

SUMMARY. The series of carbon nanotubes with various concentration of chemisorbed oxygen and specific surface at 176–637 m²/g has been synthesized. By means of the temperature-programming desorption with mass-spectrometry control in the samples of oxidated nanotubes has been established such functional groups: carboxylic, carboxylic acid anhydride, lactone, phenolic, etheric, carbonyl and hinone. It is shown that after thermal heating of the samples in inert atmosphere at 800 °C carboxylic, carboxylic acid anhydride and lactone functional groups have been disappeared. The residual number of oxygen was discovered as carbonyl and hinone functional groups in the heated at 1200 °C carbon nanotubes.

1. Daniel S., Rao T.P., Rao K.S. et al. // Sensors and Actuators. -2007. -**122**, № 2. -P. 672–682.
2. Shen J., Huang W., Wu L et al. // Composites Pt A: Appl. Science and Manufacturing. -2007. -**38**, № 5. -P. 1331–1336.
3. Liang Y., Zhang H., Yi B. et al. // Carbon. -2005. -**43**. -P. 3144–3152.
4. Ke G., Guan C.W., Tang C.Y. et al. // Chinese Chem. Lett. -2007. -**18**, № 3. -P. 361–364.
5. Vermisoglou E.C., Georgakilas V., Kouvelos E. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. -2007. -**99**, № 1–2. -P. 98–105.
6. Бричка С.Я., Белякова Л.А., Приходько Г.П., Роиц Н.В. // Изв. Акад. YFY. Сер. Хим. -2006. -№ 10. -С. 1712–1715.
7. Туров В.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Цанко

- М.Д. // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 4. -С. 689–694.
8. Grobert N. // Materials Today. -2007. -**10**, № 1–2. -P. 28–35.
 9. Ahn J.H., Shin H.S., Kim Y.J., Chung H. // J. Alloys and Comp. -2007. -**434–435**. -P. 428–432.
 10. Yang D., Hu J., Wang C. // Carbon. -2006. -**44**, № 15. -P. 3161–3167.
 11. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. // J. Thermal Anal. and Calorimetry. -2006. -**86**, № 1. -P. 109–114.
 12. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**96**, № 2–3. -P. 396–401.
 13. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -**73**. -P. 373–380.
 14. Кислюк М.В., Розанов В.В. // Кинетика и катализ. -1995. -**36**. -С. 89–98.
 15. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I. et al. // Carbon. -2004. -**42**, № 12–13. -P. 2581–2587.
 16. Belin T., Epron F. // Mater. Science and Engineer. B. -2005. -**119**. -P. 105–118.
 17. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. и др. // Журн. физ. химии. -2004. -**78**, № 1. -С. 133–138.
 18. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Кислый Ю.А. // Неорганические материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1455–1458.
 19. Gomes H.T., Samant P.V., Serp Ph. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2004. -**54**. -P. 175–182.
 20. Pawelec B., Parola V.La., Navarro R.M. et al. // Carbon. -2006. -**44**. -P. 84–98.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 07.02.2008

УДК 543.272.2

**И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович,
Н.В. Никитина, В.Б. Ищенко, П.М. Силенко, В.П. Ручко, Г.И. Сколяр**

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МОНООКСИДУ УГЛЕРОДА ПРОМОТИРОВАННЫХ 3d-МЕТАЛЛАМИ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO₂

Изучена чувствительность к СО сенсорных материалов на основе диоксида олова с добавками кобальта, никеля, железа или меди. Показано, что чувствительность проходит через максимум при увеличении концентрации каждой из добавок. По влиянию добавок 3d-металла на чувствительность сенсоры образуют следующий ряд: Co > Fe ≥ Ni > Cu.

Для измерения концентрации горючих и токсичных газов в воздухе широкое распространение получили адсорбционно-полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов [1]. При высоких температурах сенсоры реагируют

на присутствие газа изменением своей проводимости, что связано с протеканием на поверхности полупроводника-оксида гетерогенно-каталитических окислительных реакций с участием анализируемого газа [2, 3].

