

Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола

© С.С. Карпова[¶], В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин⁺, Н.Е. Казанцева*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

* Tomas Bata University in Zlin,
760 01 Zlin, Czech Republic

(Получена 3 декабря 2012 г. Принята к печати 10 декабря 2012 г.)

Синтезированы бинарные (ZnO, Fe₂O₃) и смешанные (ZnFe₂O₄) оксидные газочувствительные материалы, и исследована корреляция между их чувствительностью по отношению к парам этанола и функционально-химическим составом поверхности, изученным методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов. Установлено, что чувствительность к этанолу возрастает с увеличением содержания кислотных центров Бренстеда с показателем кислотности $pK_a \approx 2.5$ и долей поверхностного кислорода, принадлежащего группам OH/CO₃/C–O. Полученная зависимость обусловлена особенностями взаимодействия между молекулами этанола и гидроксильными группами на поверхности оксидов.

1. Введение

Широкозонные оксиды с проводимостью *n*-типа являются базовыми материалами для создания современных газочувствительных адсорбционных сенсоров. Адсорбция молекул из газовой фазы и протекание химических реакций на поверхности приводят к существенным изменениям свойств приповерхностных слоев: образуются новые поверхностные фазы, изменяются значения работы выхода и поверхностной проводимости [1,2].

Принято считать, что начало применения газочувствительных адсорбционных сенсоров относится к 1970-м годам, когда фирмой Фигаро (Япония) были выпущены объемные керамические таблетки оксида цинка, а затем и диоксида олова с платиновой спиралью накала внутри объема [3]. В дальнейшем широкое распространение получили сенсоры, изготовленные по планарной кремниевой технологии [4,5]. В усовершенствованном виде эти технологии применяются до сих пор [6]. Применение двумерных [7] и трехмерных [8] сетчатых структур, поперечное сечение ветвей которых сопоставимо с длиной экранирования Дебая, в качестве газочувствительных материалов позволяет в несколько раз повысить чувствительность и создает возможности увеличения селективности сенсоров на их основе.

В настоящее время активно развиваются концепция „электронного носа“ [9–11], основанная на компьютерной обработке аналитических неселективных откликов от мультисенсорной системы, и концепция селективного детектирования при использовании расшифровки аналитического отклика по кинетике изменения его интенсивности при импульсном нагреве [12]. Имеются разработки [13,14], отличительной особенностью ко-

торых является детектирование газов на переменном сигнале, что позволяет повысить чувствительность и селективность сенсоров на основе оксидов металлов.

Отметим, что сенсор селективного детектирования способен в импульсном режиме за один цикл измерить как концентрацию CO, так и концентрацию водорода и метана при их селекции с минимальным влиянием влажности. К сожалению, энергопотребление таких приборов велико (300 мВт в импульсе и 15 мВт в среднем), однако развитие принципов селективного выделения сигнала представляет большой практический интерес. Динамический пульсовый метод также позволяет проводить самодиагностирование работоспособности сенсора и осуществлять проверку чувствительности в автоматическом режиме [12].

В целом в сенсорике газовых сред наметился круг наиболее актуальных задач, связанных с реализацией последних достижений по целенаправленному изменению адсорбционных свойств и каталитической активности нанокристаллических материалов [15,16]. Например, в [17] показано, что введение оксидных модификаторов позволяет увеличить в 2–8 раз (V₂O₅, MoO₃) или уменьшить (NiO) концентрацию бренстедовских кислотных центров на поверхности диоксида олова. Влияние этих модификаторов на концентрацию адсорбционных центров льюисовской кислотности аналогично, но менее выражено. Установлено, что реакционная способность синтезированных материалов по отношению к газам-восстановителям определяется в первую очередь активностью окислительно-восстановительного взаимодействия с участием хемосорбированных форм кислорода на поверхности, тогда как реакции с участием решеточного кислорода SnO₂ вносят второстепенный вклад в этот тип взаимодействия. В связи с этим актуальным является выбор методики оценки кислотности поверх-

[¶] E-mail: sskarpova@list.ru

ностных адсорбционных центров с целью разработки способов изменения концентрации и соотношения между адсорбционными центрами различной природы. Возможными подходами к решению данной задачи являются как химическое модифицирование поверхности, так и применение физических методов энергетического воздействия, таких как электронно-лучевая [18] и лазерная [19] обработка.

