

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ УГАРНОГО ГАЗА ВО ВЛАЖНОМ ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И СИЛИКАЛИТА

© Д. Г. Гулевич, А. В. Марикуца, М. Н. Румянцева,*
П. Б. Фабричный, Т. Б. Шаталова, А. М. Гаськов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

* E-mail: roum@inorg.chem.msu.ru , marinarum@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2018 г.

Двухслойные структуры на основе газочувствительных полупроводниковых оксидов металлов и силикалита-1 опробованы при детектировании монооксида углерода во влажном воздухе. В качестве материалов чувствительного слоя использован чистый, а также модифицированный сурьмой и палладием диоксид олова. При нанесении слоя силикалита-1 на SnO_2 и $\text{SnO}_2/\text{PdO}_x$ наблюдается увеличение сигнала по отношению к CO в сухом воздухе при комнатной температуре измерений ($T = 25^\circ\text{C}$), однако рост влажности воздуха приводит к полному исчезновению сенсорной чувствительности. Увеличение температуры измерений до 100°C снижает негативное влияние влажности. Наиболее стабильным сенсорным сигналом, не зависящим от влажности воздуха в интервале $\text{RH} = 4\text{--}65\%$, характеризуется двухслойная структура, содержащая наноккомпозит $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{PdO}_x$.

Ключевые слова: диоксид олова, силикалит-1, полупроводниковый газовый сенсор, пассивный фильтр, монооксид углерода.

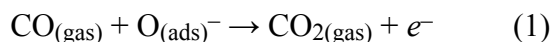
DOI:

Наиболее опасными загрязнителями воздуха являются оксиды азота NO_x , угарный газ CO, аммиак NH_3 и его производные, сероводород H_2S , летучие органические вещества VOCs, углеводороды. За год в атмосферу выбрасывается около 200 млн т оксида углерода, 50 млн т оксидов азота, 50 млн т различных углеводородов. По данным международных организаций, более 70% смертельных случаев, особенно в случае возникновения пожара, связаны с наличием в воздухе угарного газа и других токсичных химических веществ. Существующие в настоящее время на рынке системы мониторинга качества воздуха являются преимущественно стационарными, с

высоким энергопотреблением. Несмотря на высокую чувствительность и селективность, такие газоанализаторы являются громоздкими и не подходят для широкого распространения. В этих условиях особенно важным представляется обеспечение личной экологической безопасности, создание автономного, переносного сигнализатора, способного обнаруживать наличие опасных веществ в воздухе на уровне концентраций, сравнимых с ПДК. Технологии создания миниатюрных детекторов предъявляют ряд особых требований к сенсорным элементам, прежде всего к их чувствительности, селективности и энергопотреблению.

Полупроводниковые оксиды нашли широкое применение как чувствительные материалы для газовых сенсоров резистивного типа. Механизм их действия основан на изменении электрофизических свойств в зависимости от состава окружающей атмосферы. Последние десятилетия одним из самых широко используемых материалов является оксид олова(IV) SnO_2 — широкозонный полупроводник ($E_g = 3.6$ эВ) n -типа проводимости. Диоксид олова характеризуется химической стабильностью и высокой концентрацией адсорбционных центров на поверхности, что является особо значимым для формирования сенсорного сигнала.

Основным процессом, отвечающим за формирование сенсорного сигнала при детектировании газов-восстановителей (CO , H_2 , NH_3 , H_2S , летучих органических соединений), является их взаимодействие с кислородом, хемосорбированным на поверхности полупроводникового оксида, например:

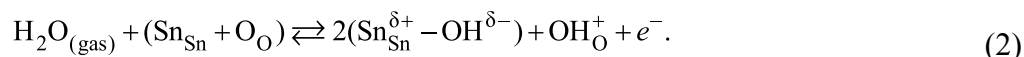


где $\text{CO}_{(\text{gas})}$ — молекула газа-восстановителя CO в газовой фазе; $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ — частица хемосорбированного кислорода; $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ — продукт окисления газа CO , десорбированный в газовую фазу.

Решением проблемы может стать использование пассивных фильтров, помещаемых перед чувствительным слоем полупроводникового оксида, действие которых основывается на молекулярно-ситовом эффекте [3–5]. Перспективным является использование неорганических фильтров, так как они превосходят полимерные аналоги по термической и химической стабильности. Наиболее селективными являются микропористые фильтры, к которым относятся большинство цеолитов. Важным свойством цеолитов является возможность варьирования гидрофобных свойств поверхности за счет изменения соотношения Si/Al . При детектировании CO во влажном воздухе гидрофобные свойства поверхности играют ключевую роль при нивелировании влияния влаги ввиду близких значений газокинетических диаметров молекул CO (0.33 нм) и H_2O (0.30 нм).

В результате этой реакции происходит увеличение проводимости полупроводникового оксида, что является сенсорным сигналом. Процесс (1) может происходить с участием большого числа различных газов-восстановителей, что определяет низкую селективность газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов. При детектировании монооксида углерода CO увеличение чувствительности и снижение рабочей температуры достигается при модифицировании SnO_2 палладием [1]. Однако это приводит к увеличению сопротивления SnO_2 до значений $\sim 10^8$ Ом, что значительно затрудняет приборные измерения сенсорных свойств. Для увеличения концентрации носителей заряда в матрицу оксида олова(IV) вводят электронодонорные примеси, такие как Sb и As , из-за высокой токсичности последнего обычно применяется сурьма.