© И.П. Матушко, В.К. Яцимирский, Н.П. Максимович, Н.В. Никитина, В.Б. Ищенко, П.М. Силенко, В.П. Ручко, Г.И. Сколяр, 2008

Цель настоящей работы — исследование чувствительности к монооксиду углерода сенсорных материалов на основе диоксида олова, легированного сурьмой, с добавками 3*d*-металлов (Co, Cu, Ni, Fe).

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим высушиванием и спеканием осадка на воздухе при 973 К. Осадок тщательно растирали до размеров зерна 40 мкм. Далее образцы пропитывали солянокислыми растворами хлоридов кобальта, железа, никеля или меди разных концентраций ($1.6 \cdot 10^{-2}$ — $10 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Co, $1.6 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Fe, $0.025 \cdot 10^{-2}$ — $0.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Cu и $0.05 \cdot 10^{-2}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Ni) и спекали при 863 К на воздухе. Содержание переходного металла в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину удельной поверхности образцов ($S_{уд}$) устанавливали методом тепловой десорбции аргона. Рентгенофазовый анализ показал наличие только фазы SnO₂.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что $S_{уд}$ исследованных образцов приблизительно одинаковы (20—22 м²/г) и близки к $S_{уд}$ сенсорного материала без добавок (22 м²/г). С ростом концентрации пропиточного раствора (*C*) количество металла (*g*) в образцах увеличивается. Это увеличение имеет тенденцию к насыщению (g_m). Расчет величины g_m показал, что она отвечает нескольким процентам заполнения поверхности SnO₂.

Конструктивно сенсор представлял собой плоскую керамическую плату с платиновым нагревателем и измерительными электродами, между которыми находился газочувствительный слой [4] на основе пасты из мелкодисперсного порошка сенсорного материала. Пасту наносили на платы с последующим спеканием при 863 К в атмосфере воздуха.

В качестве меры чувствительности сенсоров в работе использован “отклик сенсорного покрытия” (R_O/R_{CO}) — отношение электрического сопротивления сенсора на воздухе (R_O) к его сопротивлению в смеси воздуха с монооксидом углерода (R_{CO}) при постоянной концентрации CO в воздухе (1000 ± 50 ppm). Данная характеристика (R_O/R_{CO}) является распространенной [1, 2, 5, 6] для сравнения чувствительности адсорбционно-полупроводниковых сенсоров. Ею можно пользоваться при условии, что между отношением сопротивлений и концентрацией определяемого газа существует линейная зависимость, что и выполняется в наших условиях. Для исследования отклика сенсоров применяли специально приготовленные в баллонах под давлением и аттестованные в Ук-

Т а б л и ц а 1

Содержание металла в исследованных образцах (*g*, % мас.) в зависимости от концентрации пропиточного раствора ($C \cdot 10^2$, моль/л) и величина удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) образцов

Добавка	Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$C \cdot 10^2$, моль/л	<i>g</i>	g_m
				% мас.	
Без добавок Кобальт	1	22.0	0	0	0
	2	20.8	1.6	0.086	0.300
	3	21.7	3.2	0.111	
	4	24.8	6.0	0.153	
	5	22.4	10.0	0.225	
Никель	6	22.2	0.05	0.004	0.120
	7	21.7	0.2	0.014	
	8	21.4	0.8	0.044	
	9	24.8	1.5	0.065	
Железо	10	20.3	1.6	0.176	0.600
	11	20.2	3.2	0.261	
	12	20.8	4.0	0.313	
	13	21.1	6.0	0.366	
Медь	14	21.2	0.025	0.018	0.093
	15	20.4	0.10	0.034	
	16	21.1	0.15	0.039	
	17	20.1	0.40	0.083	

раинском национальном центре стандартизации, метрологии и сертификации газосмесей.

Изменение R_O/R_{CO} в зависимости от содержания добавки в сенсорном материале 3*d*-металла изучали на электрическом испытательном стенде при значениях мощности нагревателя сенсора 0.3—0.45 Вт и постоянном содержании CO в воздухе 0.1 % об. Для получения достоверных результатов с учетом естественного разброса характеристик полупроводниковых сенсоров одного состава для каждой концентрации пропиточного раствора было исследовано не менее 5 сенсоров. Масса газочувствительного материала сенсоров была одинакова и составляла в среднем $3 \cdot 10^{-4}$ г.