Наиболее распространенными способами определения содержания поверхностных адсорбционных центров с различной активностью участия в кислотно-основных реакциях являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [20] и химический индикаторный метод [21,22]. В данной работе указанные методы использованы для исследования химического состава поверхности нанопорошков оксидов цинка и железа, а также феррита цинка и сопоставления полученных данных с характеристиками их газочувствительности.

2. Методика эксперимента

Нанопорошки оксидов цинка (ZnO) и железа (Fe₂O₃), а также феррита цинка (ZnFe₂O₄) были получены методом химического соосаждения из водных растворов солей металлов [23]. Химический состав поверхности нанопорошков исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальные спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое AlK_α-излучение (энергия кванта $h\nu = 1486.7$ эВ). Обзорные спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1300 эВ. Спектры элементов (ширина 20 эВ) были сняты с целью более точного определения положения пиков. Проведена деконволюция (разложение) спектров остовных уровней кислорода. Определены атомные концентрации кислорода, присутствующего в образцах в различной форме.

Газочувствительные свойства были исследованы при воздействии на нагретые до 300°C образцы паров этанола (концентрация 1000 ppm). Величину чувствительности рассчитывали как $S = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}})/R_{\text{gas}}$, где R_{air} — сопротивление образца на воздухе, а R_{gas} — сопротивление образца в присутствии газа-реагента.

Функциональный состав поверхности полученных образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рК_а в интервале от -4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями рК_а [24,25]. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, отвечающих максимумам их поглощения, с использованием спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры ZnO (a), Fe₂O₃ (b), ZnFe₂O₄ (c). В спектрах образца оксида цинка были обнаружены пики элементов Zn и O, спектр оксида железа содержит пики Fe и O, а спектр цинкового феррита — Zn, Fe и O. Поло-

