

Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄

© С.С. Карпова[¶], В.А. Мошников, С.В. Мякин*, Е.С. Коловангина*

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

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Нанопорошки оксидов цинка и железа (ZnO, Fe₂O₃), а также феррита цинка (ZnFe₂O₄) получены методом химического соосаждения. Проанализированы газочувствительные свойства материалов при воздействии паров ацетона и этанола. Установлено, что чувствительность ZnFe₂O₄ к этанолу и ацетону превышает чувствительность простых оксидов на 1 и 2 порядка соответственно. По данным анализа поверхности исследуемых материалов, наблюдаемые различия в их газочувствительности обусловлены высоким содержанием на поверхности ZnFe₂O₄ брэнстедовских центров кислотного типа, способных к участию в окислительно-восстановительных реакциях, а также обеспечивающих селективную адсорбцию этанола.

1. Введение

В настоящее время [1] в системах безопасности применяются сенсоры, работающие на различных физических принципах (оптические, термокаталитические, электрохимические, хемосорбционные и др.) и имеющие различные конструкционные особенности. В течение многих лет успешно развивается техническое направление, связанное с созданием адсорбционных полупроводниковых датчиков [2]. Промышленные образцы, впервые выполненные японской фирмой Figaro под маркой TGS (Taguchi Gas Sensor), представляли собой керамические материалы, состоящие из зерен широкозонного оксида металла *n*-типа, который в зависимости от концентрации восстанавливающего газа в окружающей атмосфере изменяет свою электропроводность. Для обеспечения оптимальной рабочей температуры внутри керамического образца монтировалась платиновая спираль. В последующие годы ассортимент бинарных оксидов, применяемых для создания газочувствительных слоев, значительно увеличился (ZnO, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃ и др.), в то же время развивались методы получения тонких пленок, из которых наиболее популярным стал метод магнетронного распыления [3]. В настоящее время классическая магнетронная технология находится на стадии промышленного выпуска [4–6]. При этом в качестве аналитического отклика может использоваться не только изменение сопротивления, но и изменение характера вольт-амперных или вольт-фарадных характеристик при адсорбции газа [7].

Среди исследований возможностей повышения селективности газовых сенсоров следует выделить работы [8,9], где селективность к H₂S возникает за счет образования фаз оксидов меди на поверхности SnO₂ при превышении предела растворимости. Диэлектрическая прослойка оксида меди повышает изоляционные

свойства, но при появлении H₂S с концентрацией, превышающей пороговое значение, происходит образование перколяционного проводящего кластера сульфида меди. Таким образом, датчик на основе SnO₂(Cu) обладает уникальной селективностью к H₂S. Другим приемом повышения селективности является использование аналитического сигнала при воздействии импульсного нагрева и охлаждения. Этому направлению посвящено множество работ, в том числе [10]. Большой практический интерес для разработчиков аппаратуры представляет создание концепции электронного носа. В этом отношении пионерскими являются исследования, выполненные в Карлсруэ (Германия) [11]. Из работ российских научных групп можно выделить [12–15].

В настоящее время большое внимание уделяется созданию газочувствительных структур методами растворимой химии (золь-гель методом, методом соосаждения и др.). Методом золь-гель технологии [16–18] удается получить сетчатые структуры с размерами ветвей, соизмеримыми с длиной экранирования Дебая, что позволяет резко повысить газочувствительность, обусловленную каталитической реакцией между восстанавливающим газом и адсорбированным кислородом в электрически заряженной форме на поверхности полупроводника. Переход к трехмерным иерархическим сетчатым пористым структурам и проведению измерений газочувствительности при приложении переменного электрического напряжения позволяет, по данным спектроскопии импеданса, селективно определять детектируемый газ [19–21], в том числе и в сильных полях [22]. Комплексные исследования влияния технологических факторов формирования газочувствительных материалов проведены в [23,24]. Дальнейшее улучшение газочувствительности и селективности возможно путем оптимизации и химической модификации адсорбционных центров, т.е. управления кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами поверхности материала.

[¶] E-mail: sskarpova@list.ru

Авторами [25] были получены нанокompозитные газочувствительные тонкие пленки системы Sn–Zr–O, изготовленные методом реактивного ионно-лучевого распыления. Данный тип легирования проводится в соответствии с концепцией увеличения количества адсорбционных центров, взаимодействующих с газами. Авторы [26] стремились еще более увеличить количество адсорбционных центров путем введения в матрицу SnO₂ одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

В нашей работе, как и в работе [27], проводились исследования по модификации природы адсорбционных центров при взаимодействии нанofаз металлооксидов с образованием феррита. Постановка такой задачи представляет большой интерес в связи с известным фактом изменения свойств, связанных с природой адсорбционных центров, за счет обработки в плазме [28,29].