Помимо низкой селективности по отношению к разным газам-восстановителям существенным недостатком материалов на основе SnO_2 является зависимость их чувствительности от влажности воздуха [2]. Адсорбция паров воды на поверхности приводит, с одной стороны, к блокировке активных центров, а с другой — к изменению концентрации носителей заряда и электропроводимости SnO_2 :

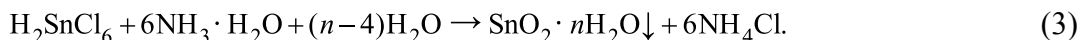


Целью настоящей работы являлось создание двухслойных сенсорных материалов, в которых высокая газовая чувствительность полупроводникового оксида будет совмещена с гидрофобными свойствами нанесенного слоя цеолита. В качестве материала чувствительного слоя рассмотрен чистый и модифицированный сурьмой и палладием диоксид олова. Для обеспечения максимальной гидрофобности фильтра использован полностью деалюминизированный цеолит со структурой силикалита-1, имеющего размеры каналов 0.55×0.51 нм и 0.53×0.56 нм.

Экспериментальная часть

Синтез чувствительных материалов на основе SnO_2 . Диоксид олова получен в результате термического разложения геля α -оловянной кислоты, осажденного из раствора H_2SnCl_6

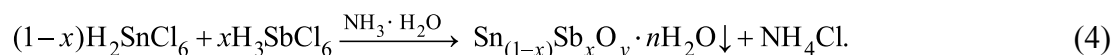
(SnCl₄·5H₂O, 98%, Sigma-Aldrich) водным раствором аммиака:



Раствор аммиака добавляли до pH 6.5–7.0. Полученный гелеобразный осадок α-оловянной кислоты отделяли центрифугированием и многократно промывали от хлорид-ионов деионизованной водой до начала процесса пептизации, после чего раствором NH₄NO₃ (99%, Sigma-Aldrich). После отрицательной качественной реакции с

AgNO₃ осадок высушивали при температуре 50°C и отжигали на воздухе при 300°C в течение 24 ч.

Диоксид олова, допированный сурьмой, получали по аналогичной методике из раствора, содержащего H₂SnCl₆ и H₃SbCl₆:



Концентрация сурьмы в растворе составила: $x = \frac{[\text{Sb}]}{[\text{Sb}] + [\text{Sn}]} \cdot 100\% = 2 \text{ ат\%}$. H₃SbCl₆ получали растворением Sb₂O₃ (99%, Sigma-Aldrich) в концентрированной HCl:



Модификацию полученных образцов SnO₂ и SnO₂(Sb) палладием в количестве 1 мас% в пересчете на металл проводили методом пропитки избытком спиртового раствора Pd(асас)₂ (99%, Sigma-Aldrich). Для разложения ацетилацетоната палладия(II) полученные образцы отожгли на воздухе в течение 24 ч при температуре 225°C.

Обозначения и характеристики полученных образцов представлены в табл. 1.

Синтез силикалита-1. Для получения силикалита-1 в качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан (TEOS, Si(C₂H₅O)₄, > 98%, Merck), синтез проводили в присутствии органического темплата — 1 М водного раство-

ра гидроксида тетрапропиламмония (ТРАОН, (C₃H₇)₄NOH, Aldrich). При синтезе силикалита-1 готовили реакцию смесь следующего состава: 0.8 ТРАОН : 1 SiO₂ : 19.2 H₂O : 4 EtOH. Для этого смешивали 3.05 мл ТРАОН и 3.4 мл H₂O, затем при перемешивании добавляли 3.47 г TEOS. Далее смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч, при этом происходил гидролиз тетраэтоксисилана. Синтез силикалита-1 проводили в гидротермальных условиях в водно-спиртовой среде при температуре 170°C в течение 24 ч. Полученный образец промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 50–60°C, после чего прокаливали на воздухе при 550°C для удаления темплата.

Формирование двухслойных структур. Порошки SnO₂, SnO₂(Sb), SnO₂/PdO_x и SnO₂(Sb)/PdO_x наносили в виде пасты с α-терпениолом (90%, Kosher, SAFC) на подложки из оксида алюминия, снабженные платиновыми контактами с одной стороны и нагревателями с другой. Полу-

Таблица 1

Обозначения образцов, их состав, параметры микроструктуры, электрофизические свойства

Образец	Концентрация модификатора [M]/([M] + [Sn]), ат%		Фазовый состав	Размер ОКР, нм	Удельная площадь поверхности S _{уд} ± 5, м ² ·г ⁻¹	Сопротивление R, 106 Ом (25°C, RH = 1%)
	Sb	Pd				
SnO ₂	—	—	SnO ₂	3.1 ± 0.5	94	580
SnO ₂ (Sb)	2.8 ± 0.3	—	SnO ₂	3.3 ± 0.5	102	0.67
SnO ₂ /PdO _x	—	1.6 ± 0.2	SnO ₂	2.9 ± 0.5	108	1700
SnO ₂ (Sb)/PdO _x	2.9 ± 0.3	1.4 ± 0.2	SnO ₂	3.2 ± 0.5	94	3.2
Силикалит-1	—	—	SiO ₂ ZSM-5	25 ± 3	450	—

ченные толстые пленки высушивали при 50°C в течение 24 ч и отжигали при 200°C для удаления остатков органического связующего. Цеолит наносили поверх сформированного полупроводникового слоя в виде спиртовой суспензии (6 мас%) с помощью шприца Transferpettor (BRAND) объемом 1 мкл. Для спекания слоев полученные двухслойные структуры отжигали на воздухе при температуре 200°C.

Анализ свойств синтезированных материалов. Фазовый состав и размер кристаллических зерен полупроводниковых материалов определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Съемку проводили в диапазоне $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ с шагом 0.1° . Величины областей когерентного рассеяния (ОКР) оценены из уширений рефлексов по формуле Шерера. Фазовый состав устанавливали с помощью программы STOE WinXPOW Version 1.04.