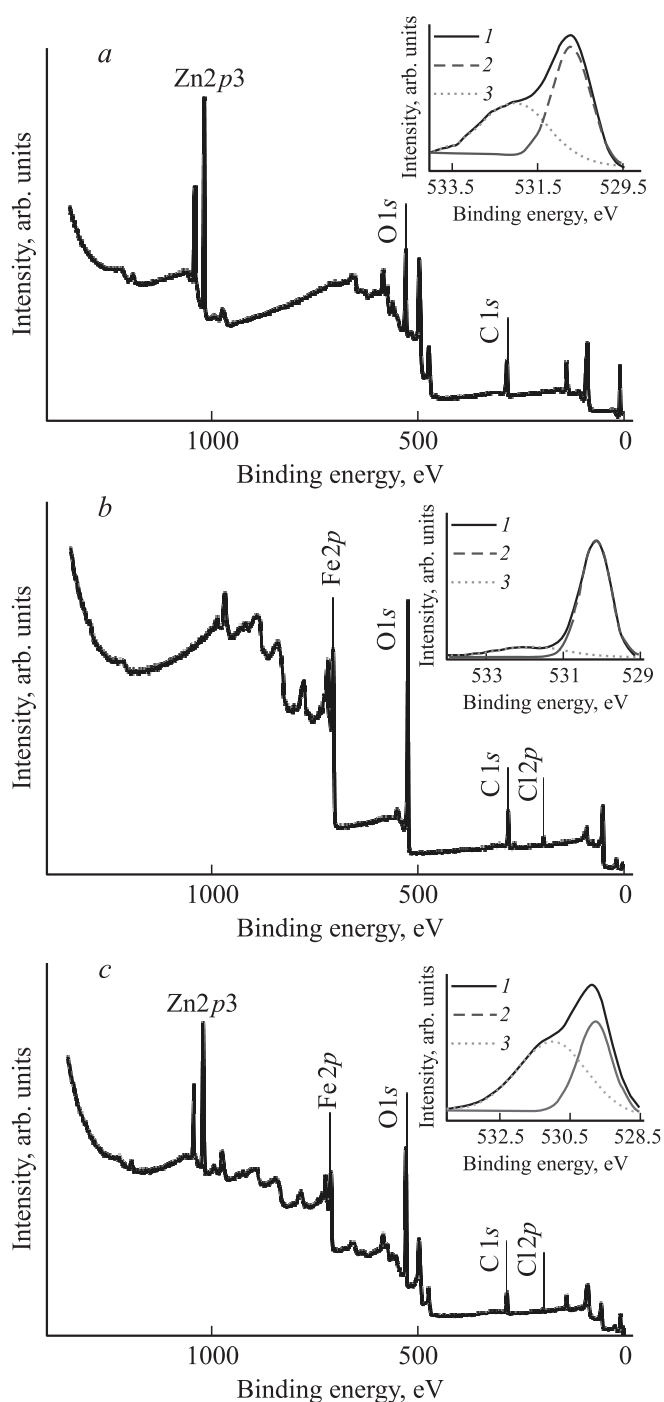


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов: *a* — оксид цинка, *b* — оксид железа, *c* — цинковый феррит. На вставках — спектры остовных уровней кислорода: 1 — O1s, 2 — O1s(O₂⁻), 3 — O1s (OH/CO₃/C-O).

Содержание кислорода с различной степенью окисления на поверхности ZnO, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄ и газочувствительность образцов к этанолу

Образец	Содержание O1s(O ₂ ⁻), ат%	Содержание O1s (ОН/СО ₃ /С-О), ат%	Чувствительность к этанолу
Fe ₂ O ₃	74.2	25.8	8
ZnO	55.4	44.6	35
ZnFe ₂ O ₄	39.9	60.1	200

жения всех пиков в спектре совпадают с литературными данными по исследованию подобных материалов [26–28]. Наличие пиков углерода во всех образцах свидетельствует об адсорбции на их поверхности углеводородов из окружающей атмосферы [29]. В спектрах, соответствующих образцам Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄, обнаружены линии хлора (содержание которого составляет соответственно 2.5 и 1.5%), по-видимому, обусловленные присутствием остаточных продуктов гидролиза солей железа после промывания образцов. На вставках (рис. 1, *a, b, c*) показаны спектры остовных уровней кислорода в соответствующих образцах.

Химическое состояние кислорода было проанализировано после деконволюции спектров, что позволило отделить вклад в спектр отклика от кислорода в некоторых связанных состояниях. Так, из рис. 1, *b* видно, что вклад O₂⁻ в спектр значительно превышает отклик от кислорода в составе поверхностных групп, что может быть связано со степенью заполнения поверхностных состояний в оксиде железа. Пики кислорода O1s в форме O₂⁻ присутствуют во всех образцах при энергиях связи 530.72, 530.19 и 529.78 эВ для ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ соответственно. Все исследуемые образцы содержат также кислород в виде поверхностных адсорбированных групп ОН, СО₃ или С-О, что подтверждается обнаружением пиков с энергиями связи 532.03, 531.85 и 531 эВ в фотоэлектронных спектрах O1s после их деконволюции. Для ZnFe₂O₄ обнаружен химический сдвиг пика O₂⁻ на 0.41 и 0.94 эВ в сторону меньших энергий, а также уменьшение энергии связи O1s групп ОН, СО₃ или С-О на 0.85 и 1.03 эВ по сравнению с ZnO и Fe₂O₃ соответственно. Наблюдаемое отличие спектров смешанного оксида от спектров простых оксидов может быть связано с делокализацией электронов на ковалентных связях. Результаты количественного анализа содержания кислорода в форме O₂⁻ и в составе поверхностных групп представлены в таблице. На поверхности феррита наблюдается максимальное содержание кислорода (60.09%) групп ОН, СО₃ или С-О, в то время как его содержание на поверхности оксида цинка (44.59%) и оксида железа (25.83%) значительно меньше. При обработке экспериментальных результатов, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, из-за близости энергетических характеристик разделение сигналов от поверхностных групп ОН, СО₃ и С-О не проводили.

Сопоставление данных исследования газочувствительности рассматриваемых образцов и химического состава их поверхности показало, что чувствительность к парам этанола отчетливо возрастает с увеличением доли кислорода в составе групп ОН, СО₃ и С-О (см. таблицу).

