

УДК 543.272.2

Г. Арінархова, асп., anyu\_korulik@mail.ru,  
І. Матушко, канд. хім. наук,  
Л. Олексенко, д-р хім. наук,  
Н. Максимович, канд. хім. наук,  
В. Ручко, пров. інж.,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ЧУТЛИВІСТЬ ДО $H_2$ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ $SnO_2-Sb_2O_5$ З ДОБАВКАМИ ЦЕРІЮ

*Досліджено газочутливі властивості напівпровідникових сенсорів на основі  $SnO_2-Sb_2O_5$  з різним вмістом  $CeO_2$ . Встановлено екстремальний характер залежності чутливості сенсора від потужності його нагрівача. Максимум чутливості сенсорів відповідає потужності в діапазоні 0,35-0,4 Вт. Сенсори з найвищою чутливістю ( $\gamma=6,5$ ) виготовлено просочуванням нанорозмірного  $SnO_2-Sb_2O_5$  розчином  $CeCl_3$  з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М.*

**Ключові слова:** сенсор, наноматеріал, діоксид олова, церій, водень.

**Вступ.** Для детектування легкозаймистих газів широко застосовуються напівпровідникові газові сенсори на основі  $SnO_2$  завдяки їх простому дизайну і відносно низькій ціні [1, 2]. Механізм дії таких сенсорів полягає у взаємодії газувідновника з адсорбованим на поверхні напівпровідникового оксидного матеріалу-носія кисню, що змінює електропровідність сенсора. Проте, ефективне підвищення чутливості сенсора до газів залишається предметом багатьох досліджень. Використання добавок різної хімічної природи до сенсорного матеріалу змінює газочутливі властивості сенсорів за рахунок появи домішкових рівнів, поверхневих дефектів тощо. Зокрема, підвищенню провідності  $SnO_2$  сприяє наявність стибію [3], а введення в газочутливий шар каталітично активних добавок збільшує швидкість перебігу реакцій на його поверхні [4–6].

Відомо, що  $CeO_2$  широко використовується в якості каталізатора, зокрема для селективного окиснення газів [7], перш за все, за рахунок його здатності легко віддавати і поглинати кисень при переході між окисненою і відновленою формами церію ( $Ce^{4+}$  і  $Ce^{3+}$ ). В структурі  $CeO_2$  поряд з  $Ce^{4+}$  є певна кількість катіонів  $Ce^{3+}$ , що приводить до появи аніонних вакансій ( $CeO_{2-x}$ ), які визначають нестехіометричність діоксиду церію. Встановлено, що при переході в нанокристалічний стан параметр елементарної комірки  $CeO_2$ , на відміну від ряду інших речовин, збільшується. Водночас змінюється і киснева нестехіометрія оксиду церію (IV) внаслідок зростання частки поверхневих атомів [8]. У зв'язку із специфічними властивостями, такими як велика киснева ємність та висока рухливість кисню на поверхні оксиду церію,  $CeO_2$  є перспективним каталізатором для підвищення чутливості газових сенсорів [9, 10].

**Метою роботи** було вивчення впливу добавок церію до нанорозмірних матеріалів на основі  $SnO_2-Sb_2O_5$  на чутливість до  $H_2$  напівпровідникових сенсорів, створених на їх основі.

**Методи та об'єкти дослідження.** Нанорозмірний  $SnO_2/Sb_2O_5$  отримували золь-гель методом з використанням етиленгліколю. Це обумовлене тим, що етиленгліколь забезпечує високу стабільність утворених гелів (відсутність седиментації навіть при великих концентраціях протионів), а також виконує структурно-формулюючу функцію, координуючи два атоми олова. Етиленгліколь виступає у ролі прошарку, що запобігає агрегації частинок при прожарюванні до високих температур [11]. Для отримання нанорозмірного матеріалу  $SnO_2/Sb_2O_5$  певні кількості пентагідрату тетрахлориду олова (IV)  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  та хлориду стибію (III)  $SbCl_3$  розчиняли в етиленгліколі ( $HO-CH_2-CH_2-OH$ ) при  $80^\circ C$ . Отриманий розчин переносили в керамічну чашку і випаровували його при  $120^\circ C$  на піщаній бані протягом 1 год

30 хв до утворення темно-бурого в'язкого гелю. Надалі гель сушили на повітрі протягом 24 годин при температурі  $150^\circ C$ . Отриманий ксерогель спікали у високотемпературній печі "GERO" (Німеччина) за заданою температурною програмою при обмеженому доступі повітря.