Определение удельной площади поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборах ASAP 2020 и Chemisorb 2750 (Micromeritics) с последующим анализом по модели БЭТ.

Элементный состав модифицированных образцов оксида олова(IV) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе M1 MISTRAL Bruker.

Зарядовое состояние Sn и Sb определяли методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{121}Sb соответственно. В качестве источников использовали $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ и $\text{Ca}^{121\text{*}}\text{SnO}_3$. Обработку данных проводили с помощью пакета программ Mössbauer Calculator.

Определение количества адсорбированной воды на поверхности SnO_2 и силикалита-1 проводили методом термического анализа с одновременной регистрацией газообразных продуктов масс-спектральным методом. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 409 HC Luxx (Netzsch, Германия). Нагревание проводили в токе воздуха $30 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ со скоростью $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, выделяющихся в ходе термического разложения образцов, проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (Netzsch, Germany).

Исследование сенсорных свойств материалов. Сенсорные свойства полученных материалов по отношению к CO исследовали методом *in situ* измерения электропроводимости. Измерения проводили в температурном интервале 200–25°C, в интервале концентраций CO 2–100 ppm при величинах относительной влажности воздуха RH 1, 4, 20 и 65% при постоянной скорости газового потока $100 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. В качестве источника угарного газа использовали поверочную газовую смесь CO ($0.047 \pm 0.002 \text{ об}\%$)/N₂, носителем газовой смеси служил воздух с относительной влажностью 1%, подаваемый генератором чистого воздуха ГЧВ-1,2-3,5 (Химэлектроника). Измерения проводили в условиях циклического изменения состава газовой среды, длительность измерений в присутствии CO и в чистом воздухе составляла 15 мин. Время выдержки сенсоров в чистом воздухе между сменой температурных режимов составляло 1.5 ч. Создание газовых смесей с RH > 1% осуществляли путем барботирования части газового потока через сосуд с дистиллированной водой. Значение RH определяли с помощью измерителя влажности ИВТМ-7 (Практик-НЦ). Величину сенсорного сигнала S рассчитывали по уравнению $S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}}$, где R_{air} — сопротивление образца в чистом воздухе, R_{gas} — сопротивление в присутствии CO.

Обсуждение результатов

Результаты исследований полученных образцов чистого и модифицированного SnO_2 , а также силикалита-1 методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и *in situ* измерения электропроводимости представлены в табл. 1.

Силикалит-1 имеет структуру цеолита ZSM-5 (рис. 1) с размерами кристаллических зерен 25 нм и удельной площадью поверхности $450 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Величины удельной площади поверхности всех образцов на основе SnO_2 близки и лежат в интервале $90\text{--}110 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1) эти образцы содержат единственную кристаллическую фазу SnO_2 со структурой касситерита. На дифрактограммах образцов $\text{SnO}_2/\text{PdO}_x$, $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ и $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{PdO}_x$ не обнаружено фаз, отвечающих

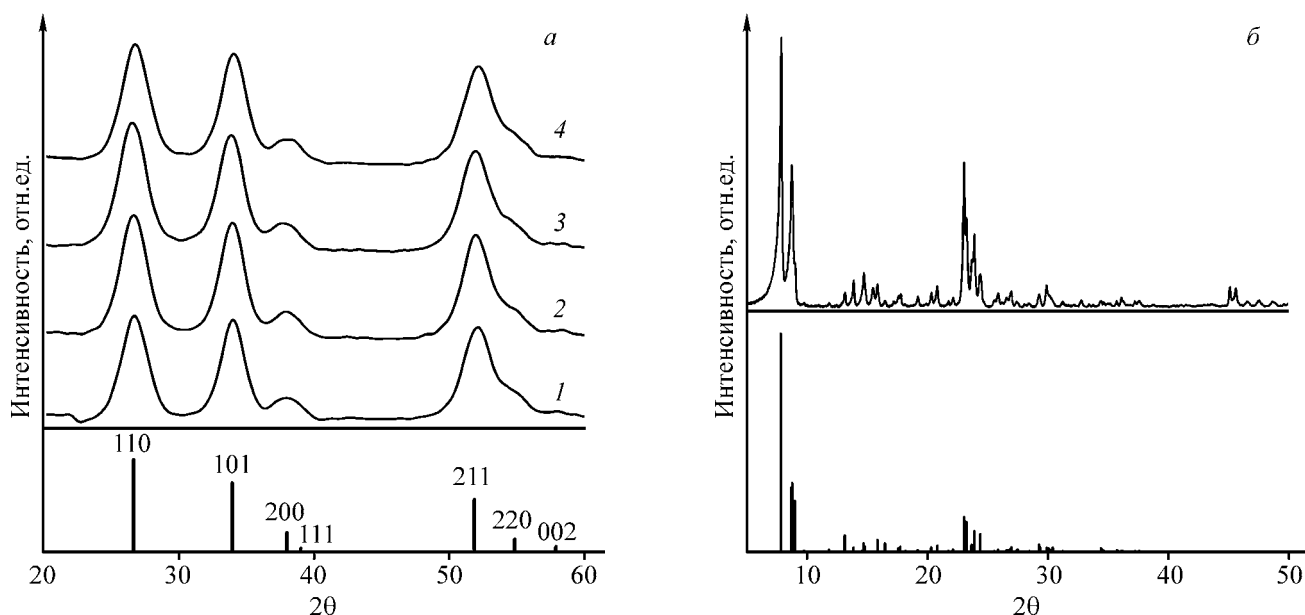
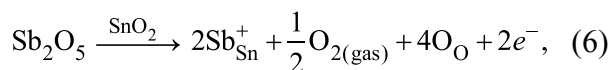


Рис. 1. Дифрактограммы SnO₂ (1), SnO₂(Sb) (2), SnO₂/PdO_x (3), SnO₂(Sb)/PdO_x (4); для сравнения приведены положения рефлексов стандарта SnO₂ со структурой касситерита (ICDD 41-1445), над рефлексами приписаны индексы *hkl* (а); дифрактограмма силикалита-1, для сравнения приведены положения рефлексов стандарта цеолита ZSM-5 (ICDD 80-922) (б).