Для определения доли кислорода, участвующего в формировании величины R_O , сенсор прогревали в течение 1 ч в атмосфере воздуха при рабочей температуре T_1 , отвечающей мощности нагревателя сенсора 0.4 Вт, и измеряли величину его электрического сопротивления. Далее замещали воздух азотом особой чистоты и снова измеряли сопротивление сенсора. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_1) рассчитывали по

следующей формуле:

$$\lambda_1 = \frac{R_O^{T_1}}{R_{N_2}^{T_1}}, \quad (1)$$

где $R_O^{T_1}$ и $R_{N_2}^{T_1}$ — электрическое сопротивление сенсора в воздухе и в азоте соответственно при температуре T_1 .

Процесс замещения газовой среды осуществляли не менее 5 раз для подтверждения стационарности величин $R_O^{T_1}$ и $R_{N_2}^{T_1}$.

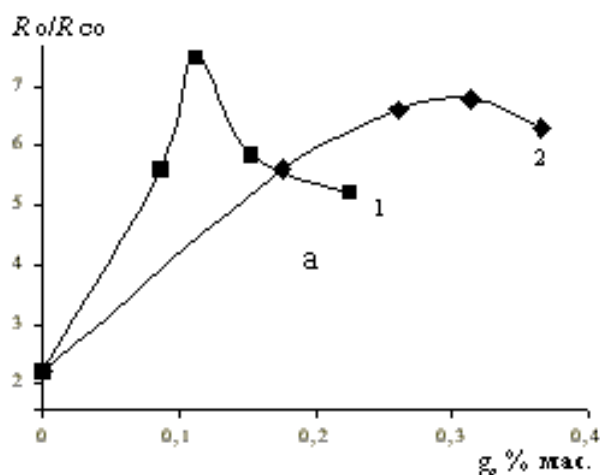
Для доказательства полноты десорбции кислорода с поверхности сенсора при замене воздуха на азот сенсор прогревали в азоте при более высокой температуре (T_2) до установления постоянного значения сигнала сенсора и затем возвращали его в предыдущий температурный режим. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_2) рассчитывали в этом случае по формуле:

$$\lambda_2 = \frac{R_{N_2}^{T_1}}{R_{N_2}^{T_2}}, \quad (2)$$

где $R_{N_2}^{T_2}$ — сопротивление сенсора в азоте при температуре T_2 .

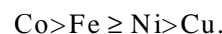
Опыты повторяли не менее 5 раз для выяснения равновесности сигналов сенсора при смене температурного режима его работы.

На рисунке представлены зависимости чувствительности сенсоров к монооксиду углерода от количества введенных в них добавок Co, Fe (рисунк, а) и Ni, Cu (б). Видно, что добавки 3d-металлов увеличивают чувствительность сенсоров



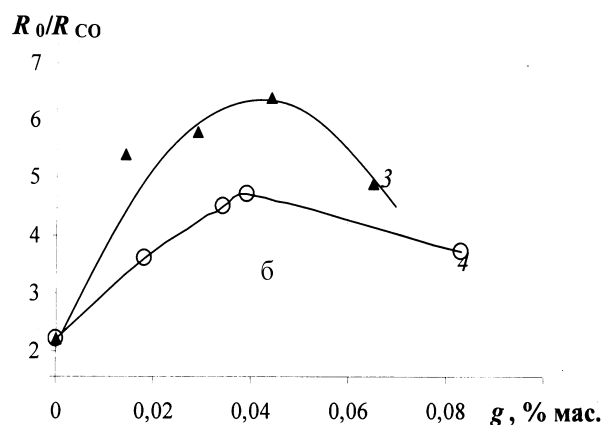
к CO по сравнению с материалом без добавок, при этом зависимость чувствительности от количества каждой из введенных добавок проходит через максимум. Следует отметить, что максимум наблюдается при всех рабочих температурах сенсоров (при всех значениях мощности тока, потребляемого нагревателями сенсоров). Кроме того, при повышении температуры сенсоров чувствительность их к CO также проходит через максимум для каждой из введенных добавок 3d-металлов.

