₄ | 5 | 500 |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -300 | Cr ₂ O ₃ | Cr(NO ₃) ₃ | 5 | 500 |
| SnO ₂ -Pd-500 | Pd | Pd(AcAc) ₂ | 0.4 | 500 |
| SnO ₂ -Pd-300 | Pd | Pd(AcAc) ₂ | 0.4 | 300 |
| SnO ₂ -Au-300 | Au | HAuCl ₄ | 0.75 | 300 |
| SnO ₂ -NiO-Au-350 | NiO, Au | Ni(NO ₃) ₃ | 0.4(Ni), 0.75 (Au) | 350 |
| SnO ₂ -Pt-500 | Pt | Pt(AcAc) ₂ | 0.5 | 500 |
| SnO ₂ -Ru-300 | Ru | Ru(AcAc) ₃ | 0.5 | 300 |
| SnO ₂ -Ru-700 | Ru | Ru(AcAc) ₃ | 0.5 | 700 |
| SnO ₂ -La ₂ O ₃ -700 | La ₂ O ₃ | La(NO ₃) ₃ | 5 | 700 |

Методы анализа

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CoK}_{\alpha+\beta}$, $\lambda=1.7903 \text{ \AA}$), а также Rigaku D/MAX 2500 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Размеры областей когерентного рассеяния $D_{\text{ОКР}}$ рассчитывали по формуле Шерера. В качестве эталона использовали монокристаллический сапфир.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование микроструктуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводили на электронном микроскопе LEO 912 AB Omega. Перед съемкой порошки наносили из разбавленной суспензии в гексане на графитизированные медные пластинки. С целью предотвращения образования агломератов наночастиц в суспензии использовали олеиновую кислоту в качестве ПАВ а так же ультразвуковую баню.

Измерение удельной площади поверхности. Удельная площадь поверхности синтезированных материалов определена методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Адсорбция азота на поверхности материала проводилась в проточной кварцевой ячейке при температуре кипения жидкого азота и атмосферном давлении. Количество адсорбированного азота рассчитывалось по изменению теплопроводности газовой смеси N_2 в He (30%). В качестве образца сравнения использовалась угольная сажа. Расчет проводился по одноточному методу БЭТ.

Термопрограммируемое восстановление водородом. Для проведения анализа использовался прибор Chemisorb 2750 (Micromeritics). Образец помещался в проточную пробирку и подвергался процедуре предварительной термической обработки в токе синтетического воздуха или азота в зависимости от цели конкретного эксперимента. Последующий нагрев в токе (50 мл/мин) газовой смеси $H_2:Ar$ (10 об. % H_2) до 800 °C осуществлялся со скоростью 5 °C/мин. Поглощение водорода из смеси в зависимости от температуры регистрировалось по изменению теплопроводности газа. В качестве эталонного образца для калибровки прибора использовался оксид серебра Ag_2O .

Термопрограммируемая десорбция аммиака выполнялась на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Порошки материалов компактировались в гранулы диаметром 0.25-0.5 мм с помощью прессования (давление 0,5-0,7 Т/см²). Дегазацию поверхности проводили при 300 °C в течение 1 часа в токе гелия и 1 часа в токе сухого синтетического воздуха. Адсорбцию аммиака на поверхность образца (газовая смесь сухого аммиака в азоте (1:10), продувка в течение 60 минут) проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Термопрограммируемая десорбция аммиака проводилась в токе гелия при скорости нагрева реактора 10 °C/мин до 800°C. В качестве детектора использовался катарометр. Расчет количества кислотных центров и их распределения по энергии активации десорбции аммиака провели с использованием предположения, что с одного кислотного центра десорбируется одна молекула NH_3 . Для калибровки прибора использовался специально синтезированный гексааммикат хлорида хрома $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

Газовая хроматография/масс-спектрометрия. Схема установки для проведения ГХ/МС анализа представлена на рис. 2 Исследуемое вещество (100 мг), предварительно компактированное в гранулы, помещалось в 3-мм кварцевый реактор, через который продувалась газовая смесь. После прохождения через нагретый реактор, газовая смесь накапливалась в петле автоматического дозатора газовой пробы (объем 0,5 мл), с последующим сбросом в хроматографическую колонку.

В составе установки были использованы хроматографы Хроматек Кристалл 5000.1, укомплектованный пламенно-ионизационным детектором, и Perkin-Elmer Clarus 600, укомплектованный масс-спектрометром Perkin-Elmer Clarus 600S. Анализ и расчет хроматограмм проводили с помощью программного пакета "Хроматек аналитик 2,5".

Измерение сенсорных свойств материалов. В работе использовались готовые газовые смеси: CO в азоте, 10-40 ppm; NH_3 в азоте, 10-20 ppm; NO_2 в азоте, 3 ppm; ацетон в азоте 130 ppm. Для получения фиксированной концентрации сероводорода использовались источники микропотоков газов. Для проведения измерений в широком диапазоне концентраций ацетона проводилось предварительное насыщение воздуха его парами при фиксированной температуре с последующим разбавлением до достижения нужной концентрации.

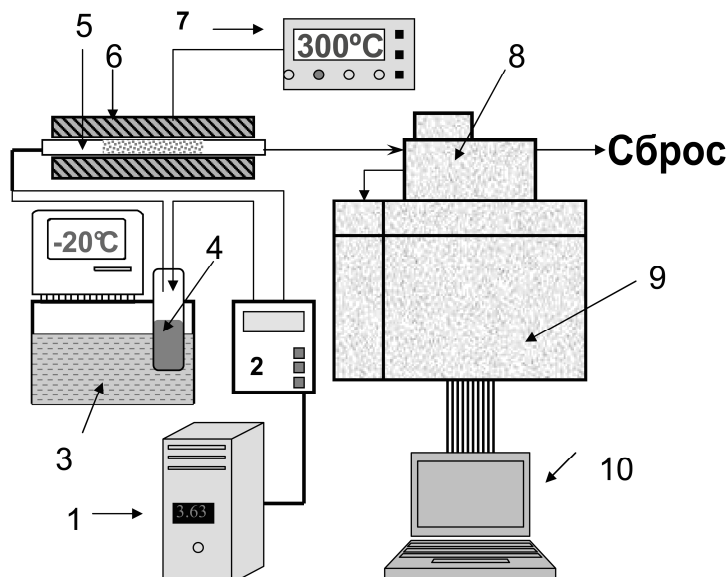


Рис. 2 Принципиальная схема установки для газохроматографического / масс-спектрометрического анализа продуктов взаимодействия газовых молекул с сенсорными материалами. Цифрами обозначены: 1-генератор чистого воздуха, 2 – формирователь газовых потоков, 3 – криостат, 4 – проточная пробирка с жидким ацетоном, 5 – кварцевый трубчатый реактор, 6 – трубчатая печь, 7 – терморегулятор, 8 – дозатор газовой пробы, 9 – хроматограф, 10 – ПК.

Сенсорные материалы наносились на микроэлектронные чипы из диэлектрического материала (Al_2O_3) с подведенными золотыми контактами для измерения тока и платиновыми для нагревания. Измерения проводились с помощью электрометра Keithley 6517 А. Питание нагревателей и задание разности потенциалов на контактах сенсорных материалов осуществлялось с помощью прецизионного источника питания Agilent 6448. Подача чистого воздуха и воздуха с фиксированным содержанием того или иного газа в проточную сенсорную камеру осуществлялась с

помощью регуляторов расхода газов Bronkhorst. В качестве источника чистого воздуха использовался генератор чистого воздуха ГВЧ 1,2-3 (Химэлектроника). Продувка сенсорной камеры газовой смесью осуществлялась в течение 15-30 мин, после чего в течение 45 минут – 1,5 часа ячейка продувалась чистым воздухом.

4. Результаты и их обсуждение

Структура синтезированных материалов. Единственная кристаллическая фаза, выявленная в синтезированных материалах методом РФА, принадлежит SnO_2 (касситерит) со структурой рутила. Примесные фазы модификаторов методами РФА и электронной дифракции обнаружены не были. Это связано с малым относительным количеством вводимых добавок, формированием ими аморфных сегрегаций и двумерных структур, подобных монослоям, на поверхности. Более подробно рассмотрение вопроса о форме и распределении вводимых компонентов в рассматриваемом типе модифицированных нанокристаллических материалов можно найти в литературе [1]. Повышение температуры отжига материалов сопровождается сужением дифракционных максимумов (Рис. 3), и увеличением размера области когерентности (Таблица 2). Рассчитанные из рентгенографических параметров размеры ОКР хорошо согласуются с размерами кристаллитов, определенными из ПЭМ. Увеличение размера зерна сопровождается уменьшением удельной площади поверхности материалов.

Кислотность поверхности синтезированных материалов. Для большинства синтезированных материалов было выявлено наличие двух типов адсорбционных центров на поверхности, обладающих различной кислотностью – слабых ($T_{\text{дес.}} \sim 120^\circ\text{C}$) и сильных ($T_{\text{дес.}} \sim 480^\circ\text{C}$) (Рис. 4).