модификаторам, ввиду их малой концентрации. Введение Sb и Pd не оказывает влияния на размер области когерентного рассеяния (ОКР) SnO₂, который составил 3–4 нм. Установить влияние Sb на параметры элементарной ячейки SnO₂ не представляется возможным из-за уширения рефлексов, обусловленного малым размером ОКР SnO₂. Методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 2) установлено, что олово и сурьма присутствуют в образцах в степени окисления +4 и +5 соответственно. Согласно литературным данным [6–10] палладий, введенный методом пропитки в матрицу диоксида олова в интервале составов 1–3 мас%, формирует на поверхности SnO₂ смешанновалентные кластеры PdO_x, содержащие Pd^{II} как основную форму (*x* = 0.7–0.8) наряду с нуль-валентным палладием.

Допирование SnO₂ сурьмой в степени окисления +5 приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда и росту электропроводности SnO₂:



где Sb_{Sn}^+ — катионы Sb(V), замещающие Sn(IV) в соответствующих кристаллографических позициях, O_O — анионы кислорода в собственных

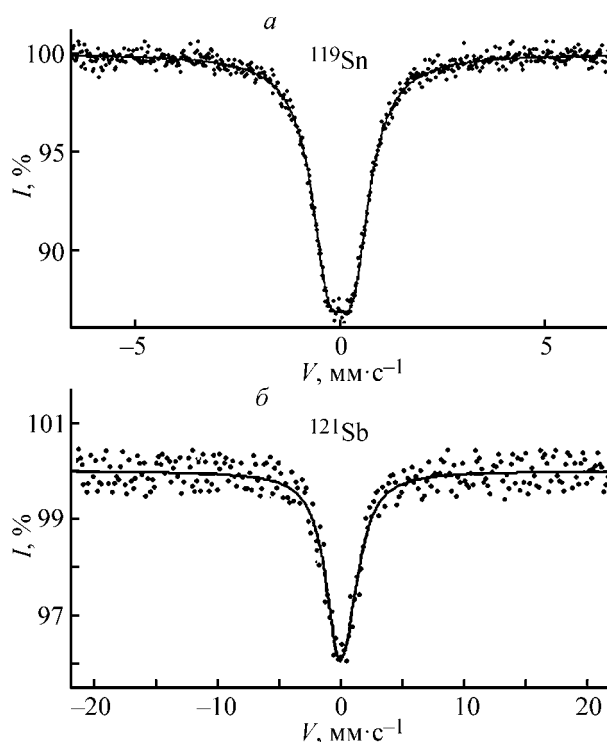
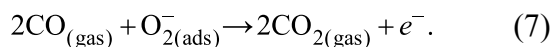


Рис. 2. Мессбауэровские спектры SnO₂(Sb): ¹¹⁹Sn, изомерный сдвиг $\delta = 0.01 \pm 0.00$ мм·с⁻¹ (а); ¹²¹Sb, изомерный сдвиг $\delta = -0.06 \pm 0.04$ мм·с⁻¹ (б).

кристаллографических позициях, $O_{2(gas)}$ — кислород газовой фазы, находящийся в равновесии с SnO_2 [11].

Модификация палладием поверхности SnO_2 и $SnO_2(Sb)$ приводит к увеличению сопротивления образцов за счет образования барьеров Шоттки в области контактов SnO_2/PdO_x из-за большей работы выхода электрона из PdO (6.0 эВ) по сравнению с SnO_2 (4.7 эВ) [12]. Таким образом, величины сопротивления материалов на воздухе возрастают в ряду $R(SnO_2/PdO_x) > R(SnO_2) > R[SnO_2(Sb)/PdO_x] > R[SnO_2(Sb)]$.

При взаимодействии полупроводниковых оксидов n -типа проводимости с CO (рис. 3, а) сопротивление материалов понижается вследствие протекания на поверхности окислительно-восстановительной реакции с участием хемосорбированного кислорода:



На рис. 3, б представлены температурные зависимости сенсорного сигнала образцов SnO_2 , $SnO_2(Sb)$, SnO_2/PdO_x , $SnO_2(Sb)/PdO_x$ при детектировании 20 ppm CO в сухом воздухе ($RH = 1\%$). В температурном интервале 25–200°C

максимальный сенсорный сигнал для чистого SnO_2 наблюдается при $T = 100^\circ C$. Допирование диоксида олова сурьмой приводит к значительному уменьшению сенсорного сигнала во всем рассмотренном температурном интервале. Это обусловлено в первую очередь значительным увеличением концентрации носителей заряда в соответствии с уравнением (6). Показано [13], что для SnO_2 с размером кристаллитов $d \leq 50$ нм в температурном интервале $T < 450^\circ C$ реализуется случай «плоских зон», при котором концентрация электронов является постоянной во всем объеме кристаллического зерна, а величина сенсорного сигнала определяется изменением положения уровня Ферми. Сопоставление величин сопротивления SnO_2 и $SnO_2(Sb)$ при комнатной температуре (табл. 1) позволяет заключить, что введение 2 ат% Sb в диоксид олова приводит к увеличению концентрации носителей заряда примерно в 10^3 раз. В результате $SnO_2(Sb)$ становится вырожденным полупроводником, уровень Ферми которого лежит в зоне проводимости. Дальнейшее повышение энергии Ферми вследствие увеличения концентрации носителей заряда в результате взаимодействия с CO по реакции (7) не приводит к существенному изменению