С целью определения содержания каждого из рассматриваемых поверхностных состояний кислорода и их вклада в газочувствительность был проведен анализ функционально-химического состава поверхности исследуемых образцов с помощью химического индикаторного метода (рис. 2).

Центры с отрицательными значениями рK_a соответствуют основным центрам Льюиса с неподеленной парой электронов, которая может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с другими атомами. На поверхности оксидов металлов такими центрами являются анионы кислорода. Кислотные центры Льюиса с рK_a ≥ 14 представляют собой координационно-ненасыщенные центры поверхности, которые в случае оксида являются катионами металла. Эти центры способны взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с молекулами, содержащими неподеленную электронную пару или несущими положительный заряд. Центры с рK_a ≈ 0–14 обычно соответствуют центрам Бренстеда и в случае оксидов металлов, как правило, образованы поверхностными гидроксильными группами, которые подразделяются на кислотные (протонодонор-

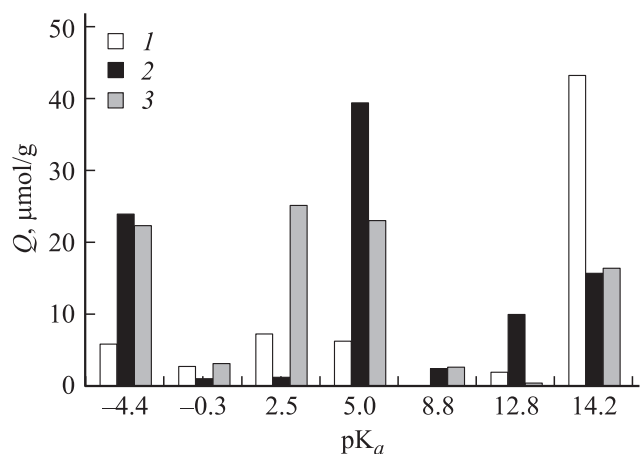


Рис. 2. Содержание поверхностных центров (Q) с различной кислотностью на поверхности образцов ZnO (1), Fe₂O₃ (2), ZnFe₂O₄ (3). Содержание центров адсорбции с рK_a = 5.0 уменьшено в 10 раз.

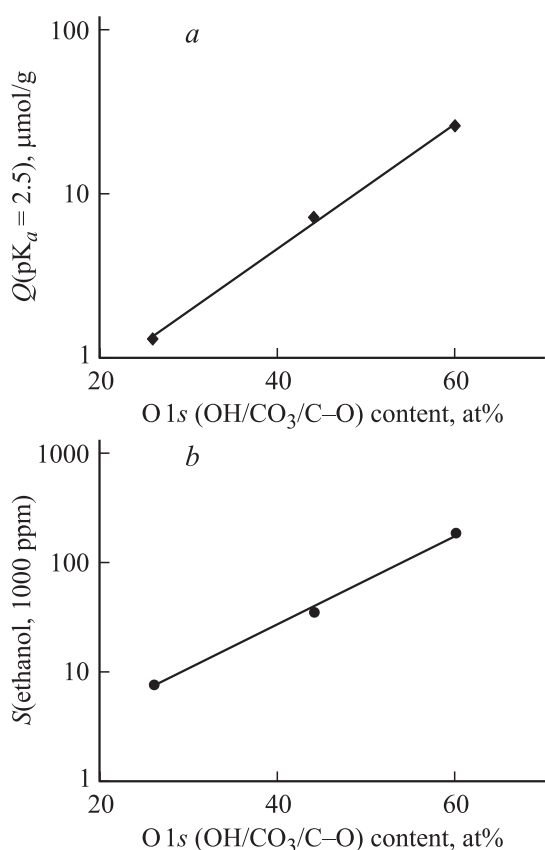


Рис. 3. Зависимость содержания кислотных центров Бренстеда с $pK_a = 2.5$ на поверхности исследуемых оксидов (а) и чувствительности к этанолу сенсоров на их основе (б) от процентного содержания кислорода в составе поверхностных групп.