Таблица 2. Параметры синтезированных материалов

| Образец | $T_{отж}$, °C | ОКР, нм | $S_{уд}$, м ² /г |
|---|----------------|---------|------------------------------|
| SnO ₂ -300 | 300 | 4 | 65 |
| SnO ₂ -500 | 500 | 9 | 27 |
| SnO ₂ -700 | 700 | 13 | 15 |
| SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -500 | 500 | 5 | 40 |
| SnO ₂ -V ₂ O ₅ -500 | 500 | 6 | 42 |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -500 | 500 | 9 | 40 |
| SnO ₂ -MoO ₃ -500 | 500 | 5 | 75 |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -300 | 500 | 4 | 114 |
| SnO ₂ -Pd-500 | 500 | 8 | 27 |
| SnO ₂ -Pd-300 | 300 | 4 | 61 |
| SnO ₂ -Au-300 | 300 | 4 | 60 |
| SnO ₂ -NiO-Au-350 | 350 | 5 | 75 |
| SnO ₂ -Pt-500 | 500 | 13 | 15 |
| SnO ₂ -Ru-300 | 300 | 5 | 67 |
| SnO ₂ -Ru-700 | 700 | 20 | 13 |
| SnO ₂ -La ₂ O ₃ -700 | 700 | 5 | 27 |

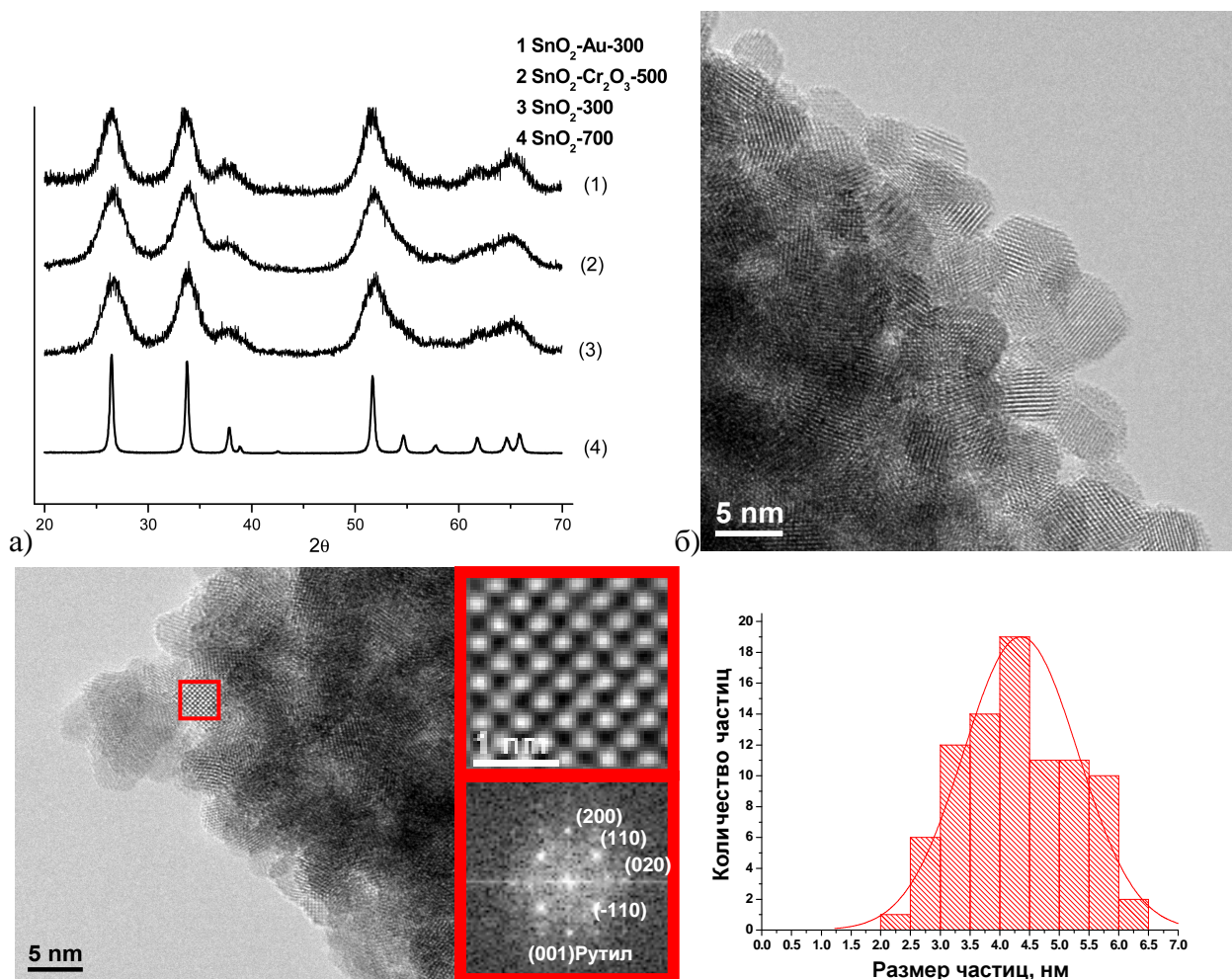


Рис. 3 а) Рентгенограммы некоторых синтезированных материалов б) ПЭМ и картины электронной дифракции образца SnO₂-Au-300, а также распределение частиц по размерам, определенное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Слабому кислотно-основному взаимодействию NH_3 с поверхностью материалов соответствуют центры брэнстедовской кислотности - гидроксильные группы на поверхности материалов, наличие которых частично обусловлено адсорбцией и

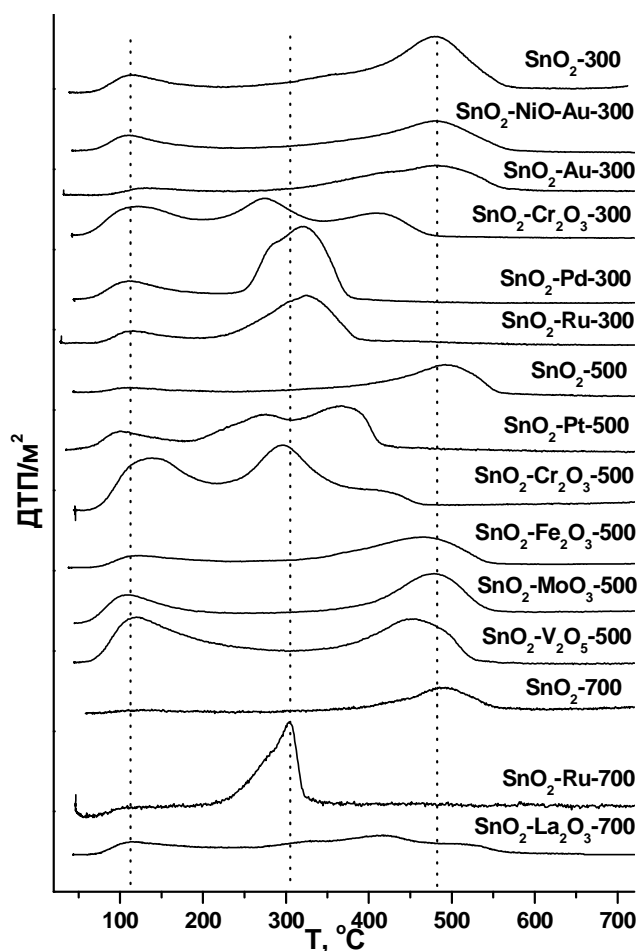


Рис. 4 Сравнительная диаграмма спектров термопрограммируемой десорбции NH_3 с поверхности синтезированных материалов.

диссоциацией молекулярной воды из воздуха. Основная доля этих гидроксидов образуется в ходе термической обработки прекурсора – α -оловянной кислоты при удалении молекул воды, входящей в состав ксерогеля [5]. Полное удаление воды достигается при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ что отражается в постепенном уменьшении величины максимума десорбции на спектрах ТПД- NH_3 при $120\text{ }^\circ\text{C}$ для материалов на основе чистого диоксида олова, полученных при все более высоких температурах отжига.

Сильные адсорбционные центры представлены катионами металлов с льюисовской кислотностью, имеющими на поверхности материалов незаполненные позиции в кислородном окружении - Sn^{4+} с 5 атомами кислорода в координационной сфере и Sn^{2+} с 4 атомами кислорода в анионном окружении. При этом катионы Sn^{2+}_{4c}

обладают большей силой связи с молекулами NH_3 за счет дополнительного вклада ковалентного взаимодействия [6]. Смещение максимума ТПД- NH_3 в высокотемпературную область при увеличении температуры отжига материалов на основе чистого диоксида олова вероятно связано с эффектами дальнего порядка, проявляющимися при уменьшением степени дефектности кристаллической решетки на поверхности зерен. По этой причине корректное сравнение как брэнстедовской, так и льюисовской кислотности поверхности модифицированных материалов между собой возможно только для веществ, полученных при одной и той же температуре отжига.

Для многих материалов наблюдается появление максимума десорбции в районе $300\text{ }^\circ\text{C}$ вместо $480\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ и $\text{SnO}_2\text{-Ru}$. Учитывая выраженную каталитическую активность нанесенных кластеров благородных металлов во многих реакциях окисления адсорбированных молекул с участием кислорода, а также легкость образования дополнительного хромильного аниона кислорода ($\text{Cr}=\text{O}$) на поверхности Cr_2O_3 , принимающего активное участие в окислении адсорбированных на ней молекул [7], можно связать образующиеся максимумы десорбции при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с процессами десорбции

с поверхности продуктов диссоциации и окисления молекул NH_3 . Удельные концентрации льюисовских кислотных центров для остальных материалов, рассчитанные из максимумов десорбции молекулярного аммиака приведены в таблице 3.