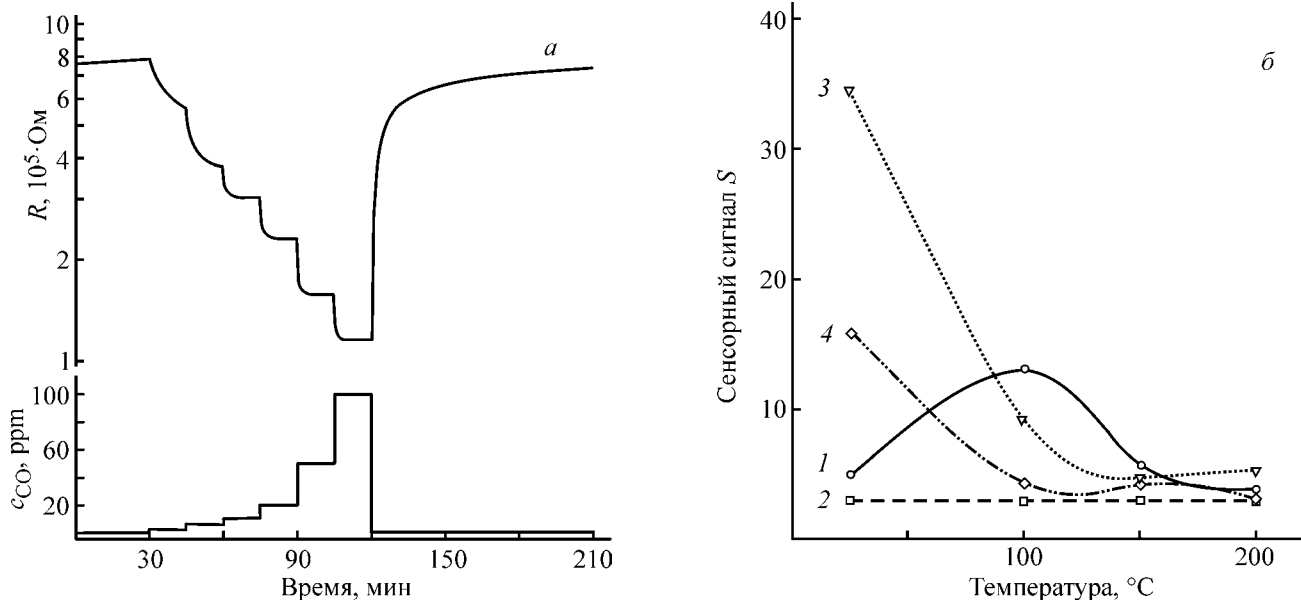
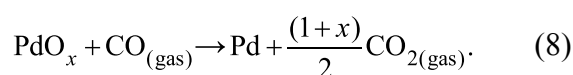


Рис. 3. Изменение сопротивления образца $SnO_2(Sb)$ (сверху) в зависимости от концентрации CO (снизу) в сухом воздухе ($RH = 1\%$) при температуре измерений $T = 200^\circ C$ (а) и температурные зависимости сенсорного сигнала образцов SnO_2 (1), $SnO_2(Sb)$ (2), SnO_2/PdO_x (3), $SnO_2(Sb)/PdO_x$ (4) при детектировании 20 ppm CO в сухом воздухе ($RH = 1\%$) (б).

проводимости. Этот эффект определяет низкую сенсорную чувствительность $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ по отношению к газу-восстановителю CO .

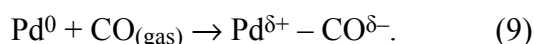
Модификация поверхности кластерами PdO_x приводит к резкому увеличению сенсорного отклика при комнатной температуре. Роль кластеров PdO_x во взаимодействии $\text{SnO}_2/\text{PdO}_x$ с CO при $T < 150^\circ\text{C}$ включает как электронную, так и химическую сенсбилизацию [1]:

1. Непосредственное окисление молекул газа на поверхности кластеров PdO_x приводит к тому, что модификатор частично восстанавливается и возрастает доля Pd^0 :



Этот эффект отвечает механизму электронной сенсбилизации. Величина работы выхода электрона с восстановленной поверхности палладия меньше, чем в случае PdO_x , и составляет 4.8 эВ [12], что близко к значению работы выхода электрона из SnO_2 . Таким образом, в результате восстановления кластеров PdO_x происходит снятие барьера на границе Pd/SnO_2 , что приводит к уменьшению сопротивления и возникновению сенсорного сигнала.

2. Сильная хемосорбция молекул CO на Pd^0 сопровождается ослаблением внутримолекулярной связи в CO и облегчает ее разрыв и дальнейшие превращения хемосорбированных молекул:



3. Под влиянием кластеров PdO_x на поверхности SnO_2 повышается концентрация парамагнитных центров $\cdot\text{OH}$, объединенных водородными связями групп $\text{OH}\dots\text{OH}$, которые участвуют в окислении хемосорбированных молекул газа:



Вид температурной зависимости сенсорного сигнала по отношению к CO для нанокompозита $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{PdO}_x$ свидетельствует о том, что эффекты объемного допирования сурьмой и модифицирования поверхности SnO_2 кластерами PdO_x сохраняются при совместном введении Sb и Pd . Оптимальные характеристики полупроводникового слоя, а именно высокая чувствительность по отношению к CO в сочетании с величиной

сопротивления, не превышающей 107 Ом, могут быть достигнуты при введении сурьмы в концентрации $\frac{[\text{Sb}]}{[\text{Sb}] + [\text{Sn}]} \cdot 100\% < 2\text{at}\%$.

