

Физико-химические аспекты хемосенсорики высокодисперсных оксидных систем.

Р.Г. Павелко, В.Г. Севастьянов

Сектор физикохимии сенсорных материалов, лаборатория энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН.

Введение

Необходимость создания датчиков, в том числе химических газовых сенсоров, диктуется, стремительным развитием технологий для сбора, анализа и обработки информации об окружающем нас пространстве. Быстрый и однозначный анализ среды необходим, прежде всего, в таких областях как экологический контроль, контроль технологических процессов, пожарная безопасность, мониторинг возможных рисков, промышленная гигиена, контроль пищевых продуктов, медицина и пр. Системы мониторинга, газочувствительная элементная база которых основана на полупроводниковых химических сенсорах, являются наиболее оперативными и удобными в эксплуатации, по сравнению с традиционными методами инфракрасной и лазерной спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии. Другие важные преимущества полупроводниковых сенсоров заключаются в низкой себестоимости, компактности детекторов и экспрессности методов анализа.

Тем не менее, несмотря на высокий потенциал данной технологии, объем продаж газовых сенсоров в Японии в 1998 г. составлял только 1.6 % от общего числа проданных сенсоров всех типов [1]. По мнению многих специалистов, проблема, прежде всего, заключается в низкой селективности (особенно на открытом влажном воздухе) и неудовлетворительной долговременной стабильности полупроводниковых газовых сенсоров [2]. В данной работе на примере высокодисперсных оксидных систем $\text{SnO}_2\text{-MetO}_x$ (где Met – IIIВ, IVВ элементы) и $\text{SnO}_2\text{-Met/Met}$ (где Met – Pd, Pt, Rh) исследовано селективное и неселективное взаимодействие газочувствительных материалов с водородом в присутствии паров воды. Проблема долговременной стабильности изучена путем исследования кинетики изотермического роста высокодисперсных оксидных систем основе SnO_2 [3-7].

Результаты и обсуждение

1. Экспериментальная часть и общие свойства синтезированных материалов

Высокодисперсные оксидные системы на основе SnO_2 синтезированы по оригинальной методике с использованием металлоорганических прекурсоров для гидролитического соосаждения SnO_2 и оксидов IIIВ и IVВ групп из органических растворителей. Полученные материалы обладают кристаллической структурой рутила (cassiterite) и отличаются низким значением среднего размера кристаллитов (от 1.7 до 2 нм), узким диапазоном распределения частиц по размеру с максимумом распределения 5 нм (Рис. 1а) и низким содержанием примесей (Na и Cl менее 0.01 масс.%). Методом РФА установлена прямая корреляция между размерами элементарной ячейки и ионными радиусами элементов IVВ группы, что позволило предположить образование твердых растворов, известных для этой системы.

Осаждение благородных металлов на поверхность высокодисперсных оксидов проведено методом насыщения из водных растворов $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{3-y}(\text{NO}_3)_y$ с последующим термическим разложением нанесенных комплексов. Полученные кластеры благородных металлов, являются частично или полностью окисленными, отличаются высокой дисперсностью (1-5 нм) и гомогенностью (Рис. 1б).