По чувствительности к монооксиду углерода наиболее активным является сенсор с добавкой Co, а наименее активным — с добавкой Cu. Наиболее чувствительные в концентрационных пределах данной добавки сенсоры образуют следующий ряд:



Установлено также, что введение добавок Co, Ni и Fe увеличивает величину R_O по сравнению с сенсором без добавок. При этом величина R_O проходит через максимум при увеличении количества каждой из этих добавок.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании сенсоров, можно объяснить следующим образом. Количество кислорода в поверхностном слое сенсора отражается на величине R_O . Результаты опытов, в которых воздушное окружение находящегося в рабочем режиме сенсора заменяли на азот особой чистоты, приведены в табл. 2. Изменение электрического сопротивления сенсора (λ_1 и λ_2) фиксировали в зависимости от количества введенных добавок. Установлено, что величина λ_2 повторялась с циклами прогрева сенсоров и, как это видно из табл. 2, имела небольшое значение по сравнению с λ_1 . Это позволяет утверждать, что



Зависимость чувствительности сенсоров (R_O/R_{CO}) к CO от содержания добавок Co (1), Fe (2) (а) и Ni (3), Cu (4) (б) в составе сенсорного материала при мощности нагревателя сенсора 0.4 Вт.

Т а б л и ц а 2

Электрическое сопротивление сенсоров в воздухе (R_O), изменение электрического сопротивления сенсоров (λ_1, λ_2) и чувствительность (R_O/R_{CO}) к СО сенсоров на основе SnO₂ с добавками оксидов 3d-металлов

Добавка	Образец	g*, % мас.	Среднее R_O , кОм	Среднее, %		Среднее R_O/R_{CO}
				λ_1	λ_2	
Без добавок	1	0	12	28	1.1	2.2
Кобальт	2	0.086	26	57	1.1	5.6
	3	0.111	225	110	1.3	7.5
	4	0.153	220	100	1.3	5.8
	5	0.225	27	70	1.1	5.2
Никель	6	0.004	18	34	1.2	3.2
	7	0.014	31	62	1.2	5.4
	8	0.044	51	70	1.1	6.4
	9	0.065	38	55	1.4	4.9
Железо	10	0.176	790	53	1.4	5.6
	11	0.261	940	87	1.5	6.6
	12	0.313	780	80	1.6	6.8
	13	0.366	640	55	1.4	6.2
Медь	15	0.034	8	25	1.4	4.5
	17	0.083	7	21	1.1	3.7

* g — содержание добавки в сенсорном материале.

величина λ_1 действительно коррелирует с количеством кислорода в поверхностном слое сенсоров.

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о следующем: количество кислорода, хемосорбированное поверхностью сенсора с кобальтом, железом и никелем при любом количестве добавки больше, чем для сенсора без добавок; при увеличении количества добавки в сенсорном материале величина λ_1 проходит через максимум и симбатно с ней изменяется величина R_O и чувствительность сенсоров к СО.

Поскольку сенсор реагирует на кислород, удаленный из матрицы (SnO₂) [7], то решающую роль в чувствительности сенсоров должна играть граница раздела фаз между матрицей диоксида олова и частицами нанесенных оксидов переходных металлов. Именно эта граница является наиболее благоприятным местом для хемосорбции кислорода [8], который вступает в реакцию с СО на поверхности сенсорного материала. Повышение количества кислорода в поверхностном слое способ-

ствует увеличению сопротивления сенсоров и возрастанию скорости реакции окисления СО, что приводит, соответственно, к повышению чувствительности сенсора (табл. 2). Наблюдаемый максимум на кривых зависимости R_O и чувствительности сенсора от количества добавок Со, Ni и Fe можно объяснить изменением длины границы раздела фаз между зернами введенного оксида металла и диоксида олова. При введении добавок начальное увеличение длины границы раздела фаз вызывает увеличение количества реакционноспособного кислорода, что отражается в увеличении величины R_O и чувствительности сенсоров к СО. При дальнейшем увеличении количества добавки возможна агрегация зерен нанесенной добавки, что должно уменьшать длину границы и приводить как к уменьшению R_O , так и к снижению чувствительности сенсоров к СО, что и наблюдается экспериментально. Возможность уменьшения чувствительности сенсоров под влиянием укрупнения размеров зерен чувствительного материала сенсора отмечали и другие исследователи [9]. Факт влияния количества добавок на размеры зерен и, соответственно, на длину границ между ними и зернами SnO₂ был установлен нами на примере образцов с добавками оксидов кобальта при исследовании их микроструктуры.

