

Нанокристаллические материалы на основе Co_3O_4 для газовых сенсоров.

Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа находят широкое применение для контроля качества атмосферного воздуха на предприятиях и в жилых зонах. В качестве чувствительного материала наиболее часто используются полупроводниковые оксиды n-типа проводимости SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 . Однако проблема детектирования токсичных примесей, таких как CO , H_2S , NO_x , NH_3 в условиях высокой влажности воздуха до сих пор не решена. Перспективными сенсорными материалами, обладающими пониженной чувствительностью к влажности воздуха, являются полупроводниковые оксиды p-типа проводимости, в частности Co_3O_4 . Их отличительной особенностью является более высокая концентрация хемосорбированного кислорода, который принимает участие в реакциях окисления, протекающих на поверхности катализатора, и в то же время отвечает за формирование сенсорного сигнала. В связи с этим целью данной работы является разработка нанокристаллических материалов на основе Co_3O_4 , обладающих высокой газовой чувствительностью и стабильностью во влажном воздухе. Основными стратегиями получения материалов, удовлетворяющих современным практическим требованиям, являются: (i) разработка методов синтеза Co_3O_4 с высокой удельной площадью поверхности, (ii) получение нанокристаллических твердых растворов на основе нанокристаллического Co_3O_4 и (iii) создание нанокомпозитов на основе оксидов – полупроводников различного типа проводимости, содержащих p-n гетероконтакты.

В настоящей работе Co_3O_4 с удельной площадью поверхности более $50 \text{ м}^2/\text{г}$ получен путем термического разложения различных солей. Исследованы сенсорные свойства материалов по отношению к NO_x , NH_3 , CO и H_2S в концентрациях ниже ПДК рабочей зоны. Установлено, что максимальный сигнал по отношению к CO в сухом воздухе наблюдается уже при 80°C . Также обнаружен независимый от влажности воздуха сигнал по отношению к CO в интервале температур $180 - 220^\circ\text{C}$. Показано, что создание твердых растворов является эффективным способом управления электрическими свойствами Co_3O_4 . Введение $0.1 - 1$ кат.% Ni приводит к существенному снижению сопротивления Co_3O_4 с сохранением высокой чувствительности по отношению к CO .

Нанокомпозиты, содержащие p-n гетеропереход, получены на примере систем n- SnO_2 /p- Co_3O_4 и n- ZnO /p- Co_3O_4 . Обнаружено селективное увеличение сенсорного сигнала при детектировании H_2S как в сухом, так и влажном воздухе. Взаимодействие Co_3O_4 с H_2S с образованием CoS_x с металлической проводимостью приводит к снятию энергетических барьеров между кристаллическими зёрнами оксидов p- и n-типа проводимости, которое сопровождается резким увеличением проводимости чувствительного материала.