Эффект влияния влажности на сенсорные свойства полупроводниковых оксидов и двухслойных структур на их основе исследован при температуре T 25 и 100°C . При комнатной температуре ($T = 25^\circ\text{C}$) чувствительность всех рассмотренных полупроводниковых материалов практически исчезает при $RH > 4\%$ (рис. 4, а) вследствие конкурентной адсорбции молекул воды и блокировки активных центров на поверхности SnO_2 . Для двухслойных структур на основе SnO_2 и $\text{SnO}_2/\text{PdO}_x$, содержащих слой силикалита-1, при проведении измерений в сухом воздухе при $T = 25^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение сигнала по отношению к CO (рис. 4, б). Однако увеличение влажности воздуха уже до $RH = 4\%$ приводит к полному исчезновению сенсорной чувствительности. Повышение температуры измерений до 100°C снижает негативный эффект увеличения влажности воздуха на величину сенсорного сигнала по отношению к CO (рис. 4, в, г). Добавление слоя силикалита-1 приводит к увеличению сенсорного сигнала по отношению к CO . В максимальной степени этот эффект проявляется для двухслойной структуры, содержащий чувствительный слой SnO_2 .

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены характером взаимодействия молекул воды с поверхностью нанокристаллического SnO_2 и силикалита-1. Адсорбция воды на поверхности SnO_2 и силикалита-1 при $T = 25^\circ\text{C}$ исследована методом термического анализа. Перед проведением исследований образцы выдерживали в эксикаторе при $RH = 100\%$ в течение 72 ч. По данным масс-спектрального анализа выделение H_2O ($m/z = 18$) происходит в температурном интервале $80\text{--}120^\circ\text{C}$ (табл. 2). Можно заключить, что синтезированный силикалит-1 обладает значительно меньшей адсорбционной способностью по отношению к молекулам воды, чем нанокристаллический диоксид олова, однако не является полностью гидрофобным. Внутри не содержащих алюминий цеолитов единственными силами, которые управляют взаимодействием молекул воды с цеолитным каркасом, являются дисперсионные силы Лондона. Из-за низкой поляризуемости молекул воды эти силы малы по величине

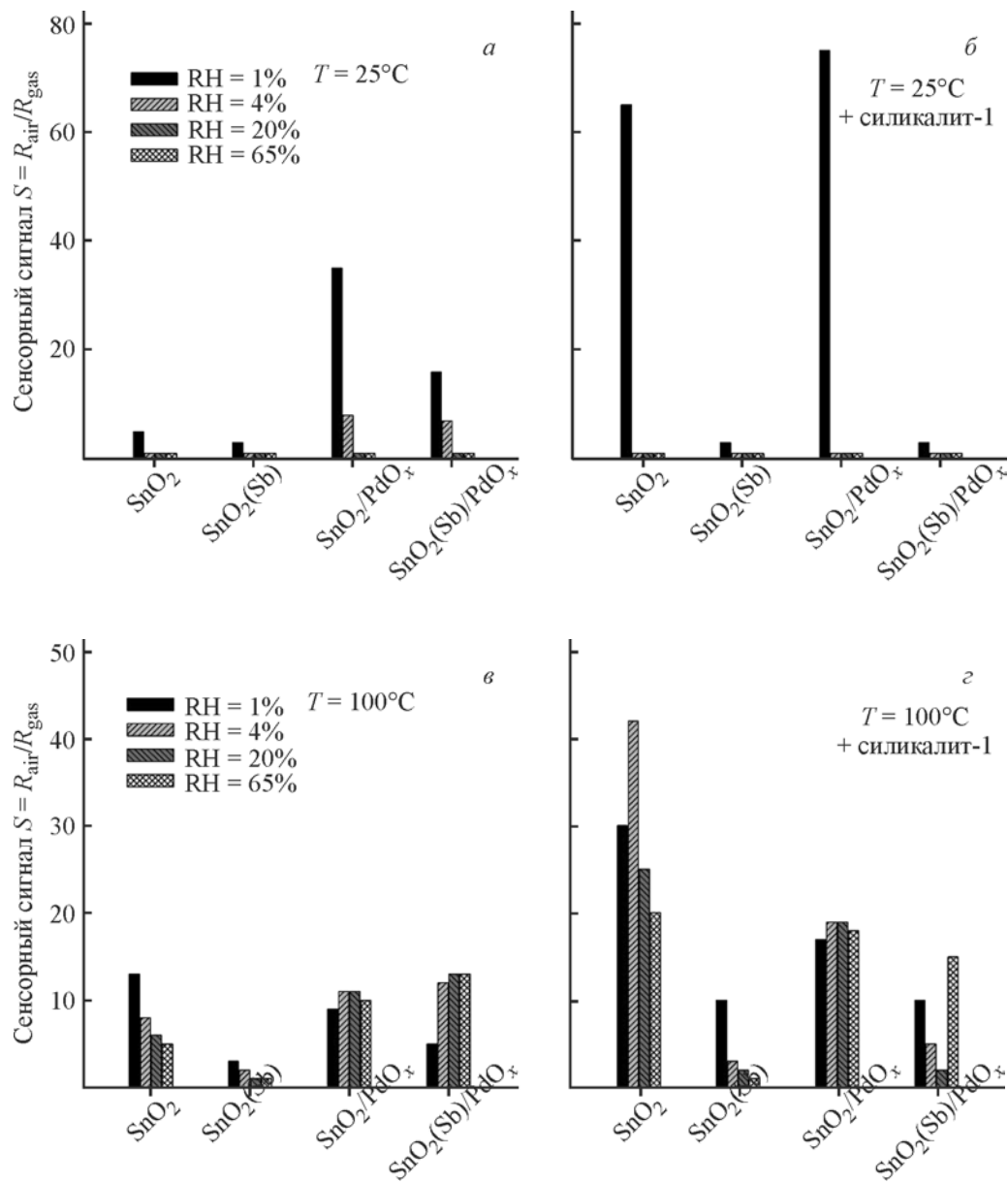


Рис. 4. Сенсорный сигнал по отношению к 20 ppm CO в воздухе при относительной влажности $RH = 1, 4, 20$ и 65% для полупроводниковых оксидов (а, в) и двухслойных структур (б, г) при температуре измерений 25 (а, б) и 100°C (в, г).