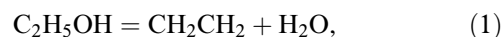
ные центры с $pK_a \approx 0-7$, образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом меньше, чем между кислородом и катионом металла) и основные (центры с $pK_a \approx 7-14$, образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом превышает энергию связи кислород-катион металла, и вступающие в кислотно-основное взаимодействие с отщеплением OH-группы).

Результаты индикаторного анализа, приведенные на рис. 2, показывают, что на поверхности ZnO преобладают катионы цинка, на поверхности оксида железа — анионы кислорода и слабокислые гидроксильные группы (центры Бренстеда), а на поверхности ZnFe₂O₄ — гидроксильные группы (центры Бренстеда) преимущественно кислотного типа с $pK_a = 2.5$.

Сопоставление полученных данных позволило установить отчетливую корреляцию между долей поверхностного кислорода, принадлежащего группам OH/CO₃/C-O, содержанием бренстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$ и чувствительностью исследуемых оксидов по отношению к этанолу (рис. 3). Анализируемая зависимость содержания Q бренстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$ от доли кислорода в

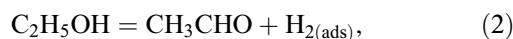
составе указанных поверхностных групп представлена на рис. 3, а в логарифмическом масштабе по оси ординат.

Механизмы, описывающие газочувствительность, основаны главным образом на окислительно-восстановительных реакциях взаимодействия на поверхности каталитических материалов (аморфных, кристаллических, нанокристаллических). При этом в каждом конкретном случае взаимодействие определяется концентрацией поверхностных адсорбционных центров определенного типа, а также типом и концентрацией адсорбирующегося вещества. Наблюдаемое увеличение чувствительности оксидов по отношению к этанолу с ростом содержания кислотных центров на их поверхности согласуется с данными [30], согласно которым с увеличением кислотности центров на поверхности наноконкомпозитов SnO₂/Fe₂O₃ характер взаимодействия этанола с материалом изменяется. В случае преобладания центров с относительно невысокой кислотностью основным механизмом является разложение этанола с образованием этилена и воды,

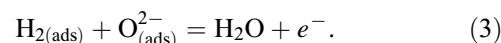


с последующей десорбцией образующихся молекул с поверхности в электрически нейтральном виде, что не приводит к изменению электрофизических свойств материала и не вносит вклада в газочувствительность.

При увеличении кислотной силы поверхностных центров преобладающим механизмом становится разложение этанола с образованием водорода,



впоследствии вступающего в реакцию с образованием свободного электрона,



В (2), (3) индекс (ads) относится к адсорбированным веществам. Протекание данных химических реакций на поверхности оксида приводит к росту его электропроводности и соответственно газочувствительности.

4. Заключение

Исследован химический состав поверхности простых и смешанных оксидных газочувствительных материалов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄. Показано, что методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов являются эффективными и взаимодополняющими при исследовании распределения кислотно-основных центров, что определяет возможность селективного детектирования различных газов при низких температурах. Установлена отчетливая корреляция между содержанием кислотных центров Бренстеда с $pK_a = 2.5$, долей поверхностного кислорода, принадлежащего группам OH/CO₃/C-O, и чувствительностью исследуемых материалов по отношению к этанолу. С практической точки зрения это позволяет

прогнозировать эффективность использования материалов в качестве сенсоров селективного действия и регулировать их газочувствительные свойства с использованием различных методов модифицирования поверхности.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для обучения за рубежом (2010–2011 гг.), ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (ГК № 1249 от 07.06.2010 г.), а также средствами проекта CZ.1.05/2.1.00/03.0111 Центра полимерных исследований (Чешская Республика) в рамках совместной программы Бюджета Чешской республики и Европейского регионального фонда развития (ERDF).