Цель настоящей работы получение образцов ZnO, Fe₂O₃, а также ферритовой фазы ZnFe₂O₄ методом химического соосаждения и исследование функционального состава поверхности и газочувствительности полученных образцов.

2. Методика эксперимента

Порошки ZnO и Fe₂O₃ были получены методом химического соосаждения из водных растворов солей Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O и FeCl₃ · 6H₂O. В растворы добавляли водный раствор NH₄OH при постоянном перемешивании до достижения pH = 7. Для удаления непрореагировавших ионов проводили диализ полученных смесей в течение суток, после чего осадок центрифугировали, сушили 24 ч при температуре 80 °C, а затем отжигали 3 ч при 350 °C.

Порошок ZnFe₂O₄ был получен методом химического соосаждения из водного раствора солей Zn(NO₃)₂ · 6H₂O и Fe(NO₃)₃ · 9H₂O при мольном соотношении Zn:Fe = 1 : 2. В качестве осадителя использовали водный раствор NaOH, который при постоянном перемешивании добавляли к раствору солей до значения pH = 9. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч при 70 °C и последующего диализа в течение суток осадки были центрифугированы и высушены при 120 °C. Порошки подвергали отжигу при 500 °C в течение 2 ч.

Для исследования газочувствительных свойств порошки оксидов были спрессованы в таблетки. На поверхность полученных образцов были нанесены контактные площадки с помощью контактола (3g SILBERLEITLACK, Art-№ 530042). Измерения чувствительности полученных металлооксидных образцов к восстанавливающим газам проводились с использованием автоматической измерительной установки [30]. Газочувствительные свойства были исследованы при воздействии на образцы, нагретые до 300 °C, паров ацетона и этанола (концентрация 1000 ppm), величина чув-

ствительности рассчитывалась 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 композиционных порошков исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pK_a в интервале от -4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями pK_a , согласно методике, подробно описанной в [31,32]. Содержание соответствующих центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, соответствующих и максимумам поглощения, с использованием спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

В соответствии с [33] индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную электронную пару и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с отщеплением и захватом протона). Далее по мере увеличения величины pK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных ($pK_a = 0-7$, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных ($pK_a = 7-14$, поверхностные группы OH с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и на льюисовских кислотных центрах ($pK_a > 14$, атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции воды с отщеплением и захватом гидроксила).

3. Экспериментальные результаты

В табл. 1 представлены данные по газочувствительности ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ к парам ацетона и этанола. Максимальные значения газочувствительности к обоим газам имеет цинковый феррит. Его чувствительность к этанолу почти в 6 раз превышает чувствительность оксида цинка и в 25 раз — оксида железа, а чувствительность к ацетону увеличивается в 1250 раз по сравнению с оксидом цинка и приблизительно в 70 раз по сравнению с оксидом железа.

Процесс детектирования восстанавливающего газа заключается в адсорбции молекул газа и последующем их окислении [34]. Адсорбция молекулы газа на поверхность оксида металла относится к кислотно-основным

Таблица 1. Чувствительность образцов к ацетону и этанолу

Образец	Величина чувствительности к этанолу	Величина чувствительности к ацетону
ZnO	35	80
Fe ₂ O ₃	8	1500
ZnFe ₂ O ₄	200	100 000

реакциям, а последующий процесс окисления молекулы газа является окислительно-восстановительной реакцией.

Характеристики используемых в данной работе индикаторов и содержание соответствующих центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов приведены в табл. 2. На рис. 1 показано распределение содержания адсорбционных центров различного типа на поверхности исследуемых образцов.

Полученные данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 1, показывают, что на поверхности ZnO преобладают льюисовские кислотные центры при невысоком содержании бренстедовских центров, что свидетельствует о малом количестве гидроксильных групп и такой ориентации элемент-кислородных связей, при которой на поверхность выходят преимущественно атомы Zn. Поверхность Fe₂O₃ преимущественно заполнена слабо-кислыми бренстедовскими центрами (гидроксильными группами с $pK_a = 5.0$), образующимися в результате диссоциативной адсорбции воды, а также льюисовскими основными центрами (атомами кислорода) с $pK_a < 0$. Для ZnFe₂O₄ характерно высокое содержание бренстедовских центров, обладающих выраженными кислот-

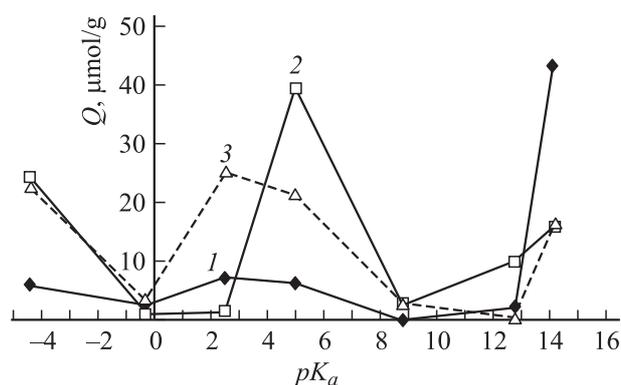


Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности ZnO (1), Fe₂O₃ (2) и ZnFe₂O₄ (3). Для удобства изображения содержание центров адсорбции с $pK_a = 5.0$ показано уменьшенным в 10 раз.