Введение в матрицу SnO_2 модификаторов с более низкой оптической основностью (более высокой льюисовской кислотностью катионов) и наоборот сопровождается, как и в случае кислотных центров бренstedовского типа, соответствующим изменением их концентрации на поверхности. Подчеркнем, что такая закономерность справедлива лишь для материалов с одинаковой температурой термической обработки, что говорит о решающем вкладе дефектности кристаллической решетки на поверхности в количество кислотных центров. Даже с учетом этого фактора оценить количественный эффект такого модифицирования *a priori* не представляется возможным.

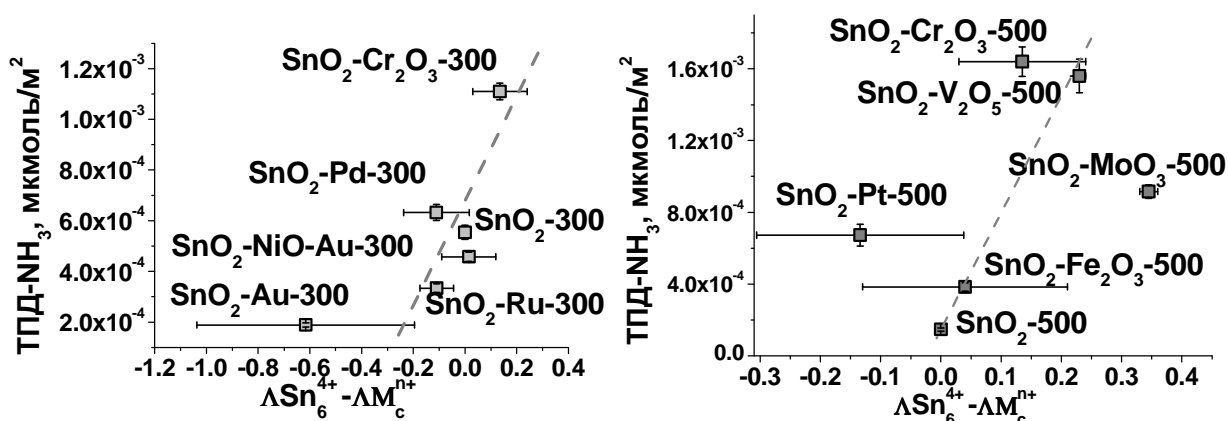


Рис. 5 Зависимости концентрации центров бренstedовской кислотности на поверхности материалов, синтезированных при а) 300 °С б) 500 °С.

Таблица 3. Удельные концентрации льюисовских кислотных центров синтезированных материалов

| Образец | $\Lambda_{Sn_{5c}^{4+}} - \Lambda_{M_{mc}^{n+}}$ | ТПД-NH ₃ , мкмоль/м ² |
|---|--|--|
| SnO ₂ -300 | 0 | 0,084±4,2×10 ⁻³ |
| SnO ₂ -500 | 0 | 0,043±3,0110 ⁻³ |
| SnO ₂ -700 | 0 | 0,028±2,5210 ⁻³ |
| SnO ₂ -NiO-Au-300 | (-0,09)-0,12 | 0,051±2,5510 ⁻³ |
| SnO ₂ -Au -300 | (-1,037)-(-1,195) | 0,054±3,2410 ⁻³ |
| SnO ₂ -La ₂ O ₃ -700 | 0,183-0,19 | 0,042±3,7810 ⁻³ |
| SnO ₂ -MoO ₃ -500 | 0,33-0,36 | 0,061±3,0510 ⁻³ |
| SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -500 | -0,13-0,21 | 0,05±5,110 ⁻³ |
| SnO ₂ -V ₂ O ₅ -500 | 0,22-0,24 | 0,072±3,610 ⁻³ |

Термопрограммируемое восстановление водородом. Поглощение водорода материалами при ТПВ проходит через два выраженных максимума, первый из которых находится в низкотемпературном интервале 100-350 °С, а второй, более выраженный – в высокотемпературном (380-660 °С) (Рис. 6).

Высокотемпературный максимум поглощения водорода соответствует восстановлению материала до металлического олова, низкотемпературный отражает поглощение водорода хемосорбированными формами кислорода и терминальными атомами решеточного кислорода SnO_2 на поверхности. Этот процесс, называемый "восстановлением поверхности", выражается в увеличении количества решеточных кислородных вакансий в позициях мостикового кислорода и доли катионов Sn^{2+}_{4c} на поверхности. Наличие плеча у высокотемпературного пика поглощения водорода отражает переход диоксида олова SnO_2 в форму SnO , за которым следует полное восстановление до металлического олова. Восстановление до промежуточного состояния обеспечивается большой долей поверхностных анионов O^{2-} среди общего количества атомов кислорода в решетке, потеря которых при восстановлении компенсируется

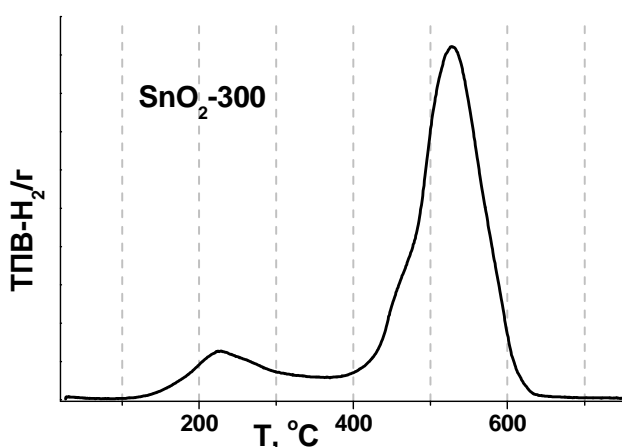
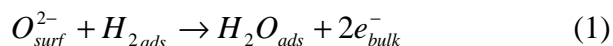


Рис. 6 Поглощение водорода образцом SnO_2 -300 при термопрограммируемом восстановлении.

транспортом ионов из объема зерен материала. При увеличении размера зерна материала (SnO_2 -300→ SnO_2 -500→ SnO_2 -700) доля поверхностных атомов кислорода резко сокращается, о чем свидетельствует уменьшение низкотемпературного максимума поглощения водорода, а плечо высокотемпературного пика практически исчезает и становится короче, что говорит о параллельном протекании процессов восстановления оксидной матрицы до SnO и металлического олова (Рис. 7).

Для материалов модифицированных кластерами металлов Ru, Pt и в особенности Pd наблюдается смещение высокотемпературного максимума поглощения водорода в низкотемпературную область.

Это, по всей видимости, является проявлением спилловер-эффекта, возникающего за счет наличия на оксидной поверхности металлических кластеров благородных металлов (Pd, Pt, Ru), позволяющих снизить энергетические барьеры взаимодействия водорода с решеточным кислородом на поверхности [8]:



где O_{surf}^{2-} - решеточный анион кислорода в терминальной позиции на поверхности материала, H_{2ads} - адсорбированная на поверхности молекула водорода, H_2O_{ads} - адсорбированная на поверхности молекула воды, e_{bulk}^- - высвободившиеся в ходе процесса электрон, переходящий в объем материала и принимаемый катионами Sn^{2+} и Sn^{4+} .