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников* (М., Наука, 1987).
- [2] Б.Ф. Мясоедов, А.В. Давыдов. *Журн. аналит. химии*, **45**, 1259 (1990).
- [3] N. Taguchi. Gas Detection Device, US Patent (3695848, 1972).
- [4] Ю.З. Бубнов. *Петербургский журн. электроники*, **3**, 87 (1996).
- [5] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Gopel. *Sensors Actuators B*, **43**, 45 (1997).
- [6] Д.В. Русских, С.И. Рембеза. *ФТП*, **43** (6), 811 (2009).
- [7] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. *Основы золь-гель технологии нанокompозитов* (СПб., Элмор, 2008).
- [8] И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 10, 16 (2009).
- [9] В.В. Сысоев, Н.И. Кучеренко, В.В. Кисин. *Письма ЖТФ*, **30** (18), 14 (2004).
- [10] V.V. Sysoev, I. Kiselev, M. Frietsch, J. Goschnick. *Sensors*, **4**, 37 (2004).
- [11] M. Zuppa, C. Distante, P. Siciliano, K.C. Persaud. *Sensors Actuators B*, **98**, 305 (2004).
- [12] А.А. Васильев, И.М. Олихов, А.В. Соколов. *Электроника: Наука, технология, бизнес*, **2**, 24 (2005).
- [13] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356**, 2020 (2010).
- [14] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, O.A. Alexandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchowik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchowik. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358**, 433 (2012).
- [15] U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe. *Sensors Actuators B*, **107**, 397 (2005).
- [16] М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, **57**, 1086 (2008).
- [17] В.В. Кривецкий. *Автореф. канд. дис.* (М., МГУ, 2010).
- [18] S.V. Mjakin, M.M. Sychov, I.V. Vasiljeva. *Electron Beam Modification of Solids: Mechanisms, Common Features and Promising Applications* (N.Y., Nova Science, Hauppauge, 2009).
- [19] А.С. Комолов, С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев. *ФТП*, **46** (1), 48 (2012).
- [20] Л. Фельдман, Д. Майер. *Основы анализа поверхности и тонких пленок* (М., Мир, 1989).
- [21] Н.В. Захарова, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков, С.В. Мякин. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **13** (1), 56 (2011).
- [22] I.V. Vasiljeva, S.V. Mjakin, A.V. Makarov, A.N. Krasovsky, A.V. Varlamov. *Appl. Surf. Sci.*, **252** (24), 8768 (2006).
- [23] A. Hernandez, L. Maya, E. Sanchez-Mora, E.M. Sanchez. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **42**, 71 (2007).
- [24] И.В. Васильева, С.В. Мякин, Е.В. Рылова, В.Г. Корсаков. *Журн. физ. химии*, **76** (1), 84 (2002).
- [25] К. Танабе. *Твердые кислоты и основания* (М., Мир, 1973).
- [26] A. Bardhan, C.K. Ghosh, M.K. Mitra, G.C. Das, S. Mukherjee, K.K. Chattopadhyay. *Solid State Sci.*, **12**, 839 (2010).
- [27] T. Yamashita, P. Hayes. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2441 (2008).
- [28] J. Hong, Y. Wang, G. He, J. Wang. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356**, 2778 (2010).
- [29] X. Duan, C. Song, F. Yu, D. Yuan, X. Li. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4291 (2011).
- [30] M. Rummyantseva, V. Kovalenko, A. Gaskov, E. Makshina, V. Yuschenko, I. Ivanova, A. Ponzoni, G. Faglia, E. Comini. *Sensors Actuators B*, **118**, 208 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of the effect of surface acid–base properties of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄ on their gas sensitivity to ethanol vapor

S.S. Karpova, V.A. Moshnikov, A.I. Maksimov, S.V. Mjakin⁺, N.E. Kazantseva*

Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

⁺ Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University),

190013 St. Petersburg, Russia

* Tomas Bata University in Zlin, 760 01 Zlin, Czech Republic

Abstract Binary (ZnO, Fe₂O₃) and ternary (ZnFe₂O₄) oxide gas-sensitive materials are synthesized and the correlation between their sensitivity to ethanol vapor and surface functionality (studied by X-ray photoelectron spectroscopy and adsorption of acid–base indicators) is analyzed. The sensitivity to ethanol is found to grow with the content of Brønsted acidic sites with acidity index $pK_a \approx 2.5$ and the percentage of surface oxygen in OH/CO₃/C–O groups. The observed correlation is accounted for the features of the interaction between ethanol molecules and hydroxyl groups on the surfaces of oxides.