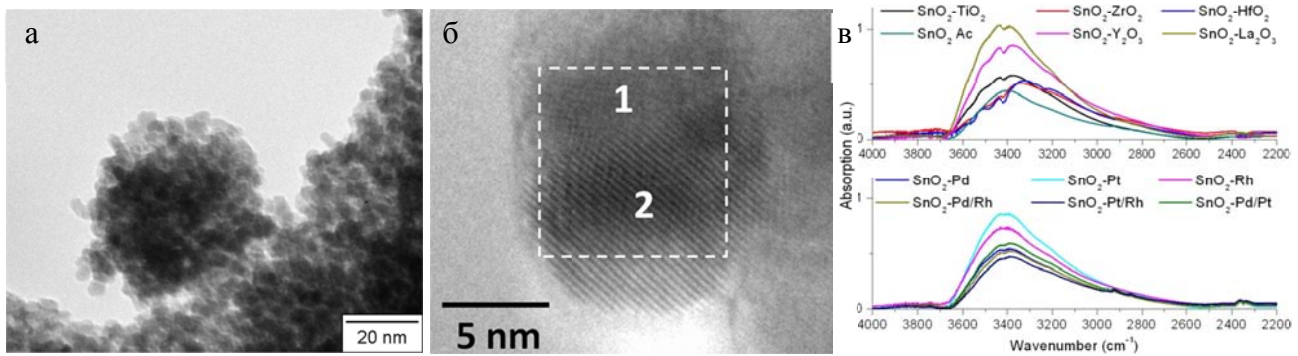


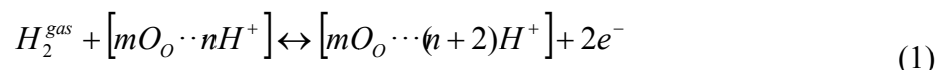
Рисунок 1. а – ТЭМ фотография SnO₂; б – ТЭМ фотография высокого разрешения SnO₂ с нанесенными кластерами палладия (1 и 2 – области соответствующие кристаллическим решеткам SnO₂ и PdO, соотв.); в – ИК спектры материалов в области ν_{ОН}.

С помощью ИК спектроскопии и ТГА проведено количественное сравнение степени гидроксильности поверхности высокодисперсных оксидов. В частности, выявлено, что допирование SnO₂ оксидами титана, циркония и гафния приводит лишь к незначительному увеличению количества поверхностных гидроксо-групп, повышая сродство (кислотность) последних к поверхности в ряду Ti > Zr > Hf (Рис. 1в). Наоборот, допирование ПВ элементами, в 2-3 раза увеличивает количество поверхностных гидроксо-групп, однако не имеет общей тенденции изменения кислотно-основных свойств ОН-групп от природы допанта. Максимальная скорость десорбции поверхностных гидроксо-групп для большинства синтезированных материалов наблюдается при 390-420 °С. Для материалов с биметаллическими нанесенными системами (Pd-Pt, Pd-Rh и Pt-Rh) максимальная скорость десорбции наблюдается при 300-320 °С.

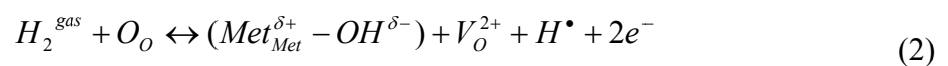
С помощью XPS анализа поверхности материалов показано, что нанесение благородных металлов приводит к увеличению количества вакансий кислорода кристаллической решетки SnO₂ (O_{lat}) по сравнению с исходными материалами. Общее количество поверхностного кислорода (O_{ОН}+O_{lat}) выше у оксидных систем, не содержащих благородные металлы на поверхности. Методом УФ спектроскопии проведена оценка ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных материалов. Для чистого SnO₂ E_g было найдено равным 3.8 эВ, для оксидов допированных элементами ПВ группы ~ 3.9 эВ, для элементов IVB группы ~ 3.6 эВ, нанесение благородных металлов на SnO₂ приводит к увеличению E_g до 4 эВ.

2. Исследование селективного взаимодействия H₂ и H₂O с поверхностью оксидов

Методом диффузионного рассеяния ИК излучения, проведенного во время нагрева образцов в воздушной атмосфере, содержащей 100 ppm H₂ и/или 2.1% H₂O (*in situ* DRIFTS) показано, что гидроксильные поверхности как чистого SnO₂, так и SnO₂-MetO_x, взаимодействуют с водородом через мостиковые гидроксо-группы независимо от наличие паров воды в газовой фазе:



Наоборот, механизм взаимодействия водорода с поверхностями, допированными благородными металлами, сильно зависит от концентрации паров воды в газовой фазе. При низком содержании воды (до 0.7 об. % H₂O) взаимодействие протекает через поверхностный кислород (Рис. 2а):



Увеличение концентрации паров воды приводит к изменению механизма, и взаимодействие протекает согласно (1).

