

УДК 541.128.183

Е.А. ОВОДОК, М.И. ИВАНОВСКАЯ, Д.А. КОТИКОВ

ВЛИЯНИЕ Au(III) НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ

The possibility to develop In_2O_3 -based chemical sensors with a high sensitivity to CO has been studied. An introduction of HAuCl_4 into indium hydroxide sol was shown to result in an increase of the sensor response to CO and shift of its maximum towards temperatures lower than the temperatures optimal for CH_4 detection.

Проблема регистрации низких концентраций угарного газа является весьма актуальной в быту и на производстве. В связи с высокой токсичностью этого газа необходим постоянный контроль его появления в помещениях, где существуют условия неполного сгорания углеродсодержащих органических веществ. Для обнаружения CO могут применяться химические сенсоры на основе полупроводниковых оксидов, однако большинство из них не обладает достаточной пороговой чувствительностью и селективностью к этому газу. В большинстве случаев монооксид углерода – сопутствующий продукт при неполном сгорании углеводородов. Поэтому важнейшей задачей при разработке сенсоров для обнаружения CO в воздушной среде является повышение пороговой чувствительности и селективности на фоне присутствия других газов, прежде всего метана.

Эффективным способом повышения чувствительности к газам с восстановительными свойствами является введение в состав газочувствительного слоя катализаторов окисления, среди которых наиболее активные – благородные металлы, в частности палладий и платина. Однако установлено: присутствие палладия в диоксиде олова повышает чувствительность к метану, водороду, но не к CO, что объясняется особенностями адсорбционных процессов на поверхности газочувствительного слоя. При введении платины наблюдается увеличение чувствительности как к CH_4 , так и к CO. Поэтому для повышения чувствительности и селективности к CO необходимо использовать катализаторы со специфическими адсорбционно-каталитическими свойствами. К такому типу катализаторов можно отнести рутений и золото. Ранее исследованы термохимические сенсоры с каталитическим слоем $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Было показано, что такие сенсоры имеют максимальное значение выходного сигнала на CO при более низкой температуре (300 °C), чем на CH_4 (560÷600 °C). Однако величина пороговой чувствительности (500 ppm CO) термокаталитических сенсоров недостаточна для контроля низких (50÷100 ppm), но опасных для жизни людей концентраций CO.

Имеются данные об активности золота в низкотемпературном окислении CO [2]. Можно ожидать, что рутений и золото, введенные в полупроводниковый оксид с требуемой для сенсоров электропроводностью, за счет специфической адсорбции молекул CO при невысокой температуре (120÷220 °C) могут привести к эффективному детектированию этого газа. В то же время известно, что ни золото, ни рутений не являются катализаторами окисления метана в области невысоких температур.

Следует заметить, что современное состояние исследований в области полупроводниковых сенсоров не позволяет заранее, без проведения экспериментального исследования, предсказать химический состав газочувствительного слоя, который обеспечит эффективное детектирование CO при отсутствии отклика на другие газы с восстановительными свойствами (метан, водород).

Цель работы – изучение возможности получения химических сенсоров на основе оксида индия с высокой чувствительностью к CO за счет введения в газочувствительный слой Au(III).

Поскольку не содержащий активных добавок диоксид олова обладает низкой чувствительностью к СО, то целесообразно для разработки сенсоров использовать более чувствительный к углероду материал, которым является оксид индия. In_2O_3 предпочтителен и по той причине, что обладает более высокой электропроводностью на воздухе по сравнению с диоксидом олова, а введение указанных добавок может вызывать снижение электропроводности полупроводникового слоя.