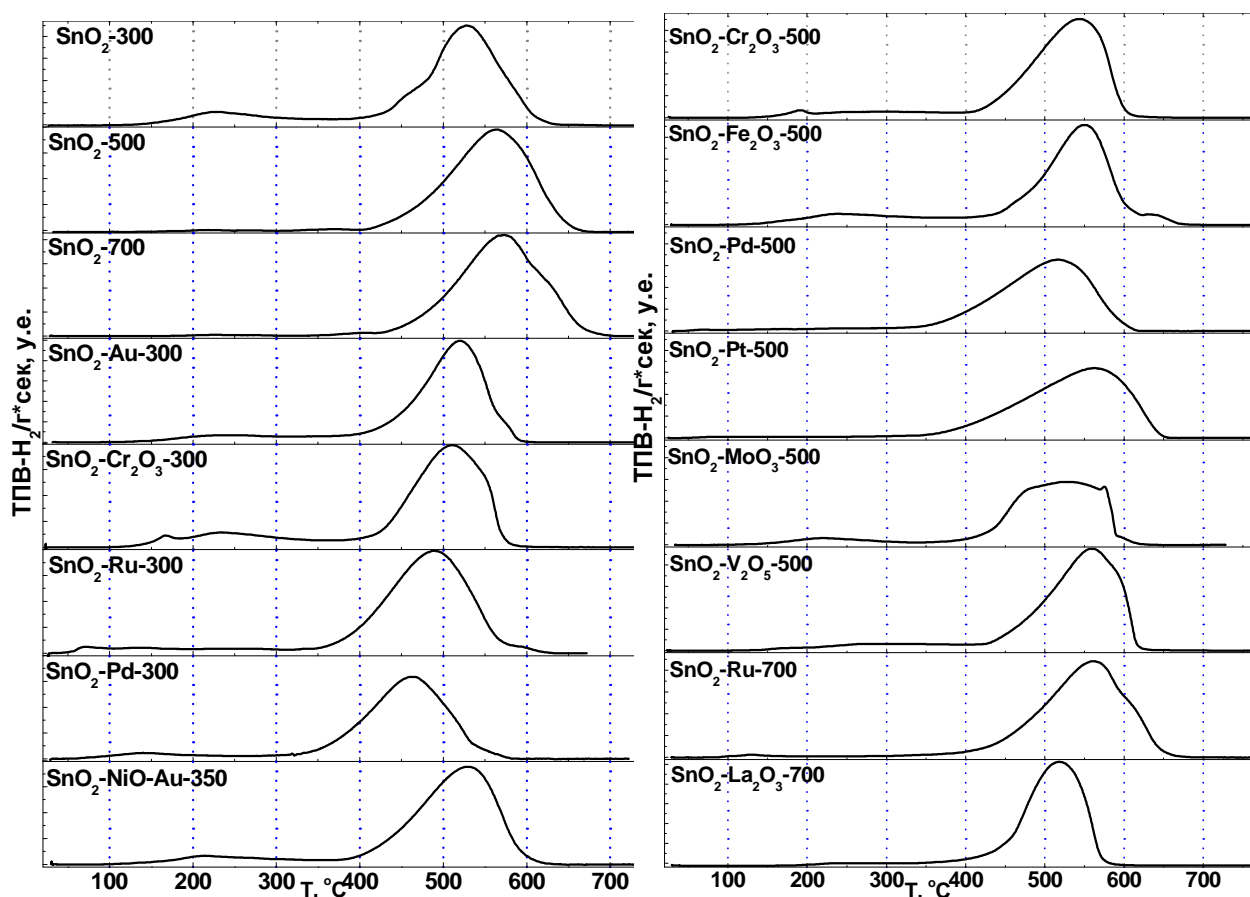


Рис. 7 Спектры ТПВ- H_2 синтезированных материалов, прошедших предварительную обработку в токе синтетического воздуха при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$.

Адсорбированный на поверхности металлических кластеров, молекулярный водород претерпевает диссоциацию с образованием двух протонов и двух электронов. Протоны переносятся к поверхности оксидной матрицы независимо от электронов, принимаемых решеточными катионами Sn^{n+} , где вступают во взаимодействие с частицами O_{surf}^{2-} . Подобные процессы могут играть важную роль в сенсорной чувствительности материалов, и будут обсуждаться нами в дальнейшем.

Смещение низкотемпературного максимума поглощения водорода в область более низких температур может быть связано с появлением совершенно новых форм кислорода на поверхности модифицированных материалов, которые отсутствуют на поверхности матрицы чистого SnO_2 . В случае кластеров благородных металлов провести грань между хемосорбированными формами кислорода, взаимодействие которых с поверхностью имеет электростатическую природу, и решеточными анионами, отвечающими образованию решетки PdO , RuO_2 или Pt_2O_3 , и связанных с катионами силами ковалентного взаимодействия очень сложно. Вид спектров ТПВ- H_2 позволяет заключить наличие кластеров благородных металлов на поверхности частично в окисленной форме.

Длинное плато поглощения водорода, предшествующее максимуму поглощения H_2 при полном восстановлении образцов на спектрах ТПВ всех синтезированных материалов, связано с восстановительным процессом, диффузионно контролируемым переносом ионов O^{2-} из объема образца к поверхности по мере её все большего восстановления. Температура, соответствующая окончанию этого плато, определяет смену лимитирующей

стадии всего процесса восстановления. При более низких температурах скорость восстановления определяются скоростью диффузии ионов O^{2-} из объема к поверхности, повышение температуры снимает это кинетическое ограничение, делая лимитирующей стадией скорость взаимодействия частиц O^{2-} с адсорбированными молекулами H_2 . Из значения этой температуры может быть рассчитан кинетический параметр, определяющий активность материала в окислительно-восстановительных процессах по механизму Марса – Ван Кревелена [9]. В самом простом случае значение этого параметра, называемого "восстанавливаемостью" по аналогии с англоязычным термином "reducibility", принимается равным обратной температуре:

$$r_{red} = 1/T_{red} \quad (2)$$

где r_{red} - восстанавливаемость материала, T_{red} – температура, соответствующая началу основного максимума поглощения водорода материалом при восстановлении. Значения r_{red} и для синтезированных образцов и чистых оксидов, использованных в качестве модификаторов, приведены в таблице 4.

Значительно повлиять на восстанавливаемость поверхности материалов введенные нами модификаторы не могут, а наблюдающийся рост восстанавливаемости в случае материалов, модифицированных каталитическими кластерами Ru и Pd может не иметь место в процессах с участием молекул-восстановителей, не способных к спилловеру.

Таблица 4. Параметры восстанавливаемости синтезированных материалов и оксидов-модификаторов

| Образец | r_{red} , 1/K | $r_{redMxOy}$, 1/K | Образец | r_{red} , 1/K | $r_{redMxOy}$, 1/K |
|---|-----------------------|---------------------|---|-----------------------|----------------------|
| SnO ₂ -300 | 1,38·10 ⁻³ | -- | SnO ₂ -Pd-500 | 1,6·10 ⁻³ | 3,6·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -500 | 1,35·10 ⁻³ | -- | SnO ₂ -Pd-300 | 1,55·10 ⁻³ | 3,6·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -700 | 1,33·10 ⁻³ | -- | SnO ₂ -Au-300 | 1,4·10 ⁻³ | -- |
| SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ -500 | 1,38·10 ⁻³ | 1,78 | SnO ₂ -NiO-Au-350 | 1,4·10 ⁻³ | 1,4·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -V ₂ O ₅ -500 | 1,44·10 ⁻³ | 1,75 | SnO ₂ -Pt-500 | 1,58·10 ⁻³ | 1,9·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -500 | 1,38·10 ⁻³ | 1,51 | SnO ₂ -Ru-300 | 1,49·10 ⁻³ | 2,7·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -MoO ₃ -500 | 1,42·10 ⁻³ | 2,07 | SnO ₂ -Ru-700 | 1,38·10 ⁻³ | 2,7·10 ⁻³ |
| SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -300 | 1,42·10 ⁻³ | 1,51 | SnO ₂ -La ₂ O ₃ -700 | 1,35·10 ⁻³ | 9,8·10 ⁻⁴ |

Для определения концентрации хемосорбированных форм кислорода на поверхности материалов нами использовался дополнительный спектр ТПВ- H_2 для всех синтезированных образцов, полученный при восстановлении материалов, прошедших предварительную обработку в течение 1 часа в атмосфере азота при температуре 300 °С. Химическая инертность молекулы азота с одной стороны позволила исключить возможное восстановление поверхности в ходе химической реакции, а с другой - обеспечить десорбцию подвижных частиц кислорода с поверхности.

Уменьшение низкотемпературного максимума поглощения H_2 соответствует десорбции подвижных форм кислорода с поверхности SnO₂-300, частично компенсируемой за счет диффузии O^{2-} из объема зерен (Рис. 8, врез). Разность спектров ТПВ, снятых при различных условиях предварительной подготовки образцов, позволяет нам оценить концентрацию хемосорбированных форм кислорода на поверхности материалов (Рис. 8). Можно заключить, что суммарная концентрация различных форм хемосорбированного кислорода на поверхности материалов на основе чистого SnO₂ определяется степенью

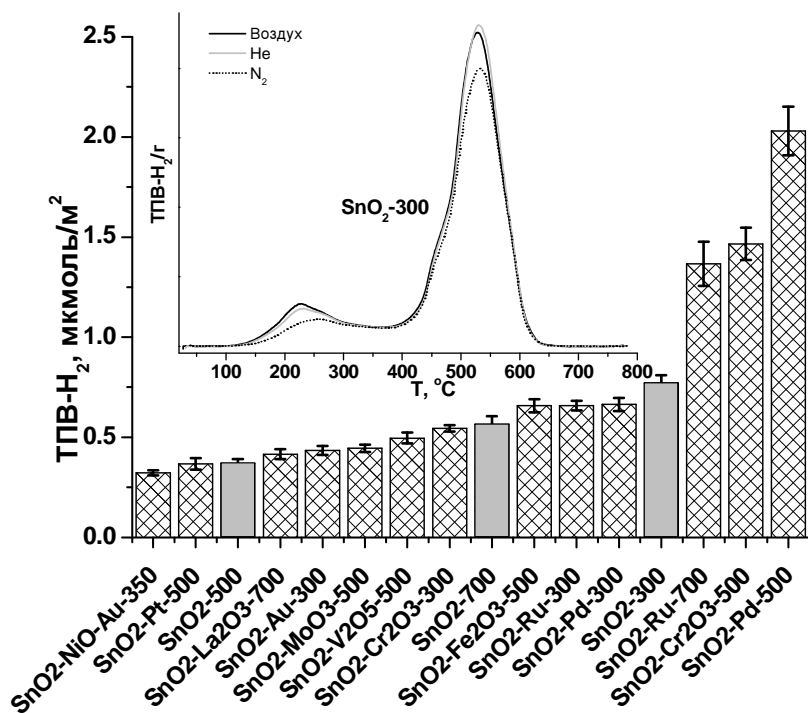


Рис. 8 Суммарное поглощение водорода хемосорбированными формами кислорода на поверхности синтезированных материалов с учетом их удельной поверхности. На врезе спектр ТПВ- H_2 материала SnO_2-300 , прошедшего предварительную подготовку в течение 1 часа в атмосфере различных газов при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$.