Экспериментально установлено, что для сенсоров с добавками меди величина R_O уменьшается при добавлении Cu, а чувствительность сравнительно мало зависит от содержания введенной меди (табл. 2). Аномальное поведение сенсоров с добавками меди становится понятным, если учесть возможность замещения медью ионов олова в регулярной решетке SnO₂ при прибавлении меди и последующем высокотемпературном спекании материала. Эта возможность возникает, прежде всего, из-за близости размеров ионов меди (+2) и олова (+4), радиусы которых равны 0.72 и 0.71 Å соответственно. При этом, поскольку валентность меди (+2) меньше, чем валентность олова (+4), в процессе замещения освобождаются свободные электроны, которые увеличивают электрическую проводимость материала, что наблюдается и в нашей работе, и в работах других авторов [10]. Большая проводимость сенсора делает его нечувствительным к электронным процессам на поверхности, вследствие чего сенсоры с добавками меди обладают самой малой чувствитель-

ностью к СО из всех исследованных.

Прохождение чувствительности сенсора через максимум при увеличении температуры, что наблюдалось для всех введенных добавок 3d-металлов (рисунок), можно объяснить тем, что с увеличением температуры скорость реакции окисления монооксида углерода возрастает настолько, что процесс окисления сосредотачивается на внешней поверхности газочувствительного материала, не затрагивая при этом внутреннюю активную поверхность материала-полупроводника. За счет этого при повышении температуры чувствительность сенсора уменьшается. Аналогичное поведение сенсоров было отмечено и в работе [11].

РЕЗЮМЕ. Вивчено чутливість до СО сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова з добавками кобальту, нікелю, заліза або міді по відношенню до карбон монооксиду. Показано, що чутливість проходить через максимум при збільшенні концентрації кожної з добавок. За впливом добавки 3d-металу на чутливість сенсори утворюють такий ряд: $\text{Co} > \text{Fe} \geq \text{Ni} > \text{Cu}$.

SUMMARY. Carbon monoxide sensitivity of SnO_2 -based sensor materials doped with Co, Ni, Fe or Cu was investigated. It was shown that the sensitivity of sensor

materials passed through the maximum with increasing of the quantity of each doped elements. Corresponding the influence of the doped 3d-metals the sensors formed the following series of their sensitivity: $\text{Co} > \text{Fe} \geq \text{Ni} > \text{Cu}$.

1. Prudenziati M. // Handbook of sensors and actuators 1. -Elsevier Science, 1994.
2. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G. et al. // Sensors and Actuators. -2003. -**B93**. -P. 422—423.
3. Vorotyntsev V., Maximovich N., Yeremina L. et al. // Ibid. -1996. -**B35-36**. -P. 333—337.
4. Maksymovych P., Maksymovych N. // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 310—311.
5. Ивановская М.И., Орлик Д.П. // Журн. физ. химии. -1995. -**69**, вып. 5. -С. 1827—1830.
6. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, вып. 5. -С. 302—306.
7. Maximovich N. // Sensors and Actuators. -1993. -**B13-14**. -P. 600—601.
8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004. -С. 679.
9. Kaplere J., Barsan N., Weimar U. et al. // Fresenius J. Anal. Chem. -1998. -**361**. -P. 110—114.
10. Pagnier T., Boulova M., Galerie A. et al. // Sensors and Actuators . -2000. -**B71**. -P. 134—139.
11. Hiroyuki Yamaura, Koji Moriya, Norio Miura, Noboru Yamazoe // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 39—40.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Поступила 24.01.2008