Материал и методика

Исследование проводили на керамических сенсорах, особенности конструкции и методика изготовления которых описаны в [3]. Чувствительный элемент сенсоров представляет собой платиновую спираль с закрепленным на ней цилиндрическим слоем полупроводниковой керамики на основе оксида индия. Этот слой формировали путем нанесения на спираль золя гидроксида индия и нагревания сначала пропусканием электрического тока через спираль (для высушивания золя и образования ксерогеля), а затем в печи при $800\text{ }^\circ\text{C}$ для образования слоя керамики In_2O_3 . В одном из вариантов ионы Au(III) вводили в золь гидроксида индия в виде HAuCl_4 в количестве 0,5 мас. % металла относительно In_2O_3 (образец **Au – In_2O_3**). Другой вариант газочувствительных слоев **Au/ In_2O_3** готовили нанесением раствора HAuCl_4 на сформированный керамический слой In_2O_3 с последующим нагреванием для разложения соли и закрепления активирующей добавки на поверхности In_2O_3 . Первый вариант является более технологичным, так как гарантирует равномерное введение в слой расчетного количества катализатора и исключает дополнительные стадии нанесения растворов и нагрева газочувствительного элемента. Нами были опробованы два варианта введения золота, так как, по данным литературы, его каталитические свойства в окислении СО существенно зависят от способа изготовления.

Платиновая спираль в исследованных нами сенсорах выполняет одновременно функцию нагревателя и измерительного электрода, что упрощает конструкцию сенсора и снижает энергопотребление по сравнению с двухэлектродными сенсорами керамического типа. Из проволоки диаметром 20 мкм была изготовлена спираль с диаметром витков 300 мкм, число которых равнялось 18. Нагревание чувствительного элемента до разной рабочей температуры осуществляли подачей на сенсор стабилизированного электрического тока. Выходной сигнал сенсоров определяли как разность напряжения ΔU на сенсорах в воздухе (U_0) и газовой среде (U_r), обусловленную изменением сопротивления полупроводникового слоя при протекании адсорбционно-каталитических процессов на его поверхности. Потребляемую мощность (P) определяли как $P=I \cdot U_0$. Для измерения газочувствительных характеристик сенсоров использовали стандартные газозвушные смеси с различной концентрацией газов (СО, CH_4) и относительной влажностью 30 %. Для уменьшения концентрации газов стандартные газовые смеси разбавляли воздухом с помощью генератора 623 ГР-03М.

Результаты и их обсуждение

При изготовлении чувствительного слоя пропиткой оксида индия раствором HAuCl_4 с последующей термообработкой наблюдается некоторое увеличение чувствительности сенсоров **Au/ In_2O_3** как к СО, так и к CH_4 и смещение ее максимума в область меньших значений потребляемой энергии, что равнозначно снижению температуры. На рис. 1 приведена зависимость относительной величины выходных сигналов $\Delta U/U_0$ сенсоров In_2O_3 и **Au/ In_2O_3** от потребляемой мощности при детектировании одинаковых концентраций СО и CH_4 (2000 ppm).