дефектности кристаллической решетки на поверхности, уменьшающейся с увеличением температуры отжига и ростом кристаллических зерен материала. Это приводит к снижению концентрации центров хемосорбции O_2 на поверхности. Рост размера кристаллитов в свою очередь приводит к уменьшению удельной площади поверхности материалов, что, напротив, сопровождается увеличением концентрации хемосорбированных частиц кислорода на поверхности. Это определяет минимум концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности в случае материала SnO_2-500 по сравнению с SnO_2-300 и SnO_2-700 . При этом наблюдаемое резкое повышение концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности материалов, модифицированных каталитическими кластерами благородных металлов, говорит о верности нашего предположения об их частичном окислении. В случае $SnO_2-Cr_2O_3$ рост хемосорбции кислорода связан с образованием уже обсуждавшегося хромильного аниона кислорода на поверхности Cr_2O_3 . Вклад остальных модификаторов в концентрацию хемосорбированного кислорода на поверхности малозначителен. В случае низкотемпературных образцов он сводится к снижению хемосорбции кислорода вероятно за счет блокирования центров хемосорбции, имеющего чисто геометрическую природу. Увеличение хемосорбции O_2 модифицированных образцов при более высоких температурах синтеза обусловлено вкладом в увеличение дефектности решетки на поверхности зерен.

Сенсорные свойства синтезированных материалов Характер изменения проводимости синтезированных сенсорных материалов в результате воздействия различных детектируемых газов (рис. 9) наглядно показывает различия в сенсорной чувствительности материалов, возникающие в результате модифицирования.

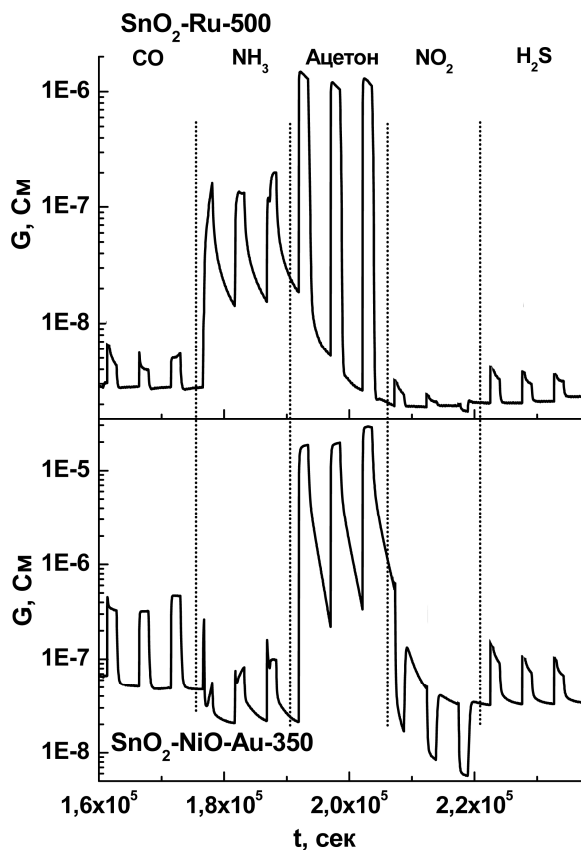


Рис. 9 Изменение электропроводности толстых пленок сенсорных материалов SnO₂-NiO-Au-300 (1) и SnO₂-Fe₂O₃ (2) в ходе сенсорных измерений в присутствии CO (40 ppm), NH₃ (20 ppm), ацетона (130 ppm), NO₂ (3 ppm) и H₂S (2 ppm). T_{раб}=300 °C, RH=30%.

модифицированный каталитическими кластерами Pd, обладает наибольшим сенсорным откликом при низких рабочих температурах (200-250 °C). Для большинства других материалов сенсорный отклик, напротив, увеличивается с ростом рабочей температуры. Только в случае SnO₂-Ru-700 эта зависимость проходит через максимум при 300 °C.

Максимальный сенсорный отклик наблюдается для материалов, модифицированных каталитическими кластерами золота, причем величина этого отклика монотонно возрастает

Изменение электропроводности материалов на основе SnO₂ при изменении состава газовой фазы принято связывать с изменением концентрации хемосорбированных форм кислорода на поверхности [3]. При этом механизмы изменения этой концентрации в случае взаимодействия с разными типами газов могут различаться. Изучение сенсорной чувствительности по отношению к модельной молекуле-восстановителю CO позволяет сделать выводы относительно механизмов сенсорной чувствительности по отношению к газам восстановителям иной химической природы.

Детектирование CO

Синтезированные материалы демонстрируют различный характер температурной зависимости сенсорной чувствительности по отношению к CO (40 ppm в воздухе RH=30% Рис. 10). Так материал,

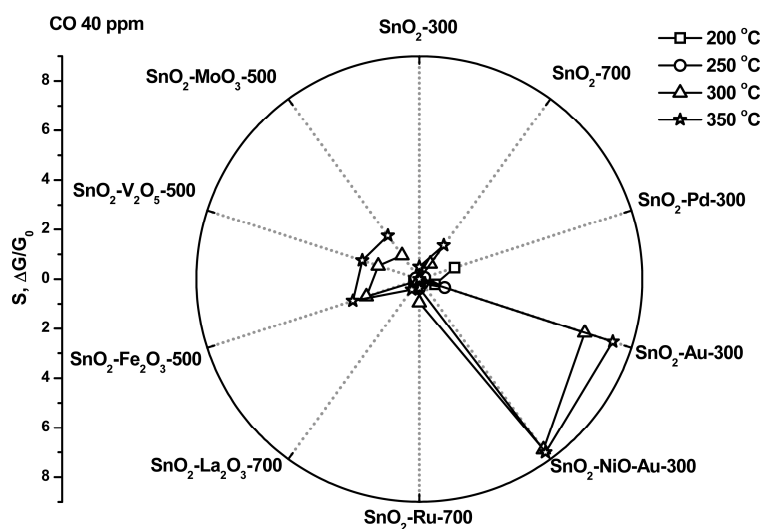


Рис. 10 Диаграмма сенсорной чувствительности изученных материалов по отношению к CO (40 ppm) при различной рабочей температуре сенсоров и RH=30%.

с ростом рабочей температуры сенсоров.

Эти отличия указывают на разные по своей природе химические механизмы, лежащие в основе сенсорной чувствительности по отношению к СО материалов, модифицированных кластерами благородных металлов Ru и Pd, кластерами золота и оксидными модификаторами.

Определяющий вклад в формирование электрического сигнала по отношению к СО в случае материалов на основе нанокристаллического SnO₂ вносит процесс окисления СО с участием различных частиц кислорода на поверхности O₂⁻, O⁻ и O²⁻:



где CO_(gas) – молекула СО в газовой фазе, O_{β(ads)}^{-α} – атомарная или молекулярная форма кислорода, e⁻ – электрон, инжектируемый в зону проводимости полупроводника в результате реакции, CO_{2(gas)} – молекулярный продукт реакции, десорбируемый с поверхности.

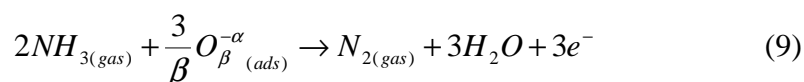
В этой связи низкотемпературная чувствительность материалов, модифицированных кластерами Pd по отношению к СО обусловлена протеканием реакции (8) с участием обсуждавшихся выше новых форм кислорода, не существующих на поверхности SnO₂. Окисление происходит согласно "ударному" механизму Или-Ридела, который подразумевает окисление молекулы СО, находящейся в газовой фазе, атомарной частицей кислорода, находящейся на поверхности PdO при достаточном сближении двух частиц [10]. Компенсация затраченных на окисление СО ионизированных хемосорбированных форм O⁻ протекает за счет явления обратного спилловера – переноса уже имеющихся на поверхности матрицы SnO₂ адсорбированных ионов O⁻ на кластеры Pd. Именно этот процесс, приводит к изменению концентрации адсорбированных частиц кислорода на поверхности полупроводника, и, как следствие, изменению электропроводности материала, что обуславливает возникновение сенсорного сигнала по отношению к СО. С увеличением температуры процесс повторного окисления поверхности PdO_x происходит за счет диссоциации молекулярного кислорода, адсорбирующегося непосредственно на кластеры модификатора из газовой фазы, что приводит к полной локализации процессов окисления СО на каталитических кластерах, и сопровождается исчезновением отклика по отношению к СО.

Аналогичная комбинация факторов лежит в основе сенсорного отклика по отношению к СО в случае материала, модифицированного кластерами Ru [11]. Смещение максимума сенсорного отклика в данном случае в область более высоких температур по сравнению со SnO₂-Pd-500 может быть вызвано дополнительными кинетическими затруднениями ввиду необычайно высоких в случае поверхности RuO₂ диффузионных барьеров [12].

Устойчивый рост сенсорного отклика с ростом рабочей температуры в случае остальных материалов позволяет заключить, что в данном случае окисление адсорбированных молекул СО происходит на поверхности матрицы SnO₂. Резкий рост сенсорного отклика при достижении рабочих температур 300 °С в этой связи позволяет провести связь с переходом молекулярной хемосорбированной формы O₂⁻ в более реакционно-способную атомарную O⁻. Участие решеточного кислорода в окислении СО

носит второстепенный характер, так как рост сенсорного отклика наблюдается при существенно более низких рабочих температурах сенсоров, чем температуры, использованные для определения восстанавливаемости синтезированных материалов. Роль каталитических кластеров золота в случае материалов, показавших наибольший сенсорный отклик по отношению к CO, по всей видимости, состоит в дополнительной активации хемосорбированных форм кислорода в области пространства, отвечающей тройной границе металл-оксид-газовая фаза [13, 14]. Несмотря на то, что эта особенная форма кислорода не является доминирующей на поверхности, она обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью и гораздо более коротким временем обращения после вступления в реакцию с молекулой-восстановителем. Более точные экспериментальные данные об этой форме адсорбированного кислорода на поверхности подобных материалов на сегодняшний день отсутствуют.