Таблица 2

Оценка количества десорбированной воды по результатам термического анализа.

Образец	Общая потеря массы в температурном интервале 20–500°C, %	Количество десорбированной воды, моль·м ⁻²
SnO_2	1.01 ± 0.05	$5.9 \cdot 10^{-3}$
Силикалит-1	1.20 ± 0.05	$1.5 \cdot 10^{-3}$

не, что приводит к низкой энтальпии адсорбции воды на силикалите-1 ($30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) по сравнению с энтальпией испарения ($43 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 298 К). В связи с этим конденсация воды в порах происходит при давлении выше давления насыщенного пара. Например, конденсация воды в бездефектном силикалите-1 при комнатной температуре становится возможной при давлении около 100 МПа [14]. В то же время силикалит-1, синтезированный с использованием ТРАОН в качестве темплата, всегда содержит структурные дефекты – силанольные группы Si-O-H , образующиеся в результате гидролиза мостиков Si-O-Si , формирующиеся в местах вакансий в цеолитном каркасе или присутствующи-

е на внешней поверхности кристаллов цеолита [15, 16]. Участием силанольных групп силикалита-1, которые находятся на интерфейсе $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ [17], в процессе окисления CO по реакции (10) может быть обусловлено увеличение сенсорного сигнала двухслойных структур к CO в сухом воздухе. Однако эти группы практически не проявляют кислотных свойств, что определяет их слабое взаимодействие с молекулами воды, выступающими в роли оснований. Таким образом, большая часть молекул воды может диффундировать без адсорбции по каналам силикалита-1, достигать чувствительного слоя полупроводникового оксида и блокировать его активные центры. Эффективность адсорбции

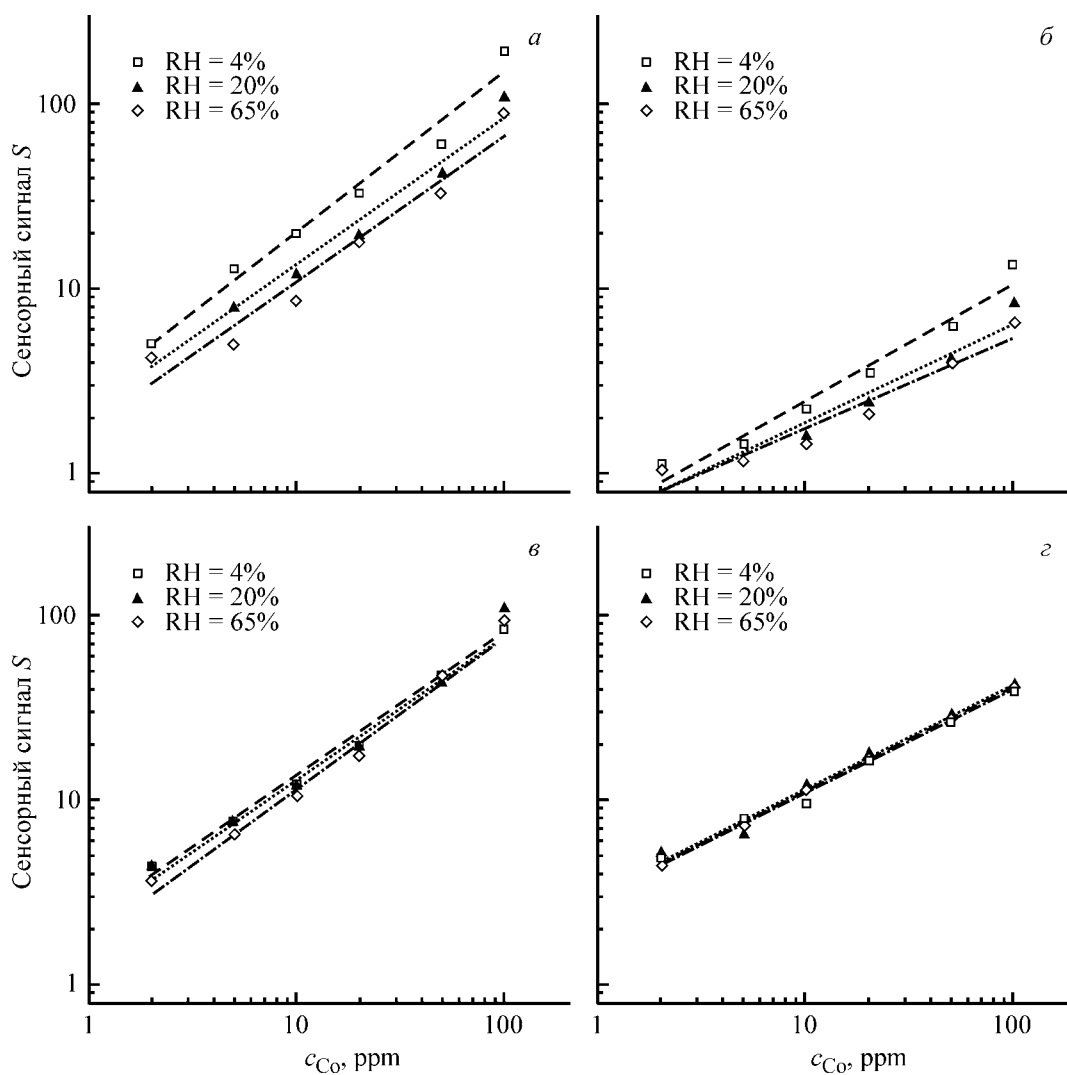


Рис. 5. Зависимости величины сенсорного сигнала ($T = 100^\circ\text{C}$) от концентрации CO в воздухе различной влажности RH для двухслойных структур на основе полупроводниковых оксидов SnO_2 (а), $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ (б), $\text{SnO}_2/\text{PdO}_x$ (в), $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{PdO}_x$ (г) и силикалита-1.