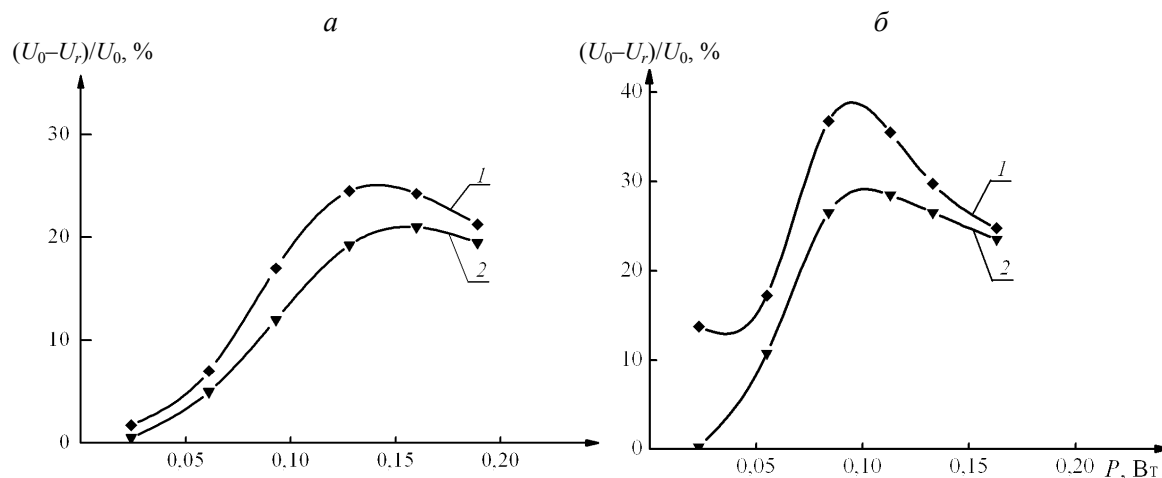


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала сенсоров In_2O_3 (а) и **Au/ In_2O_3** (б) от потребляемой мощности при определении СО (1) и CH_4 (2)

Согласно представленным данным, для сенсоров $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ характерна практически одинаковая температурная область оптимального детектирования CO и CH_4 , соответствующая потребляемой мощности $P = 0,08 \div 0,1$ Вт. Зависимость выходного сигнала от концентрации анализируемых газов приведена на рис. 2, из которой следует, что выходной сигнал сенсоров на CO выше, чем на CH_4 , на всем измеренном интервале концентраций.

При введении HAuCl_4 в золь гидроксооксида индия наблюдается более значительное изменение свойств сенсоров на CO , чем при нанесении Au(III) на слой оксида индия методом пропитки. По чувствительности к метану сенсоры $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ мало отличаются от сенсоров In_2O_3 (рис. 3 а). При небольшой потребляемой мощности ($0,05 \div 0,09$ Вт) их выходной сигнал на метан невелик, а его максимум достигается при $P = 0,14$ Вт. При детектировании CO наблюдается как увеличение выходного сигнала, так и значительное смещение максимума чувствительности в сторону меньших значений потребляемой мощности ($P = 0,06$ Вт), при которой, как уже отмечалось, практически отсутствует чувствительность к метану. Минимальная концентрация CO , определяемая сенсорами $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$, составляет 10 ppm (рис. 3 б). В наиболее важной для анализа области концентраций $60 \div 20000$ ppm выходной сигнал сенсоров линейно зависит от логарифма концентрации CO . Названные свойства важны для практического использования сенсоров $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ в портативных устройствах для обнаружения CO .

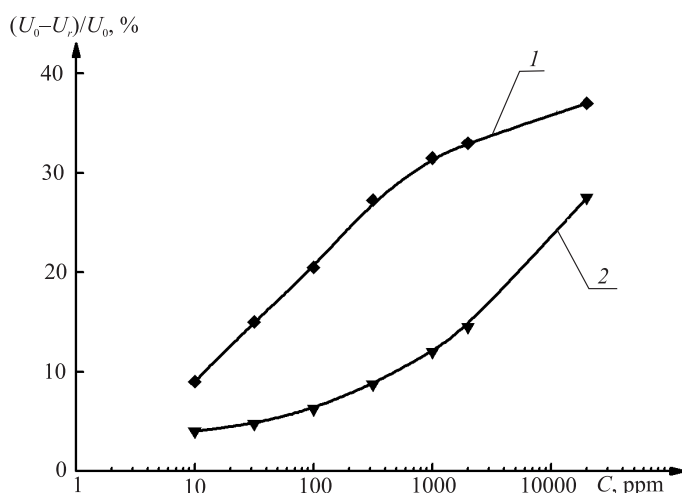


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала сенсора $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ от концентрации CO (1), CH_4 (2)