Детектирование аммиака. Основным процессом, определяющим сенсорный отклик полупроводниковых металлооксидных сенсоров по отношению к аммиаку, считается окисление его молекулы, адсорбированной на поверхности:



В соответствии с идеей работы увеличение концентрации кислотных центров на поверхности в случае материалов, модифицированных оксидами MoO₃ и V₂O₅,

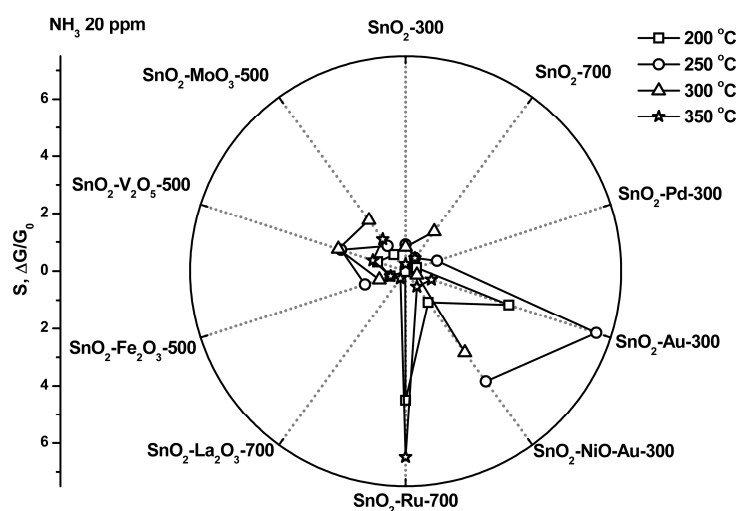
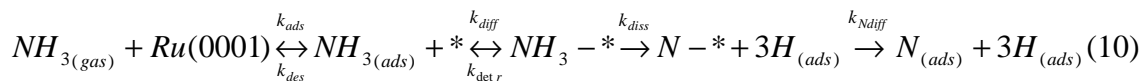


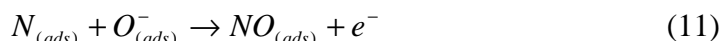
Рис. 11 Диаграмма сенсорной чувствительности изученных материалов по отношению к NH₃ (20 ppm) при различной рабочей температуре сенсоров и RH=30%.

сопровождается увеличением сенсорного отклика по отношению к этому газу (Рис. 11). Это преимущество в величине сенсорного сигнала малозначительно, что в некоторой степени может быть связано с конкуренцией адсорбированной воды и продуктов её диссоциации с молекулами NH₃ за одни и те же адсорбционные центры на поверхности. В соответствии с выводами, сделанными в отношении детектирования CO, выраженный сенсорный отклик по отношению к аммиаку проявляют материалы, модифицированные каталитическими кластерами Au. Падение сенсорного отклика с ростом рабочей температуры по всей видимости вызвано снижением степени адсорбции молекул NH₃ [15]. Важно отметить, что для SnO₂-Ru-700 величина сенсорного сигнала при росте рабочей температуры от 200 до 350 °C проходит через минимум, достигая максимального значения при максимальной рабочей температуре, что несвойственно остальным материалам. Этот эффект следует связывать с вкладом металлической поверхности Ru, активизирующей диссоциацию молекулярно-адсорбированного аммиака [16]:



где $NH_{3(gas)}$ – молекула аммиака в газовой фазе, $Ru(0001)$ – металлическая поверхность Ru , $NH_{3(ads)}$ – молекула аммиака, адсорбированная на металлической поверхности, * – активный центр диссоциации молекулярного аммиака, $NH_3 - *$ – молекула аммиака, адсорбированная на центре диссоциации на поверхности металлического Ru , $N - *$ – атом азота адсорбированный на центре диссоциации на поверхности металлического Ru , $N_{(ads)}$ – атом азота, покинувший центр диссоциации, $H_{(ads)}$ – адсорбированный атом водорода.

Кроме того, значительный вклад в химические превращения на поверхности может оказывать взаимодействие адсорбированных частиц O^- и атомарного азота с образованием нитрозильных радикальных частиц NO .



Обладая повышенной реакционной способностью эти вновь образованные нитрозильные частицы NO на поверхности могут играть роль дополнительных центров

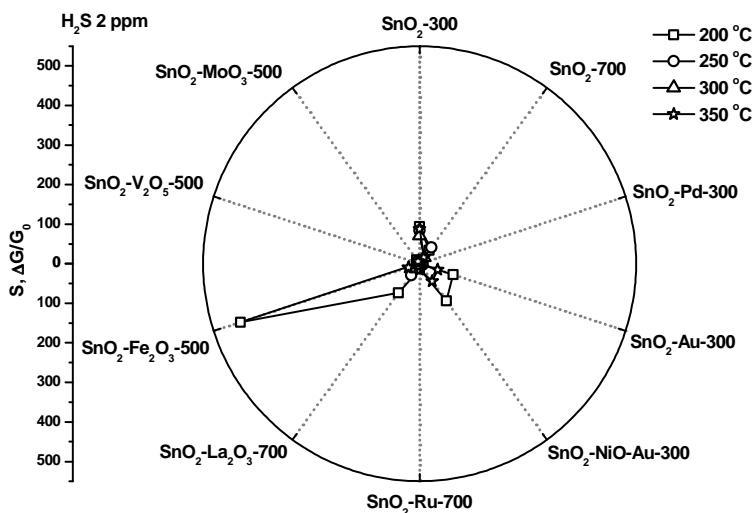
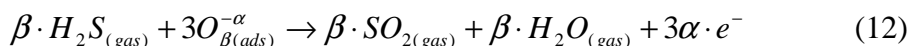
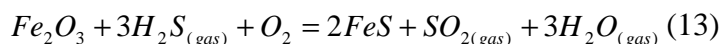


Рис. 12 Диаграмма сенсорной чувствительности изученных материалов по отношению к H_2S (2 ppm) при различной рабочей температуре сенсоров и $RH=30\%$.

в случае H_2S (Рис. 12), что связано с протеканием процесса:



Наибольшего сенсорного отклика нам удалось добиться в случае материала, модифицированного оксидом железа, вызванного в данном случае химическим превращением оксидного полупроводника Fe_2O_3 с очень низкой проводимостью р- или п- типа в сульфид FeS , обладающий высокой проводимостью р-типа [17]:



При повышении температуры сенсоров сенсорный отклик этого материала резко падает, что говорит о том, что в этих условиях решающий вклад в величину сенсорного

адсорбции и химического превращения газовых молекул NH_3 . Эти химические процессы могут вносить значительный вклад в сенсорный отклик $SnO_2-Ru-700$ по отношению к аммиаку, однако детально этот вопрос в рамках данной работы и в литературе не обсуждался.

Детектирование сероводорода.

Материалы, модифицированные каталитическими кластерами Au , проявившие повышенную сенсорную чувствительность по отношению к газам восстановителям, показали высокий сенсорный отклик и в

отклика вносит только окисление сероводорода до оксида серы активными частицами кислорода, адсорбированными на поверхности, предотвращающее образование FeS.

Детектирование NO₂. Несмотря на то, что детальный механизм сенсорного отклика по отношению к NO₂ до сих пор является предметом дискуссий, было показано [18] что изменение проводимости SnO₂ в присутствии молекул NO₂ соответствует изменению концентрации адсорбированных на поверхности бидентантных нитритов:

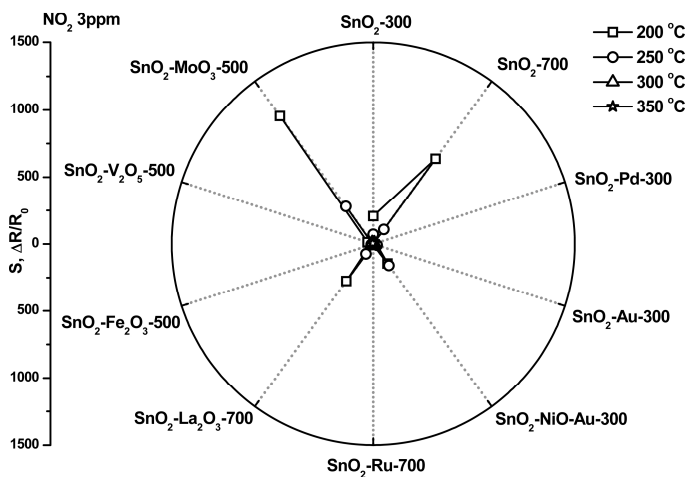
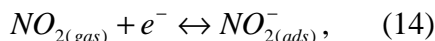


Рис. 13 Диаграмма сенсорной чувствительности изученных материалов по отношению к NO₂ (3 ppm) при различной рабочей температуре сенсоров и RH=30%.