паров воды в порах фильтрующего слоя может быть увеличена при введении в состав цеолита катионов алюминия [14]. Образующиеся группы Al–OH–Si являются кислотными центрами брэнстедовского типа, способными координировать основания — молекулы H₂O.

Снижение негативного воздействия влажности на сенсорные свойства полупроводниковых оксидов и двухслойных структур при температуре измерений $T = 100^\circ\text{C}$ обусловлено десорбцией физически сорбированной воды с поверхности SnO₂, которая происходит в температурном интервале 60–120°C [17, 18]. Таким образом, освобождаются активные центры, необходимые для взаимодействия с CO.

На рис. 5 для структур, содержащих слои полупроводникового оксида и силикалита-1, представлены зависимости величины сенсорного сигнала ($T = 100^\circ\text{C}$) от концентрации CO в воздухе различной влажности, которые линеаризуются в двойных логарифмических координатах. Это отвечает степенной зависимости проводимости полупроводниковых оксидов от парциального давления детектируемого газа [19]. Можно заключить, что в широком диапазоне относительной влажности воздуха $RH = 4\text{--}65\%$ двухслойная структура, содержащая наноккомпозит SnO₂(Sb)/PdO_x, характеризуется стабильным высоким сенсорным сигналом, не зависящим от влажности воздуха (рис. 5, *з*), в сочетании с умеренной величиной сопротивления на воздухе (табл. 1). Таким образом, полученный материал является исключительно перспективным для использования в портативных газоанализаторах для детектирования монооксида углерода в реальных условиях.

Выводы

На основании полученных результатов можно заключить, что двухслойные структуры на основе полупроводниковых оксидов металлов, обладающих сенсорной чувствительностью по отношению к различным газам, и цеолитов, выполняющих роль пассивных фильтров, являются перспективным типом материала для создания газовых сенсоров резистивного типа, работающих в условиях высокой влажности воздуха. В широком диапазоне $RH = 4\text{--}65\%$ двухслойная структура, содержащая наноккомпозит SnO₂(Sb)/PdO_x и силикалит-1, характеризуется стабильным

высоким сенсорным сигналом, не зависящим от влажности воздуха при температуре измерений 100°C. Для эффективной адсорбции паров воды при $T = 25^\circ\text{C}$ в условиях высокой влажности воздуха необходимо введение в состав цеолита катионов алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии №14.613.21.0075, RFMEFI61317X0075). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Список литературы

- [1] *Марикуца А. В., Воробьева Н. А., Румянцева М. Н., Гасков А. М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 10. С. 1728–1764 [*Marikutsa A. V., Vorobyeva N. A., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 86. P. 1728–1764).
- [2] *Gurlo A., Bârsan N., Weimar U.* // Metal oxides. Chemistry and Applications / Ed. J. L. G. Fierro. Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. P. 683–738.
- [3] *Xu X., Wang J., Long Y.* // Sensors. 2006. V. 6. N 12. P. 1751–1764.
- [4] *Davis M. E.* // Nature. 2002. V. 417. N 6891. P. 813–821.
- [5] *Pina M. P., Mallada R., Arruebo M., Urbiztondo M., Navascués N., de la Iglesia O., Santamaria J.* // Microp. Mesopor. Mater. 2011. V. 144. N 1–3. P. 19–27.
- [6] *Batzill M., Diebold U.* // Prog. Surf. Sci. 2005. V. 79. N 2–4. P. 47–154.
- [7] *Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Yashina L. V., Gaskov A. M.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. N 10. P. 2389–2399.
- [8] *Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Konstantinova E. A., Shatalova T. B., Gaskov A. M.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 37. P. 21541–21549.
- [9] *Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Konstantinova E. A., Grishina D. A., Deygen D. M.* // Thin Solid Films. 2011. V. 520. N 3. P. 904–908.
- [10] *Koziej D., Hubner M., Bârsan N., Weimar U., Sikora M., Grunvaldt J. D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. N 36. P. 8620–8625.
- [11] *Zhang J., Gao L.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 87. N 1. P. 10–13.

- [12] *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства материалов. Справ. Киев: Наук. думка. 1981. 339 с.
- [13] *Bârsan N., Weimar U.* // *J. Electroceram.* 2001. V. 7. N 3. P. 143–167.
- [14] *Lobo R. F.* // *Ordered Porous Solids. Recent Advances and Prospects* / Eds. V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. Amsterdam: Elsevier, 2009. P. 239–261.
- [15] *Dib E., Grand J., Mintova S., Fernandez C.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. N 22. P. 7577–7579.
- [16] *Chezeau J. M., Delmotte L., Guth J. L.* // *Zeolites.* 1991. V. 11. N 6. P. 598–606.
- [17] *Matsuura Y., Takahata K., Ihokura K.* // *Sens. Actuators.* 1988. V. 14. N 3. P. 223–232.
- [18] *Egashira M., Nakashima M., Kawasumi S., Seyama T.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. N 26. P. 4125–4130.
- [19] *Yamazoe N., Shimano K.* // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 128. N 2. P. 566–573.
-