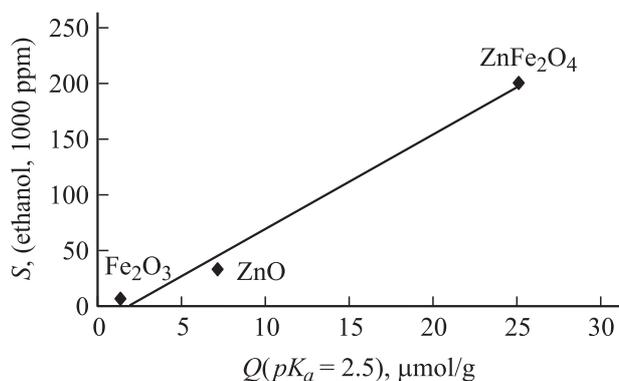


Рис. 2. Зависимость чувствительности исследуемых образцов к этанолу от содержания бренстедовских основных центров с $pK_a = 2.5$.

Таблица 2. Характеристики используемых кислотно-основных индикаторов и содержание центров адсорбции с различными значениями pK_a на поверхности исследуемых материалов

pK_a	Индикатор	Максимум поглощения λ_{max} , нм	Содержание на поверхности образцов, мкмоль/г		
			ZnO	Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄
-4.4	Динитроанилин	340	6.0	24.2	22.5
-0.3	о-Нитроанилин	410	2.7	1.2	3.25
2.5	м-Нитроанилин	340	7.2	1.3	25.2
5.0	Метиловый красный	430	62.4	396.9	213
8.8	Тимоловый синий	430	0.02	2.5	2.8
12.8	Индигокармин	610	1.88	10.0	0.26
14.2	Этиленгликоль	200	43.3	15.8	16.6

ными свойствами ($pK_a = 2.5$) за счет особенностей перераспределения электронной плотности в элемент-кислородных связях смешанного оксида и способных вступать в окислительно-восстановительные реакции с участием активного и относительно легко отщепляющегося протона. Указанный фактор может являться причиной высокой эффективности газовых сенсоров на основе ZnFe₂O₄. Наиболее отчетливо содержание центров с $pK_a = 2.5$ коррелирует с чувствительностью к этанолу (рис. 2, коэффициент линейной корреляции $R = 0.994$), что может быть обусловлено способностью центров данного типа к взаимодействию с C₂H₅OH по кислотно-основному механизму, обеспечивающей селективную адсорбцию этанола за счет взаимодействия кислотных гидроксильных групп на поверхности с анионами C₂H₅O⁻.

4. Заключение

В статье проведен сравнительный анализ газочувствительных свойств и функционального состава поверхности оксида железа, оксида цинка и цинкового феррита, полученных методом химического соосаждения. Обнаружено значительное увеличение газочувствительности феррита при детектировании паров ацетона и этанола по сравнению с базовыми оксидами. Повышенная газочувствительность ZnFe₂O₄ обусловлена высокой концентрацией кислотных бренстедовских центров, содержащих активный протон, способный участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, а также обеспечивать селективную адсорбцию этанола по кислотно-основному механизму.

Авторы выражают благодарность Н.Е. Казанцевой (Полимерный центр, Университет им. Томаша Бати в Злине, Чешская Республика) за содействие в проведении эксперимента. Работа выполнена при поддержке стипендии президента РФ для обучения за рубежом (2010/2011), ФЦП „Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России“ (госконтракт № П1249 от 07.06.2010) и проекта по программе „УМНИК“.