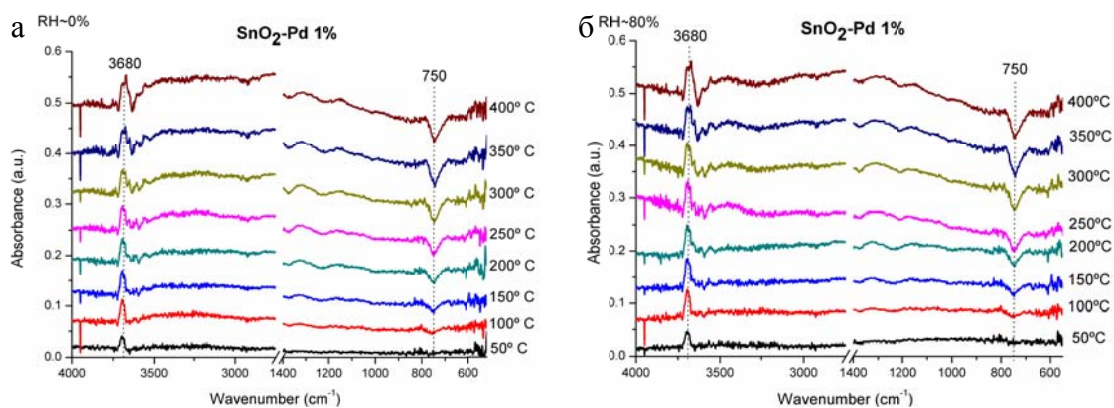


Рисунок 2. DRIFT спектры поверхности SnO₂-Pd в атмосфере 100 ppm H₂ (а) и 2.5% H₂O (б) в воздухе. Показано образование ОН-групп и поглощение поверхностного кислорода.

Было найдено, что механизм (2) справедлив также для взаимодействия паров воды (в отсутствии водорода) с материалами, содержащими благородные металлы (Рис. 2), что объясняет низкую селективность сигнала сенсора последних к водороду во влажном воздухе (Рис. 3).

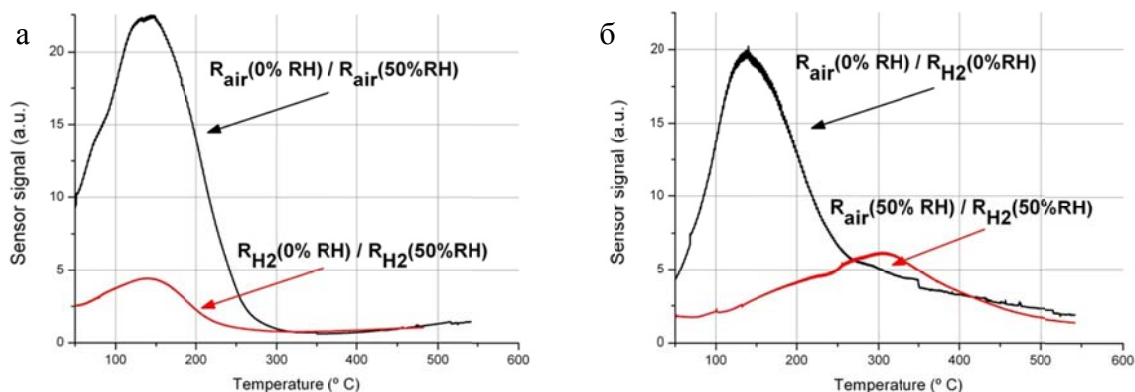


Рисунок 3. Сигналы сенсоров на основе SnO₂-Pd: а – к 1.6% H₂O в чистом воздухе (черная кривая) и в присутствии 20 ppm H₂ в воздухе; б – к 20 ppm H₂ в чистом воздухе (черная кривая) и в присутствии 1.6% H₂O.

3. Исследование кинетики изотермического роста кристаллитов

Кинетика роста кристаллитов для материалов, допированных элементами IIIВ и IVВ групп, равно как и с нанесенными Pd, Pt и Rh, изучена методом РФА во время изотермического нагрева образцов при 600, 700 и 800 °С в воздушной атмосфере (*in situ* РФА). Экспериментальные данные были обработаны параболической моделью и моделью, которая учитывает факторы задержки роста кристаллитов. Последняя модель наиболее корректно описывает полученные данные.

Найдено, что допирование IIIВ и IVВ элементами заметно увеличивают скорость изотермического роста кристаллитов. Максимальный эффект наблюдается для элементов с наименьшим ионным радиусом: Ti и Sc (Рис. 4а). Увеличение содержания примесей Na и Cl в 2 раза, более чем в 8 раз увеличивает скорость роста при 700 °С: с 0.022 до 0.18 нм/ч. Однако наибольшая скорость роста кристаллитов наблюдалась для SnO₂ объемно допированного PdO в количестве 0.02 масс. %: 0.2 нм/ч (Рис. 4 б, в).