кристаллитов SnO₂, что может отвечать за смещение адсорбционного равновесия (14). Не исключено, что разница в концентрации носителей заряда и их подвижности в присутствии молекул NO₂ на поверхности и в чистом воздухе становится больше для материалов с большим размером зерна и большей изначальной концентрацией подвижных электронов в приповерхностном слое в атмосфере чистого воздуха. Следует полагать, что

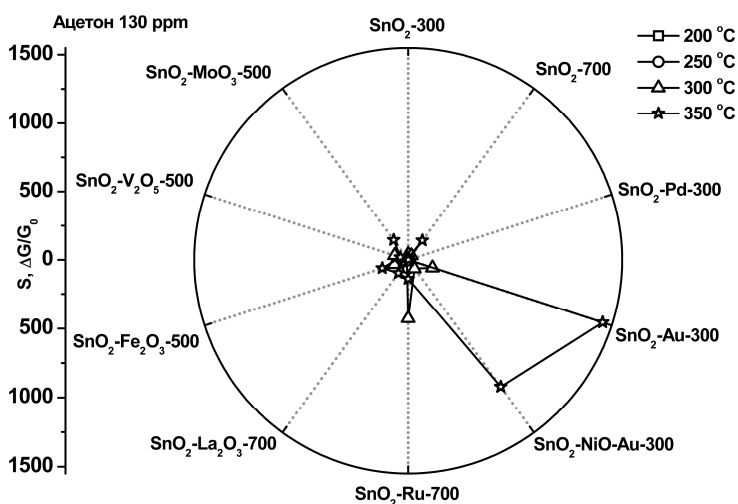


Рис. 14 Диаграмма сенсорной чувствительности изученных материалов по отношению к парам ацетона (130 ppm) при различной рабочей температуре сенсоров и RH=30%.

Увеличение рабочей температуры сенсоров вызывает снижение сенсорного отклика из-за десорбции NO₂ (Рис. 13)

В нашей работе наблюдался рост сенсорного сигнала в случае нескольких материалов: (i) рост при переходе от SnO₂-300 к SnO₂-700, описанный также в литературе [19], еще не нашел своего объяснения, Предполагается, что этот эффект вызван ростом концентрации носителей заряда в зоне проводимости полупроводника, происходящем с ростом

этого же размерный эффект отвечает и за повышенную чувствительность к NO₂, проявляемую материалом SnO₂-La₂O₃-700; (ii) в случае SnO₂-MoO₃ высокая чувствительность этого материала по отношению к NO₂ может быть связана со способностью атомов Мо находиться в переменной степени окисления и входить в приповерхностные слои кристаллической решетки SnO₂ [20] в пониженной степени окисления Mo⁺⁵ [21, 22]. Повторное окисление Mo⁺⁵ до

Mo⁺⁶ при адсорбции NO₂, вероятно, приводит к формированию дополнительных акцепторных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, что сопровождается резким падением проводимости. Аналогичный эффект лежит в основе высокой чувствительности к NO₂ материалов, модифицированных NiO.

Детектирование паров ацетона. Схожесть диаграммы сенсорной чувствительности материалов по отношению к ацетону (Рис. 14) с чувствительностью по отношению к СО говорит о схожести механизмов сенсорного отклика. Низкотемпературный механизм

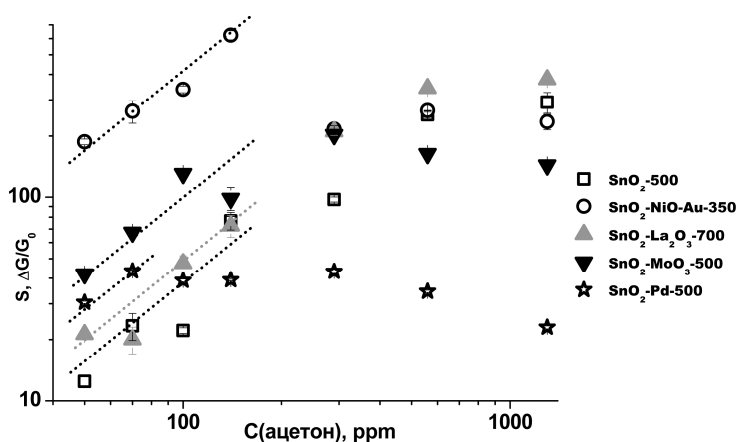


Рис. 15 Концентрационная зависимость сенсорного отклика синтезированных материалов по отношению к ацетону в воздухе (RH=4%) при рабочей температуре 400 °С.

аналогично процессу детектирования СО.

Максимальный сенсорный сигнал по отношению к ацетону проявляют материалы, модифицированные кластерами золота, однако только при 350 °С. Это говорит о сложности процесса конверсии ацетона на поверхности материалов, параллельно протекающего по набору механизмов, нежели простому окислению с образованием СО₂ и воды.

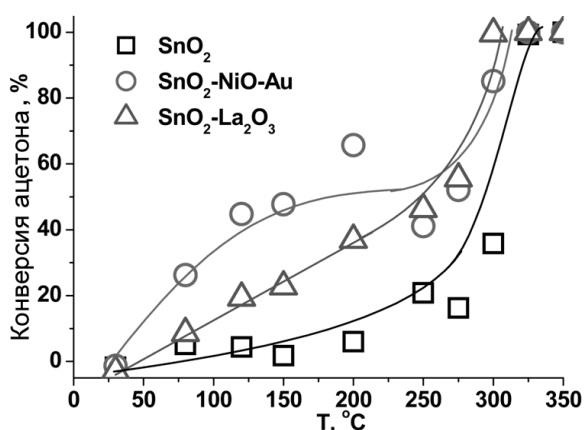


Рис. 16 Зависимость конверсии ацетона (с=1800 ppm, RH=4%) от температуры реактора.

сенсорного отклика, наблюдающийся для материалов, модифицированных кластерами Pd, не наблюдается. Его исчезновение связано с блокировкой процесса обратного спилловера, вызванной снижением концентрации или подвижности хемосорбированных форм кислорода на поверхности оксидной матрицы.

Это ограничение снимается при повышении рабочей температуры сенсоров, что позволяет SnO₂-Ru-700 проявить максимум сенсорной чувствительности при 300 °С,

Механизм сенсорного отклика по отношению к ацетону. Концентрационная зависимость сенсорного отклика по отношению к парам ацетона (Рис. 15) имеет линейную форму (в двойных логарифмических координатах) в области низких концентраций. Точка излома этой линейной зависимости пропорциональна константе скорости взаимодействия газа восстановителя с ионизированной формой адсорбированного кислорода O⁻ на поверхности материалов [23]. В случае ацетона эта концентрация относительно

невелика (~200 ppm), что говорит о медленной конверсии паров этого соединения в ходе сенсорной реакции и вероятном накоплении продуктов неполного окисления ацетона на поверхности материалов.

Участки линейного роста сенсорного отклика имеют одинаковый наклон в случае всех материалов, при этом SnO₂-NiO-Au, демонстрирует значительно более высокий сенсорный отклик, что связано с большей константой скорости диссоциации молекулярного O₂ на поверхности материала.

В соответствии с этими рассуждениями газохроматографический анализ показывает связь резкого роста сенсорного отклика при повышении температуры со степенью конверсии ацетона (Рис. 16). Анализ хроматографических пиков (Рис. 17) позволяет заключить образование большого количества продуктов неполной конверсии ацетона при низких рабочих температурах и решающий вклад процесса их полного окисления до CO₂ и H₂O в величину сенсорного отклика, который суммарно может быть описан уравнением:

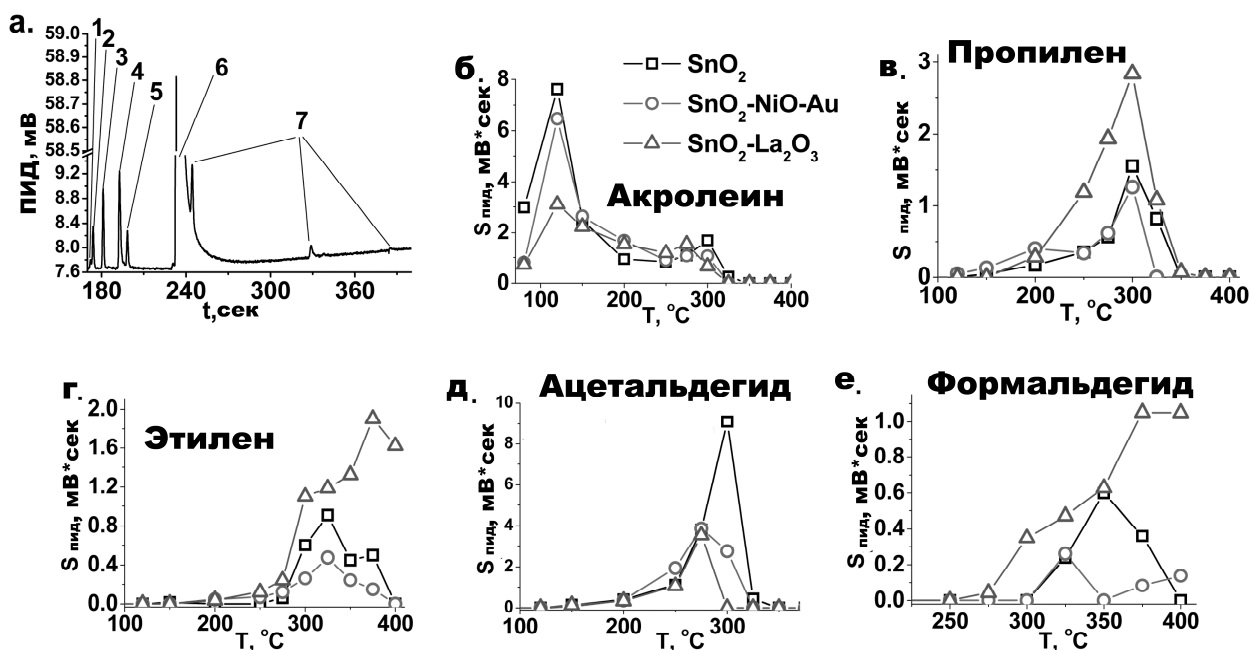


Рис. 17 а) Хроматограмма смеси продуктов, образующихся при взаимодействии паров ацетона (1800 ppm) сенсорным материалом SnO₂-500 в трубчатом реакторе при T = . Цифрами обозначены пики, соответствующие: 1 – формальдегиду, 2- этилену, 3- пропилену, 4- уксусному альдегиду, 5 – акролеину, 6- ацетону, 7 – не идентифицированным продуктам неполной конверсии ацетона. Сравнительные диаграммы температурной зависимости абсолютного содержания в смеси продуктов взаимодействия ацетона (1800 ppm) с сенсорными материалами б) акролеина в) пропилена г) этилена д) ацетальдегида е) формальдегида.

При этом было выявлено образование продуктов конденсации молекул ацетона в более сложные химические компоненты на поверхности даже при максимальных рабочих температурах. Их накопление на поверхности приводит к блокированию центров адсорбции и диссоциации молекулярного O₂, что сопровождается снижением скорости процесса (15) и приводит к снижению сенсорного отклика. Введение каталитических

кластеров Au, приводящее к ускорению этого процесса, позволяет снизить образование тяжелых продуктов конверсии ацетона на поверхности синтезированных материалов и увеличить за счет этого сенсорный сигнал.

5. Выводы.

1. Продемонстрирован систематический подход к направленному изменению адсорбционных свойств и реакционной способности материалов на основе нанокристаллического SnO₂ во взаимодействии с газовыми молекулами, позволяющий добиться повышения сенсорной селективности.
2. Введение оксидных модификаторов позволяет направленно увеличить в 2-8 раз (V₂O₅, MoO₃) или уменьшить (NiO) концентрацию брэнстедовских кислотных центров на поверхности SnO₂, определяющую адсорбционные свойства синтезированных материалов. Влияние модификаторов на концентрацию адсорбционных центров льюисовской кислотности аналогично, но менее выражено.
3. Кластеры благородных металлов Pd и Ru на поверхности материалов приводят к созданию дополнительных центров протекания Red/Ox процессов с участием адсорбированных молекул. Эти центры изолированы от поверхности оксидной матрицы SnO₂, что определяет решающее влияние процессов транспорта адсорбированных частиц на величину сенсорного отклика.
4. Реакционная способность синтезированных материалов по отношению к газам-восстановителям определяется в первую очередь активностью Red/Ox взаимодействия с участием хемосорбированных форм кислорода на поверхности, тогда как реакции с участием решеточного кислорода SnO₂ вносят второстепенный вклад в этот тип взаимодействия.
5. Специфическое взаимодействие газов с модификаторами поверхности нанокристаллического SnO₂ (H₂S с Fe₂O₃ и NH₃ с Ru соответственно), приводит к смене механизма сенсорной чувствительности по отношению к газам-восстановителям и увеличению сенсорного сигнала на порядки.
6. Введение модификаторов в решетку SnO₂, способных к переходу в повышенную степень окисления при взаимодействии с молекулами газов-окислителей (NO₂) адсорбированных на поверхности материалов, обуславливает увеличение реакционной способности и сенсорного отклика.
7. Определены оптимальные рабочие параметры для экспрессного детектирования токсичных примесей в воздухе (CO, H₂S, NH₃, 1,1-диметилгидразин) в концентрациях, близких к ПДК, с помощью сенсорных материалов, синтезированных в рамках данной работы.

Список цитируемой литературы

- 1 Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние реальной структуры и химии поверхности на сенсорные свойства // Известия РАН. Серия химическая **57** (2008) 1086–1105.
- 2 U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe. Sensing properties of Au-loaded SnO₂-Co₃O₄ composites to CO and H₂ // Sensors and Actuators B **107** (2005) 397-401

-
- 3 N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar. Metal oxide-based gas sensor research: How to? // *Sens. Act. B* **121** (2007) 18-35
 - 4 M. Rumyantseva, V. Kovalenko, A. Gaskov, E. Makshina, V. Yuschenko, I. Ivanova, A. Ponzoni, G. Faglia, E. Comini. Nanocomposites SnO₂/Fe₂O₃: Sensor and catalytic properties // *Sens. Act. B* **118** (2006) 208-214
 - 5 Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды IV и V групп. М.: Наука. 1986. 160 с.
 - ⁶ M.W. Abee, D.F. Cox. NH₃ chemisorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces // *Surface Science* **520** (2002) 65 - 77
 - 7 S. C. York, M. W. Abee, D. F. Cox. α-Cr₂O₃ (1012): surface characterization and oxygen adsorption // *Surface Science* **437** (1999) 386–396
 - 8 W.C. Conner, J.L. Falconer. Spillover in Heterogeneous Catalysis. // *Chemical Reviews*, **95** (1995) 759-788.
 - 9 S. Aksel, D. Eder. Catalytic effect of metal oxides on the oxidation resistance in carbon nanotube-inorganic hybrids // *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010) 9149-9154
 - 10 Janne T. Hirvi, Toni-Jani J. Kinnunen, Mika Suvanto, Tapani A. Pakkanen, Jens K. Nørskov. CO oxidation on PdO surfaces // *The Journal of Chemical Physics* **133** (2010) 084704
 - 11 Ž. Šljivančanin, B. Hammer. CO oxidation on fully oxygen covered Ru(0001): Role of step edges // *Physical review B* **81** (2010) 121413 R
 - 12 A. P. Seitsonen, H. Over Intimate interplay of theory and experiments in model catalysis // *Surface Science* **603** (2009) 1717–1723
 - 13 S. Wang, Y. Wang, J. Jiang, R. Liu, M. Li, Y. Wang, Y. Su, B. Zhu, S. Zhang, W. Huang, S. Wu. A DRIFTS study of low-temperature CO oxidation over Au/SnO₂ catalyst prepared by co-precipitation method // *Catalysis Communications* **10** (2009) 640–644
 - 14 H. Hakkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman. Structural, electronic and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: supported gold nanoclusters // *Angewandte Chemie* **42** (2003) 1297-1300
 - 15 H. Mortensen L. Diekhoner, A. Baurichter, E. Jensen, A. C. Luntz. Dynamics of ammonia decomposition on Ru (0001) // *Journal of Chemical physics* **113** (2000) 6882-6887
 - 16 D. A. Hansgen, G. Vlachos, J. G. Chen. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction // *Nature Chemistry* **2** (2010) 484–489
 - 17 M.N. Rumyantseva, O.V. Safonova, M.N. Boulova, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov, Dopants in nanocrystalline tin dioxide // *Russian Chemical Bulletin*, **2003**, 52, 1217.
 - 18 N. Sergent, M. Epifani, E. Comini, G. Faglia, T. Pagnier, Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO₂: A Raman spectroscopic study // *Sensors and Actuators B Chemical* **2007**, 126, 1.
 - 19 M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante, Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂ prepared by wet chemical methods: correlations with the gas sensors performances // *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 893.
 - 20 J. Kaur, V.D. Vankar, M.C. Bhatnagar, Effect of MoO₃ addition on the NO₂ sensing properties of SnO₂ thin films // *Sensors and Actuators B Chemical* **2008**, 133, 650.
 - 21 M. Ivanovskaya, E. Lutynskaya, P. Bogdanov, The Influence of Molybdenum on the Properties of SnO₂ Ceramic Sensors // *Sensors and Actuators B Chemical* **1998**, 48, 387.

22 A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, M. Gallana, G. Martinelli, Characterization of Materials for Gas Sensors: Surface Chemistry of SnO₂ and MoO_x-SnO₂ Nano-sized Powders and Electrical Responses of the Related Thick Films // Sensors and Actuators B Chemical **1999**, 59, 203.

23 N. Yamazoe K. Shimano. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical 128 (2008) 566-573

Содержание работы изложено в публикациях:

1. **V. Krivetsky**, A. Ponzoni, E. Comini, M. Romyantseva and A. Gaskov, Selective modified SnO₂-based materials for gas sensors arrays // Procedia Chemistry Proceedings of the Eurosensors XXIII conference, **1** (2009) 204-207
2. **V. Krivetskiy**, A. Ponzoni, E. Comini S. Badalyan, M. Romyantseva, A. Gaskov Modified SnO₂-based materials for selective gas sensors // Inorganic materials **46** (2010) 1100-1105
3. **V. Krivetsky**, D. Petukhov, A. Eliseev, M. Romyantseva, A. Gaskov, Decisive role of surface modifier on acetone detection with MOX gas sensors: coupled sensor test and gas chromatography study // Proceedings of the 13th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) 11-14 July 2010 Perth, Australia
4. **V. Krivetskiy**, A. Ponzoni, E. Comini, S. Badalyan, M. Romyantseva, A. Gaskov, Selectivity Modification of SnO₂-Based Materials for Gas Sensor Arrays // Electroanalysis (2010) (опубликовано он-лайн, в печати)

Благодарности

Автор выражает благодарность к.х.н. Смирнову А.В. за консультации по газовой хроматографии, к.х.н. Знаменкову К.О. и к.х.н. Дорофееву С.Г. за неоценимую помощь при создании экспериментальных установок, профессору Дж. Арбиолу за помощь в изучении синтезированных материалов методом просвечивающей микроскопии, а также А. Жуковой за моральную поддержку.