Список литературы

- [1] Н.В. Долгополов, М.Ю. Яблоков. Мир и безопасность, **3**, 54 (2007).
- [2] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [3] Р.М. Вошилова, Д.П. Димитров, Н.И. Долотов, А.Р. Кузьмин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. ФТП, **29**(11), 1998 (1995).
- [4] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова. Нано- и микросистемная техника, **7**, 4 (2001).
- [5] Ю.З. Бубнов. Петербургский журн. электроники, **3**, 87 (1996).
- [6] Д.В. Русских, С.И. Рембеза. ФТП, **43**(6), 811 (2009).
- [7] Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, Б.А. Акимов. ФТП, **35**(4), 436 (2001).
- [8] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. ФТП, **31**(4), 400 (1997).
- [9] R.V. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, N.V. Yakovlev, A.M. Gaskov. Sensors Actuators B, **50**, 186 (1998).
- [10] А.Е. Сенькин, Б.И. Селезнев, А.И. Максимов, В.А. Мошников. Вестн. Новгород. гос. ун-та, **26**, 161 (2004).
- [11] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Gopel. Sensors Actuators B, **43**, 45 (1997).
- [12] А.М. Гуляев, М.А. Слепнева, Д.А. Чезовский, О.Б. Сарач, О.Б. Мухина, А.В. Титов. Измерительная техника, **2**, 59 (2006).
- [13] В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов. Письма ЖТФ, **25**(16), 54 (1999).
- [14] В.Ю. Мусатов, В.В. Сысоев, А.А. Машенко, А.С. Варезников, А.А. Хризосомов. Мехатроника, автоматизация, управление, **1**, 17 (2008).
- [15] А.С. Варезников, В.Ю. Мусатов, В.В. Сысоев. Вестн. СГТУ, **43**(4), 158 (2009).
- [16] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. *Основы золь-гель-технологии нанокompозитов* (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2007).
- [17] А.С. Ильин, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Н.П. Ярославцев. ФТП, **39**(3), 300 (2005).
- [18] И.В. Петрова, Д.Л. Коваленко, О.А. Шилова, Ю.З. Бубнов. Перспективные материалы, **11**, 342 (2011).
- [19] С.С. Карпова, И.Е. Грачева, В.А. Мошников. Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, **4**, 3 (2010).
- [20] 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).
- [21] Р.Б. Васильев, С.Г. Дорофеев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов. ФТП, **40**(1), 108 (2006).
- [22] Р.Б. Васильев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов. ФТП, **43**(2), 167 (2009).
- [23] V.V. Petrov, T.N. Nazarova, A.N. Korolev, N.F. Korpilova. Sensors Actuators B, **133**, 291 (2008).
- [24] В.В. Петров, А.Н. Королев. *Наноразмерные оксидные материалы для газовых сенсоров* (Таганрог, Изд-во ТТИ ЮФУ, 2008).
- [25] С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Ю.В. Шматова, Г. Ху. ФТП, **45**(5), 612 (2011).
- [26] Ю.В. Шматова, С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, А.Ю. Воробьев. *Твердотельная электроника и микроэлектроника*. Межвуз. сб. науч. тр. (Воронеж, Россия, 2010) с. 163.
- [27] A.P. Kazin, M.N. Rumyantseva, V.E. Prusakov, I.P. Suzdalev, A.M. Gaskov. J. Sol. St. Chem., **184**, 2799 (2011).
- [28] D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit, V.A. Botvin, I.V. Valitova, E.A. Dmitrieva. J. High Temperature Mat. Processes, **10**(4), 603 (2006).
- [29] B.N. Mukashev, A.B. Aimagambetov, D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit, I.V. Valitova, E.A. Dmitrieva. Superlat. Microstruct., **42**, 103 (2007).
- [30] И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников, М.Е. Плех. Приборы и техника эксперимента. № 3, 143 (2008).
- [31] И.В. Васильева, С.В. Мякин, Е.В. Рылова, В.Г. Корсаков. ЖФХ, **76**(1), 84 (2002).
- [32] I.V. Vasiljeva, S.V. Mjakin, A.V. Makarov, A.N. Krasovsky, A.V. Varlamov. Appl. Surf. Sci., **252**(24), 8768 (2006).
- [33] К. Танабе. *Твердые кислоты и основания* (М., Мир, 1973).
- [34] M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia, P. Nelli, S. Irkaev. Sensors Actuators B, **93**, 422 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

The surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄

S.S. Karpova, V.A. Moshnikov, S.V. Mjakin*, E.S. Kolovangina*

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

* St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 St. Petersburg, Russia

Abstract Zinc oxide and iron oxide (ZnO, Fe₂O₃) and zinc ferrite (ZnFe₂O₄) nanopowders were synthesized by chemical coprecipitation method. Gassensitive properties of these materials were analyzed under the exposure of acetone and ethanol vapours. The sensitivity of ZnFe₂O₄ to ethanol and acetone is found to exceed the relating values for binary oxides by one and two orders co correspondingly. The analysis of the surface functionality of the studied compounds indicates that the observed differences in their gas sensitivity are determined by a high content of Brønsted acidic centers on the surface of ZnFe₂O₄ imparting this material with enhanced red-ox activity and selective adsorption of ethanol.