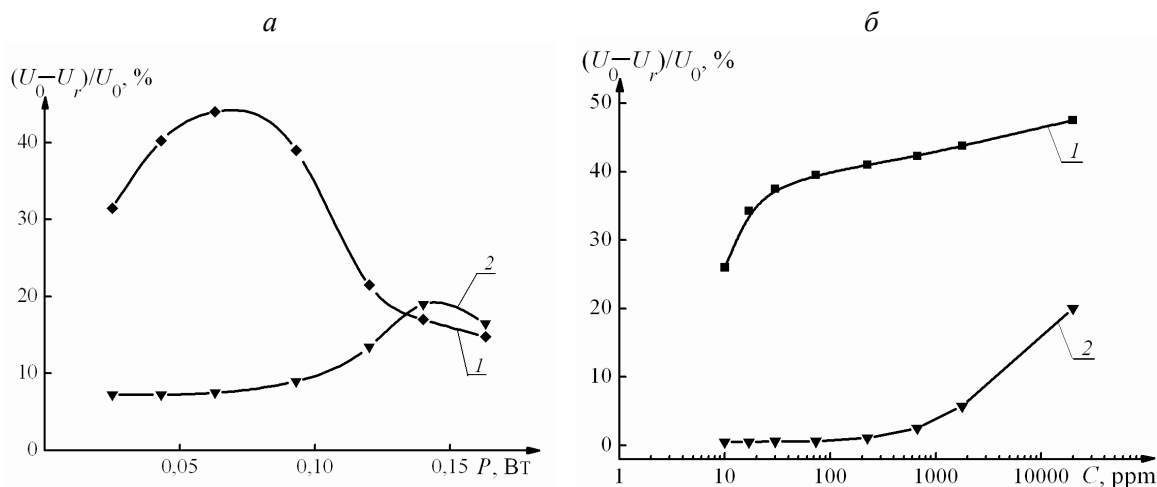


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала сенсоров $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ от потребляемой мощности (а) и от концентрации (б) при определении: 1 – CO ; 2 – CH_4

В случае сенсоров $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ наблюдается падение динамических параметров по сравнению с In_2O_3 -сенсорами, что является ожидаемым следствием снижения температуры детектирования и обусловлено скоростью адсорбционно-каталитических процессов, протекающих на поверхности газочувствительного слоя в этой температурной области. Время установления равновесного значения выходного сигнала при определении CO в диапазоне концентраций $500 \div 20000$ ppm составляет $30 \div 40$ с для сенсоров $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ и 5 с для сенсоров In_2O_3 . Указанное время является приемлемым для использования сенсоров в газоанализаторах, так как оно меньше, чем в большинстве коммерческих сенсоров [4]. Низкое энергопотребление (60 мВт) делает сенсоры описанной конструкции весьма перспективными для применения в портативных приборах различного назначения.

Из представленных данных следует, что золото в газочувствительном слое оксида индия увеличивает выходной сигнал и пороговую чувствительность сенсоров к CO и снижает температуру его де-

тектирования. Однако степень этого влияния зависит от условий введения золота в газочувствительный слой In_2O_3 и может быть следствием разного состояния золота в образцах $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$.

Из литературы известно, что золото является эффективным катализатором низкотемпературного окисления CO [2]. Данный процесс при низкой температуре протекает по ассоциативному механизму, который включает взаимодействие между адсорбированными частицами CO и O_2 и перераспределение связей в промежуточных комплексах, вызывающих изменение концентрации и подвижности носителей заряда в поверхностном оксидном слое. Для низкотемпературного переноса заряда в оксидной системе необходимо присутствие ионов металлов в определенном состоянии – валентности, координационном окружении. Как правило, центрами адсорбции CO являются координационно ненасыщенные ионы на поверхности высокодисперсных материалов.

В [5] на примере $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 и Au/MgO показано, что активность систем зависит от размеров частиц золота и соотношения в них металлического (Au^0) и окисленного (Au^{III}) состояний. В публикациях сделан вывод, что наиболее активными в каталитическом окислении CO являются частицы золота размером $3,5 \div 5$ нм и с равным содержанием в них окисленной и металлической формы.