Низкая энергия активации роста кристаллитов, найденная для чистого SnO₂ ($E_a = 23$ кДж/моль), наряду с самой низкой скоростью роста, позволили предположить, что высокодисперсный материал при повышенных температурах является равновесной квази-

двухфазной системой, состоящей из частично восстановленной поверхности, затрудняющей рост кристаллитов, и более богатой кислородом области в объеме кристаллита. Параметры модели, соответствующие задержке роста кристаллитов, были найдены минимальными для образцов, допированных благородными металлами, и максимальными для систем $\text{SnO}_2\text{-MetO}_x$.

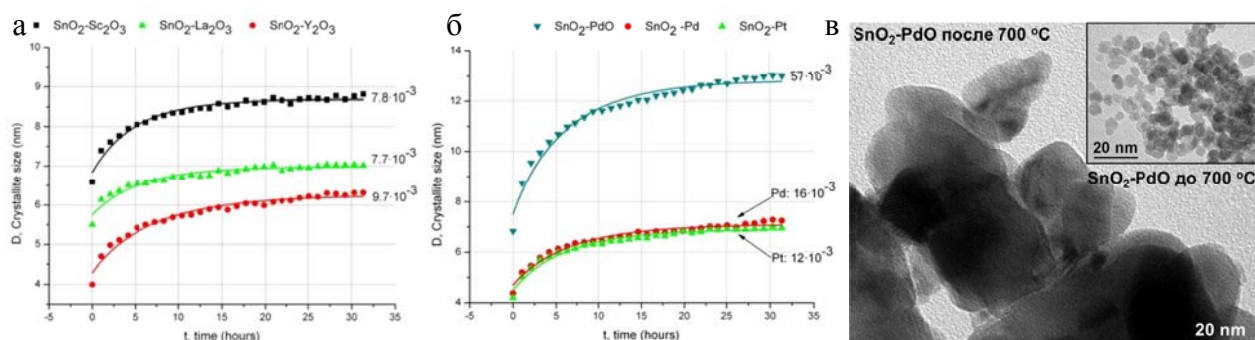


Рисунок 4. Экспериментально полученные зависимости среднего размера кристаллитов от времени изотермического нагрева при 700 °С (а, б) и ТЭМ фотография SnO_2 объемно допированного Pd (образец $\text{SnO}_2\text{-PdO}$) до и после термической обработки (в). Цифрами слева указана сходимость модели с экспериментальными данными, χ^2 .

Заключение

Проведено изучение физико-химических аспектов основных проблем химического детектирования в газовой фазе и выявлены важные закономерности неудовлетворительной селективности и долговременной стабильности полупроводниковых материалов на основе высокодисперсных оксидных систем $\text{SnO}_2\text{-MetO}_x$ (где Met – IIIВ, IVВ элементы) и $\text{SnO}_2\text{-Met/Met}$ (где Met – Pd, Pt, Rh). В частности найдено, что нанесение благородных металлов на поверхность оксидов приводит к неселективному взаимодействию материалов, как с водородом, так и с парами воды. Примеси благородных металлов, равно как и примеси Na и Cl негативно влияют на термическую стабильность газочувствительных материалов.

Литература

- [1] N. Yamazoe, Toward innovations of gas sensor technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108 (2005) 2-14.
- [2] N. Bârsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) R813.
- [3] R.G. Pavelko, H. Daly, C. Hardacre, A.A. Vasiliev, E. Llobet, Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO_2 based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 2639-2647.
- [4] R.G. Pavelko, A.A. Vasiliev, F. Gispert-Guirado, N. Barrabes, J. Llorca, E. Llobet, V.G. Sevastyanov, Crystallite growth kinetics of highly pure nanocrystalline tin dioxide: The effect of palladium doping, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 267-273.
- [5] R.G. Pavelko, A.A. Vasiliev, E. Llobet, X. Vilanova, N. Barrabés, F. Medina, V.G. Sevastyanov, Comparative study of nanocrystalline SnO_2 materials for gas sensor application: Thermal stability and catalytic activity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137 (2009) 637-643.
- [6] Р.Г. Павелко, А.А. Васильев, В.Г. Севастьянов, Ф. Гиспет-Гирадо, Ч. Виланова, Н.Т. Кузнецов, Исследование термической стабильности нанокристаллических SnO_2 , ZrO_2 и SiC для полупроводниковых и термокаталитических газовых сенсоров, *Электрохимия*, 45 (2009) 500-506.
- [7] R.G. Pavelko, A.A. Vasiliev, E. Llobet, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Selectivity Problem of SnO_2 Based Materials in the Presence of Water Vapors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, в печати (2010).