З отриманих наноматеріалів на основі  $SnO_2-Sb_2O_5$  виготовляли адсорбційно-напівпровідникові сенсори за товстоплівковою технологією. З синтезованого матеріалу і 3 %-го водного розчину карбоксиметилцелюлози готували пасту, яку наносили на сенсорні плати. Сенсорна плата являла собою керамічну пластину розміром  $2,0 \times 2,0 \times 0,3$  мм, на якій знаходились з одного боку два вимірювальні контакти, а з іншої – нагрівач у вигляді меандру. Після нанесення пасти сенсорні плати висушували протягом 1 години на повітрі та 1 години в сушильній шафі при  $90^\circ C$ . Введення до матеріалу добавок церію проводили методом просочування його солянокислими ( $0,02$  н HCl) розчинами  $CeCl_3$  певної концентрації. Після цього сенсори сушили 30 хв на повітрі, 30 хв при  $90^\circ C$  та потім охолоджували на повітрі. Після цього сенсори спікали у високотемпературній печі у режимі термопрограмованого режиму до  $620^\circ C$ .

Електричні контакти виготовлених сенсорів розпаювали в цоколі і для визначення характеристик сенсорів їх підключали до вимірювального стенду [12]. Мірою чутливості (Y) було обрано відношення величини електричного опору сенсора у повітрі ( $R_0$ ) до величини електричного опору сенсора у присутності 40 ppm водню у повітрі ( $R_{H_2}$ ):  $Y=R_0/R_{H_2}$ . Мірою температури сенсора була величина потужності, що споживає нагрівач сенсора (N).

Дериватографічне дослідження зразків проводили на дериватографі Q-1500D системи Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А. (MOM, Угорщина).

Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрометрі Perkin-Elmer BX (США). Для вимірювання ІЧ-спектрів зразки готували, змішуючи матеріал з порошком KBr, після чого їх пресували у вигляді таблеток під тиском  $P=150$  Н/м<sup>2</sup>.

Вивчення фазового складу зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Advance (Bruker, Німеччина) з випромінюванням  $CuK_{\alpha}$ . Аналіз рентгенограм матеріалу  $SnO_2-Sb_2O_5$  проводили за положенням дифракційних піків та значеннями міжплосчинних відстаней, які розраховували за рівнянням Вульфа-Брега.

Вивчення морфології зразків досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі "SELMI ПЗМ-125K" (BAT "SELMI", Україна) при прискорюючій напрузі 100 кВ.

**Результати та їх обговорення.** Методом РФА встановлено, що на рентгенограмі матеріалів

$\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  присутні лише рефлекси, що відповідають тетрагональній модифікації діоксиду олова  $\text{SnO}_2$  – каситериту ( $a=0,4738$  нм,  $c=0,3188$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ). Очевидно, що фаза оксиду стибію не була виявлена через дуже малий вміст останнього ( $w(\text{Sb}_2\text{O}_5)=0,39$  мас. %) в матеріалі, що є нижчим, ніж межа чутливості методу рентгенофазового аналізу (3–5 мас. %).

Дослідженням морфології отриманого оксидного матеріалу методом TEM показано, що розмір нано-

часточок  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  змінюється від 5 до 23 нм, а їх середній розмір складає 12 нм. Морфологія отриманих зразків  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  практично не змінюється при введенні різних кількостей церію, що пояснюється малим вмістом введених добавок, які суттєво не впливають на загальну морфологію матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Розподілення за розмірами часточок отриманих наноматеріалів знаходиться в діапазоні від 7 до 25 нм із середнім розміром 14 нм (рис. 1, а, б).

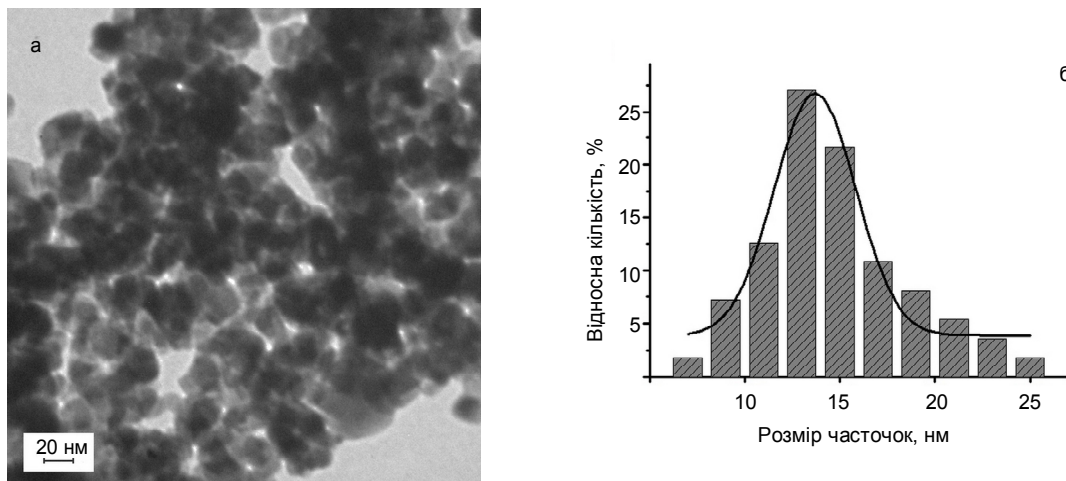


Рис. 1. TEM мікрофотографія  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  (а) та гістограма розподілу часточок за розмірами (б).

Дослідженнями зразків методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що дві найбільш інтенсивні смуги поглинання при  $537\text{ см}^{-1}$  та  $671\text{ см}^{-1}$  відповідають коливанням зв'язків олова з киснем у складі термінального фрагменту Sn-O та місткового фрагменту O-Sn-O [11]. Широка смуга поглинання з максимумом при  $3423\text{ см}^{-1}$  відповідає спільному внеску валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  поверхневих гідроксильних груп та адсорбованої на поверхні води.

З метою оптимізації температурного режиму спікання церійвмісних сенсорів було проведене дериватографічне дослідження розкладу кристалогідрату хлориду церію. Методом ДТА-ДТГ встановлено, що при нагріванні  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  відбувається ступінчасте видалення кристалізаційної води, що супроводжується послідовним утворенням гідрохлоридів церію, оксихлориду церію і оксиду церію  $\text{CeO}_2$  (таблиця 1). Слід зазначити, що нагрівання матеріалу в інтервалі температур  $620\text{--}700^\circ\text{C}$  практично не супроводжується втра-

тою маси. Схеми перетворень, температурні інтервали, при яких вони відбуваються, та втрати маси, що пов'язані з ними, наведено в таблиці 1.

У випадку формування матеріалів  $\text{SnO}_2$ , допованих церієм, для запобігання можливості укрупнення наночастинок сенсорного матеріалу при його високотемпературній обробці, розклад  $\text{CeCl}_3$  на поверхні  $\text{SnO}_2$  обмежували температурою  $620^\circ\text{C}$ .

Дослідження чутливості сенсорів на основі нанорозмірного  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  показало (рис. 2), що добавки церію збільшують чутливість сенсорів до  $40\text{ ppm H}_2$  практично при всіх їх робочих температурах. Залежність чутливості сенсорів до водню при збільшенні потужності нагрівача сенсора проходить через максимум для всіх концентрацій розчину хлориду церію, а для сенсорів без добавки церію величина їх чутливості практично не змінюється при збільшенні температури.

Таблиця 1. Дані ТГ та ДТГ аналізу зразка  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Схема перетворення	Температурний інтервал, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta m$ , мг/ %	Процеси, що відбуваються
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80–140	100	8/10,0	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140–190	170	22/27,5	$-\text{H}_2\text{O}$ , $-\text{HCl}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	190–290	240	27/33,8	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2$	360–450	440	34/42,5	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CeOCl}$	450–570	530	40/50,0	$-\text{HCl}$
$\text{CeOCl} \rightarrow \text{CeO}_2$	570–700	610	42/52,5	окиснення

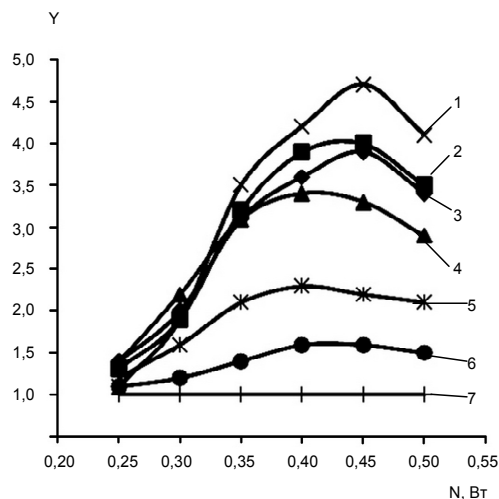


Рис. 2. Залежність чутливості до 40 ppm  $H_2$  від потужності нагрівача для сенсорів на основі матеріалів  $CeO_2/SnO_2-Sb_2O_5$ , отриманих з розчинів  $CeCl_3$  різної концентрації: 1 –  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М; 2 –  $0,6 \cdot 10^{-2}$  М; 3 –  $0,4 \cdot 10^{-2}$  М; 4 –  $0,8 \cdot 10^{-2}$  М; 5 –  $1,4 \cdot 10^{-2}$  М; 6 –  $2,0 \cdot 10^{-2}$  М; 7 – без просочування)

Для пояснення отриманих результатів необхідно врахувати, що чутливість напівпровідникових сенсорів на основі оксидів металів визначається каталітичними процесами окиснення, що перебігають на поверхні газочутливого шару сенсора за участю газу, що аналізується [13]. Відомо, що для виявлення активності нанесеного каталізатора (в нашому випадку це наноматеріал  $CeO_2/SnO_2-Sb_2O_5$ ), надзвичайно важливою є наявність границі між частинками нанесеного оксиду і матеріалу-носія [14]. Така межа є місцем зосередження активних центрів, на яких відбувається хемосорбція кисню повітря, наявність якого сприяє перебігу каталітичної реакції [15]. У той же час, на такій границі здійснюється безпосередній контакт частинок каталізатора і напівпровідникового матеріалу, в результаті чого електронні переходи, що виникають в ході каталітичної реакції, впливають на електричну провідність цього матеріалу. Збільшення кількості хемосорбованого кисню на границях між зернами нанесеного компонента і носія за законом діючих мас буде збільшувати швидкість реакції окиснення аналізованого газу. При цьому буде зменшуватися стаціонарна кількість кисню на поверхні та відбуватиметься вивільнення електронів, раніше локалізованих на ньому, і повернення їх в зону провідності носія-напівпровідника. Чим більшу кількість кисню буде "знято" з поверхні напівпровідникового матеріалу, тим менша кількість кисню залишиться на поверхні в стані динамічної рівноваги протікаючої на поверхні каталітичної реакції окиснення аналізованого газу, тим більшою буде чутливість сенсора.

А. Аринархова, асп., [anya\\_korulik@mail.ru](mailto:anya_korulik@mail.ru),  
 И. Матушко, канд. хим. наук,  
 Л. Олексенко, д-р хим. наук,  
 Н. Максимович, канд. хим. наук,  
 В. Ручко, вед. инж.,  
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К $H_2$ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ $SnO_2-Sb_2O_5$ С ДОБАВКАМИ ЦЕРИЯ

Исследованы газочувствительные свойства полупроводниковых сенсоров на основе  $SnO_2-Sb_2O_5$  с разным содержанием  $CeO_2$ . Установлен экстремальный характер зависимости чувствительности сенсора от мощности его нагревателя. Максимум чувствительности сенсоров отвечает мощности в диапазоне 0,35–0,4 Вт. Сенсоры с наивысшей чувствительностью ( $\gamma=6,5$ ) изготовлены пропиткой наноразмерного  $SnO_2-Sb_2O_5$  раствором  $CeCl_3$  с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М.

Ключевые слова: сенсор, наноматериал, диоксид олова, церий, водород.

Тому екстремальна залежність чутливості від температури сенсора може бути обумовлена двома причинами. Перша – це зміна кількості хемосорбованого з повітря кисню на поверхні газочутливого шару сенсора із збільшенням температури останнього. Відомо, що при збільшенні температури кількість такого кисню спочатку зростає, а потім, при досягненні температури десорбції кисню з поверхні – зменшується, і це може обумовлювати проходження швидкості реакції окиснення водню, а отже і чутливості сенсорів через максимум від температури [15]. Другою можливою причиною екстремального характеру залежності  $Y = f(N)$  може бути каталітична активність  $CeO_2$ , яка може збільшуватись із зростанням температури. В цьому випадку велика швидкість окиснення водню на  $CeO_2$  може перешкоджати потраплянню водню до границь оксиду церію і діоксиду олова, внаслідок чого чутливість сенсорів буде зменшуватися.

**Висновки.** Дослідження сенсорів на основі нанорозмірного матеріалу  $SnO_2-Sb_2O_5$  показало, що введення добавок церію приводить до значного збільшення чутливості сенсорів до 40 ppm водню. Екстремальний характер залежності чутливості сенсорів від температури пояснено з точки зору перебігу гетерогенно-каталітичної реакції окиснення водню на газочутливій поверхні сенсора. Отримані результати свідчать про перспективність використання  $CeO_2$  при створенні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів горючих та токсичних газів.

### Список використаних джерел

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. *Sens. Actu. B-Chem.*, 2007, 121, 18–35.
2. Watson J., Itohura K., Coles G. S. V. *Meas. Sci. Technol.*, 1993, 4 (7), 711–719.
3. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. *Thin Solid Films*, 1997, 307, 221.
4. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. *Sens. Actu. B-Chem.*, 1993, 4, 283–289.
5. Cheong H., Choi J., Kim H.P., Kim J.M., Kim J., Churn G.S. *Sens. Actu. B-Chem.*, 1992, 9, 227–231.
6. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R. *Sens. Actu. B-Chem.*, 2000, 70, 87–100.
7. Patsalas P., Logothetidis S., Sygellou L., Kennou S. *Phys. Rev. B*, 2003, 68, 035104.
8. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. *CrytEngComm.*, 2010, 12, 3531–3533.
9. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., Dolcetti G. *J. Alloy. Compd.*, 2001, 323–324, 584–591.
10. Ganduglia-Pirovano M.V., Hofmann A., Sauer J. *Surf. Sci. Rep.*, 2007, 62 (6), 219–270.
11. Zhang G., Liu M. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 3213–3219.
12. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89 (12), 2259–2262.
13. Yamazoe N., Miura N. *Chem. sensor technol.*, 1992, 4, 19–42.
14. Jaramillo F.Th., Jorgensen K.P., Bonde J., Nielsen J.H., Horch S., Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317, 100.
15. Zhang X.H., Li G.J., Kawi S. *Sens. Actu. B-Chem.*, 1999, 60, 64–70.

Надійшла до редколегії 17.01.17

H. Arinarkhova, PhD-Student, anya\_korulik@mail.ru,  
I. Matushko, PhD,  
L. Oleksenko, Dr. Sci.,  
N. Maksymovych, PhD,  
V. Ruchko, lead engineer,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SENSITIVITY TO H<sub>2</sub> OF SENSORS BASED ON SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NANOMATERIALS WITH CERIUM ADDITIVES

*Nanosized sensor materials based on SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were obtained by a sol-gel method using ethylene glycol and sensors on the base of these materials were created. Cerium additives of different concentrations were introduced to the gas sensitive layers of the sensors to increase their sensitivities. Physico-chemical properties of the obtained nanomaterials were studied. Only reflexes which corresponds to tetragonal modification of SnO<sub>2</sub> (cassiterite) were fixed by XRD method. It was established by TEM method that sizes of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles varied from 5 to 23 nm, and their average size was 12 nm. It was found that the most intense absorption bands at 537 cm<sup>-1</sup> and 671 cm<sup>-1</sup> in IR-spectrum correspond to vibrations of bonds between tin and oxygen in terminal Sn-O and bridging O-Sn-O fragment.*

*DTA–DTG analysis of crystalline cerium chloride was carried out to optimize temperature regime of Ce-containing sensors sintering. It was found by DTA–DTG that crystallized water was removed stepwise that was accompanied by sequential formation of cerium hydrochlorides, oxychloride and cerium oxide CeO<sub>2</sub> during a process of CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O heating.*

*Gas sensitive properties of semiconductor sensors based on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanomaterial with different CeO<sub>2</sub> contents were investigated. Study of sensors based on nanosized SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed that the introduction of cerium additives leads to a significant increase in sensors sensitivity to 40 ppm hydrogen. Extremal dependence of the sensor sensitivity on the heater power consumption was established. Maximum of sensitivity corresponds to the sensor heater power consumption in the range of 0.35–0.4 W. The most sensitive sensors ( $\gamma=6.5$ ) were prepared by impregnation of the nanosized SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> material with solution of CeCl<sub>3</sub> with a concentration  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M. Extremal dependence of the sensors sensitivity on temperature was explained in terms of proceeding of heterogeneous catalytic H<sub>2</sub> oxidation on the sensor gas-sensitive surface.*

*Key words: sensor, nanomaterial, tin dioxide, cerium, hydrogen.*