Методом ЯГР-спектроскопии установлено [6], что в $\text{Au} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ не только размер частиц золота и соотношение $\text{Au}^0/\text{Au}^{\text{III}}$ оказывают влияние на активность образцов в окислении CO . В образцах, полученных соосаждением гидроксидов $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Au}(\text{III})$, отмечается влияние обоих компонентов на структуру и свойства, что приводит к увеличению дисперсности оксида железа и содержания в нем гидроксильных групп ($\text{Fe}-\text{OH}$), характерных для ферригидрита. На основании ЯГР-спектров ^{57}Fe и ^{197}Au разных образцов $\text{Au} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ сделан вывод о том, что решающее влияние на каталитическую активность в реакции окисления CO оказывают высокая удельная поверхность и количественное содержание в них $\text{Fe}-\text{OH}$, а не количество и соотношение металлической и окисленной фаз золота.

Это позволяет объяснить наблюдаемые различия в газочувствительных свойствах систем $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$. Экспериментально доказана зависимость газочувствительных свойств оксида индия от размеров частиц, наиболее значительная в интервале $d = 5 \div 20$ нм, и содержания гидроксильных групп на поверхности [7]. При нанесении раствора HAuCl_4 на керамический слой In_2O_3 происходит прежде всего изменение свойств его поверхности в результате уменьшения содержания гидроксильных групп при термостимулированном гидролизе адсорбированных комплексов. Уменьшение количества OH -групп на поверхности полупроводникового оксида благоприятным образом сказывается на эффективности детектирования метана, что мы наблюдаем на образцах $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$. На основании данных литературы можно предположить, что на поверхности оксида индия формируются комплексы $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ и $[\text{AuOCl}_3]^{2-}$, длительное термическое разложение которых с постепенным удалением хлорид-ионов приводит к появлению неоднородных по составу частиц золота, включающих как Au^0 , так и Au^{III} , с широким распределением по размерам ($4 \div 12$ нм), что неблагоприятно сказывается на чувствительности $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ к CO . При введении HAuCl_4 в золь $\text{In}(\text{OH})_3$ образуются гидроксокомплексы $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, которые могут формировать смешанные структуры с полиядерными катионами типа $\text{In}_4(\text{OH})_{10}^{2+}$, $\text{In}_5(\text{OH})_{14}^+$ и тем самым оказывать модифицирующее влияние на рост частиц оксида индия при дегидратации. На основании имеющихся данных о взаимном влиянии компонентов в совместно осажденных гидроксидах [8] можно предположить, что при термическом разложении смешанных гидроксооксидов $\text{In}(\text{III})$ и $\text{Au}(\text{III})$ формируются частицы оксида индия и золота меньших размеров, чем при термолизе индивидуальных гидроксидов или солей.

Из приведенных результатов следует, что с использованием золь-гель метода при синтезе оксида индия и введении $\text{Au}(\text{III})$ получены газочувствительные сенсоры с высокой чувствительностью к CO в области концентраций $10 \div 20000$ ppm при невысокой потребляемой мощности (60 мВт), что важно для создания портативных газосигнализаторов токсичного газа.

1. Ivanovskaya M., Romanovskaya V., Branitsky G. et al. // Technical Digest of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors. Rome. 1994. Vol. 2. P. 760.
2. Бухтияров В. И. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 596.
3. Орлик Д., Ивановская М., Гурло А. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 1. С. 69.
4. Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2005. № 2. С. 24.
5. Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T. et al. // Catal. Lett. 1997. Vol. 44. P. 83.
6. Wagner F.E., Galvango S., Milone C. et al. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. Vol. 93. № 18. P. 3403.
7. Gurlo A., Ivanovskaya M., Bârsan N. et al. // Sensors and Actuators B. 1997. Vol. 44. № 1-3. P. 327.
8. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 1. № 1-2. P. 51.

Поступила в редакцию 01.04.09.

Евгений Андреевич Оводок – студент 5-го курса химического факультета.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии.