

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 517.312:621.315.592

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ Ag₂O К ПАРАМ СПИРТОВ

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Украина, 49010,
Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, тел. (056) 776-90-92, vdnu@yandex.ru*

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ Ag₂O К ПАРАМ СПИРТОВ

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур

Аннотация. Исследована чувствительность электропроводности керамики на основе ZnO с добавкой Ag₂O к парам предельных одноатомных спиртов.

Установлена пропорциональность между откликом и молекулярной массой спиртов отдельно в группах первичных (метилловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый), вторичных (изопропиловый, втор-бутиловый) и третичных спиртов (трет-бутиловый, трет-амиловый).

Ключевые слова: оксид цинка, газочувствительность, керамика, спирт, предельный одноатомный спирт, отклик, селективность

СЕЛЕКТИВНІСТЬ ГАЗОЧУТЛИВОСТІ КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ Ag₂O ДО ПАРІВ СПИРТІВ

О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур

Анотація. Досліджено чутливість електропровідності кераміки на основі ZnO з домішкою Ag₂O до парів предельних одноатомних спиртів.

Встановлено пропорційність між відгуком і молекулярною масою спиртів окремо в групах первинних (метилловий, етиловий, пропиловий, бутиловий, амиловий), вторинних (ізопропиловий, втор-бутиловий) і третинних спиртів (трет-бутиловий, трет-амиловий).

Ключові слова: оксид цинку, газочутливість, кераміка, спирт, предельний одноатомний спирт, відгук, селективність

THE SELECTIVITY OF GAS SENSITIVITY OF ZNO CERAMICS DOPED WITH Ag₂O TO ALCOHOL PAIRS

A. Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur

Abstract. It was investigated a sensitivity of electric conductivity of ceramics based on ZnO doped with Ag₂O to pairs of saturated monohydric alcohols.

Proportionality between response and molecular weight was established separately at alcohols in primary group (methanol, ethanol, propanol, butanol, amyl alcohol), secondary (izopropanol, sec-butanol) and tertiary alcohols (tert-butanol, tert-amyl alcohol).

Keywords: zinc oxide, gas sensitivity, ceramics, alcohol, saturated monohydric alcohol, response, selectivity

Введение.

Полупроводниковые газовые сенсоры обладают высокой чувствительностью, малой стоимостью и простотой в изготовлении. Однако, основной проблемой, ограничивающей их широкое применение, все еще остается низкая селективность [1-2]. Эта проблема является актуальной и для традиционных керамических сенсоров, и для сенсоров на основе наноматериалов [3].

В настоящее время опубликовано большое количество статей, посвященных сенсорным свойствам различных структур основе ZnO к парам этилового спирта, например [4-7]. Газочувствительность оксидно-цинковых структур к парам метилового спирта рассматривалась в [8]. Проблеме же изучения в качестве адсорбита одновременно нескольких спиртов и выявлению их селективности в формировании газочувствительных свойств адсорбента посвящено сравнительно небольшое число работ. При этом в качестве адсорбитов применялись не более трех спиртов, в частности, метиловый и этиловый [9]; метиловый, этиловый и пропиловый [10-12] и метиловый, этиловый и изопропиловый [13].

Механизмы электронного обмена между поверхностью полупроводника и адсорбирующимися газами во многих случаях очень схожи. Поэтому выявление индивидуальных особенностей газов в формировании газочувствительных характеристик сенсора является актуальной задачей, чему и посвящена данная работа.

В работе приведены результаты изучения газочувствительности и селективности одной из наиболее перспективных керамик на основе ZnO с добавкой оксида серебра [14] к парам предельных одноатомных спиртов.

1. Образцы и методика эксперимента.

Образцы керамики ZnO с добавкой 0,01% Ag (по массе) изготавливались по керамической технологии, состоявшей из навески химически чистых порошков ZnO и Ag₂O, жидкого смешивания в этаноле, сушки шихты, формовки под давлением 100 МПа, обжига, нанесения электродов. Образцы формовали в виде дисков диаметром 12 мм, толщиной 4 мм и отжигали на воздухе при температуре 900°C в течении 1 часа.

Рентгенофазовый (XRD) анализ ($\text{Co}_{1\text{K}\alpha} = 1,78 \text{ \AA}$) показал наличие линий лишь ZnO и Ag. Образцы имели типичное для спеченных оксидов металлов поликристаллическое строение [1]. Плотность керамики составляла 0,7 от плотности монокристалла ZnO. На торцевую поверхность заготовок наносили планарные электроды путем вжигания серебряной пасты по методу [15]. Образцы имели нелинейные вольтамперные

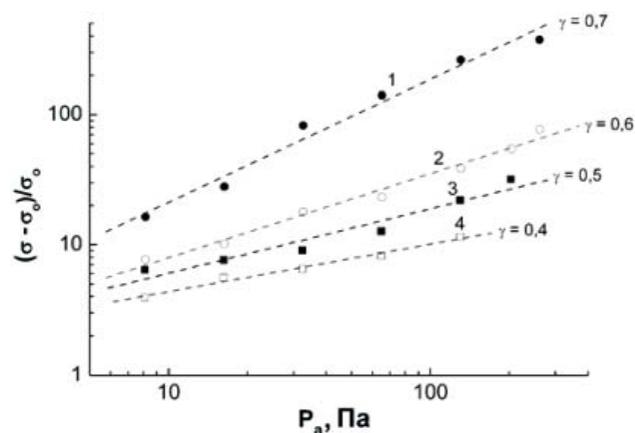


Рис. 1. Отклик образца к парам амилового (1, 2) и изопропилового (3, 4) спирта при 580 К (1, 3) и 700 К (2, 4) в зависимости от парциального давления спирта.

характеристики (ВАХ) [16] и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^3 - 10^6 Гц [17], что соответствует представлениям о наличии между зернами ZnO межкристаллитных потенциальных барьеров (МПБ) [1].

При построении методики экспериментальных исследований особое внимание было уделено поиску условий (температурного диапазона, наличия (отсутствия) в составе окружающей атмосферы природносопутствующих газов и т.д.), позволяющих выделить влияние адсорбции (десорбции) конкретного адсорбата на проводимость исследованной керамики.

Измерение газочувствительных характеристик начиналось с предварительного прокаливания образца в течении получаса при температуре 720 К на воздухе. Затем происходило его охлаждение до комнатной температуры. Жидкий спирт помещался в измерительную камеру объемом 20 см^3 . Через несколько минут жидкость полностью испарялась. Парциальное давление адсорбата

в воздухе определялось по уравнению Менделеева-Клапейрона: $P_a V = \frac{m}{M} \cdot RT$, где P_a – парциальное давление испаренного вещества, V – объем измерительной камеры, m и M – масса и молярная масса соответственно, T – температура газа, R – газовая постоянная.

При измерении температурных зависимостей отклика образец, находящийся при комнатной температуре, помещался в измерительную камеру. С помощью миниатюрного нагревателя сенсор прогревался со скоростью $\sim 10 \text{ К/мин}$. Температура газа в камере при этом существенно не менялась.

Аналогичная процедура использовалась и для измерения кинетики электропроводности, с той лишь разницей, что температура образца в течении всего промера оставалась постоянной. Изменение газовой среды вокруг сенсора осуществлялось путем его помещения (или извлечения) в измерительную камеру.

Отклик сенсора определялся как $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$, где σ – электропроводность сенсора в адсорбите, σ_0 –

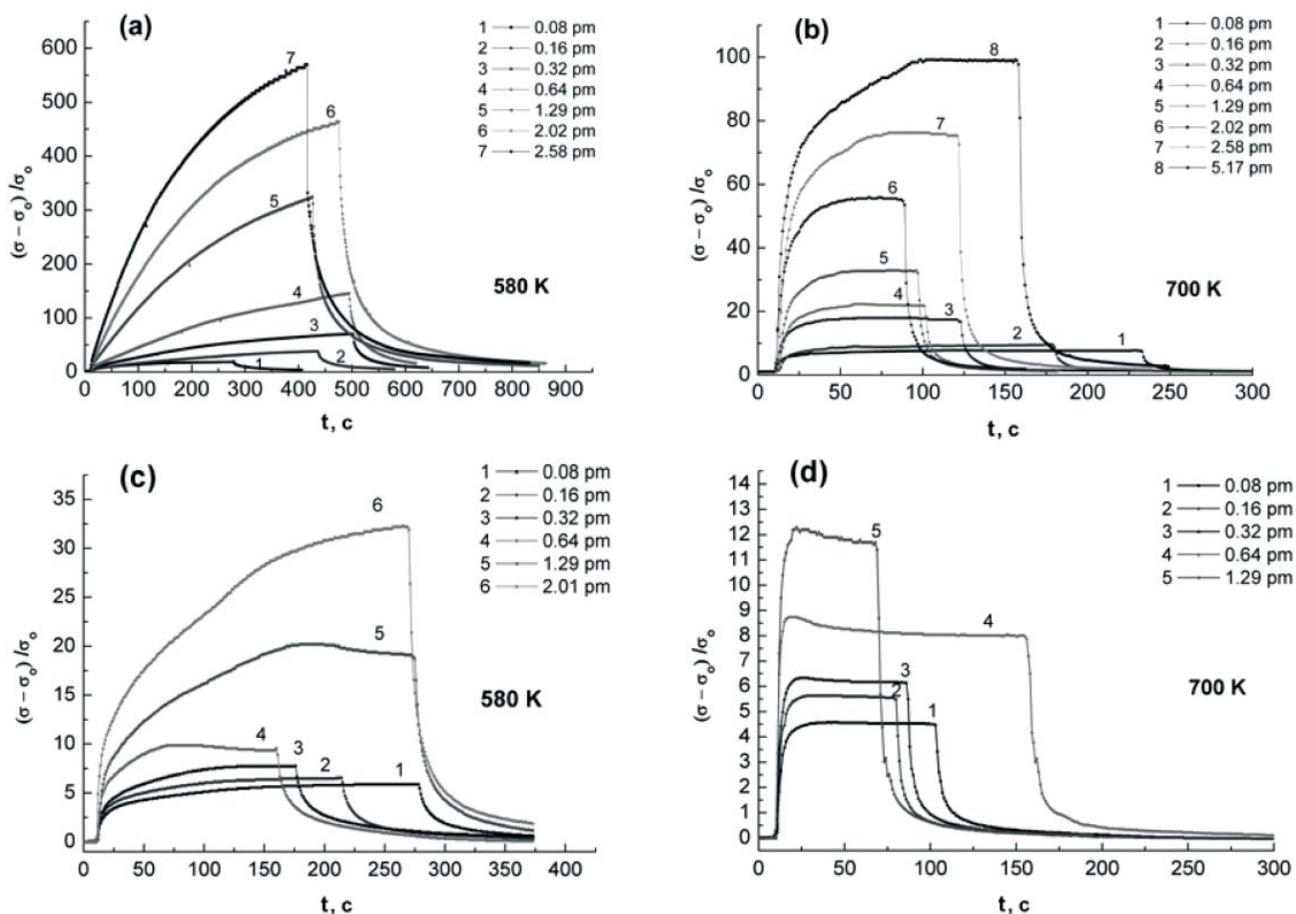


Рис. 2. Кинетика отклика образца при импульсном воздействии паров амилового (а, б) и изопропилового (с, д) спирта при $T = 580 \text{ К}$ (а, с) и $T = 700 \text{ К}$ (б, д).

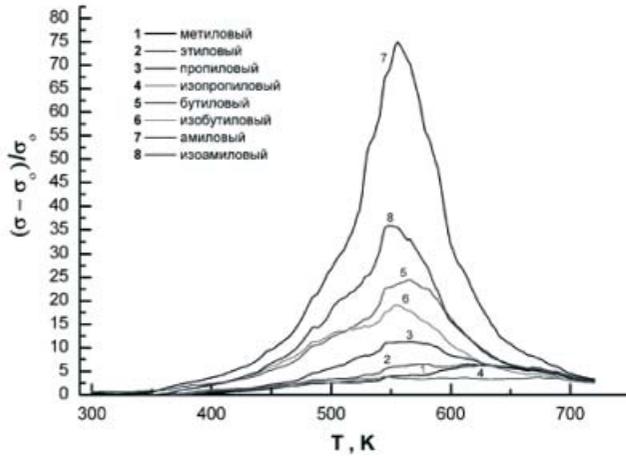


Рис. 3. Температурные зависимости отклика образца в парах предельных одноатомных спиртов ($P_a \approx 0,3$ рт в воздухе).

электропроводность на воздухе. В экспериментах были использованы пары различных предельных одноатомных спиртов (табл. 1).

2. Результаты и их обсуждение.

Зависимость отклика от парциального давления спиртов.

Зависимость величины отклика от парциального давления паров спирта (рис. 1) получена на основе данных кинетики. Для описания газочувствительности в виде функции $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ от парциального давления рассматриваемых спиртов может быть применено уравнение изотермы Фрейндлиха (1) с параметрами: $\gamma = 0,5$ (при 580 К) и $0,4$ (при 700 К) для изопропилового и $\gamma = 0,7$ (при 580 К) и $0,6$ (при 700 К) для амилового спиртов. При такой записи (1) предполагается, что каждая адсорбированная молекула вызывает изменение электропроводности полупроводника на одинаковую величину [18]:

$$(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0 = A \cdot P_a^\gamma, \quad (1)$$

где P_a – парциальное давление паров спирта, A – постоянная. Экспериментальные зависимости спрямляются в системе двойных логарифмических шкал.

Кинетика сенсорного отклика.

Кинетика отклика сенсора измерялась при температурах 580 К и 700 К в средах с различной концентрацией паров изопропилового спирта и амилового спиртов в воздухе (рис. 2). Резкий рост $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ соответствует помещению образца в измерительную камеру содержащую пары спирта, резкий

спад – извлечению из камеры. При одинаковых условиях кинетика отклика образцов керамики на основе ZnO для предельных одноатомных спиртов индивидуальна. В качестве общих закономерностей, следует отметить снижение газочувствительности по абсолютной величине и уменьшение времени отклика и времени восстановления с ростом температуры при прочих равных условиях.

Температурные зависимости отклика.

Температурные зависимости отклика в парах различных предельных одноатомных спиртов представлены на рис. 3. Как видно, положение максимума, величина отклика и в целом форма температурной зависимости индивидуальна для каждого спирта.

Для большинства спиртов максимальная величина отклика находится в диапазоне температур 550-580 К. Исключение составляют лишь метанол и изопропанол. Наблюдается тенденция смещения максимумов температурных зависимостей $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ для различных спиртов в сторону более низких температур с увеличением их абсолютных значений.

Известно, что механизм влияния паров спиртов на электропроводность керамики состоит в удалении слоя хемосорбированного в виде ионов кислорода с поверхности кристаллитов ZnO за счет их взаимодействия [14, 19-20].

На рис. 4 представлены зависимости отклика $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ при идентичных условиях ($T = 573$ К, $P_a \approx 0,3$ рт в воздухе) для выбранных групп из исследованных спиртов:

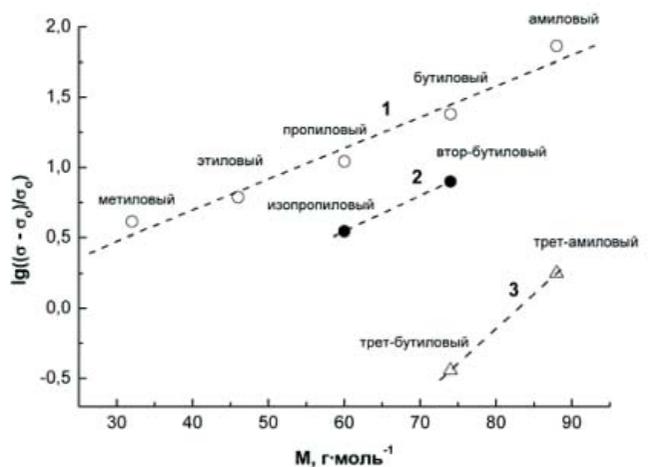


Рис. 4. Зависимости отклика образца в парах предельных одноатомных спиртов от их молярной массы ($T = 573$ К, $P_a \approx 0,3$ рт в воздухе): 1 – первые изомеры первичных спиртов; 2 – вторичные спирты; 3 – третичные спирты.

Спирт	Структурная формула	Особенности строения	М, г/моль
метиловый (метанол)	CH_3OH	первичный	32
этиловый (этанол)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	первичный	46
пропиловый (пропанол)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	первичный	60
изопропиловый (изопропанол)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	вторичный	60
бутиловый (бутанол, бутанол-1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	первичный	74
изобутиловый (изобутанол)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	первичный	74
втор-бутиловый (втор-бутанол, бутанол-2)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	вторичный	74
трет-бутиловый (трет-бутанол)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	третичный	74
амиловый	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	первичный	88
изоамиловый	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	первичный	88
трет-амиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	третичный	88

Таблица 1. Параметры спиртов, использованных в эксперименте

- группа первых изомеров первичных спиртов: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый (все спирты с разной молекулярной массой);

- группа вторичных спиртов (изопропиловый, втор-бутиловый);

- группа третичных спиртов (трет-бутиловый, трет-амиловый).

Как видно из рис. 4 в каждой группе спиртов с ростом молекулярной массы спирта увеличивается отклик. Отклик к парам первичных спиртов больше отклика ко вторичным, а отклик к вторичным больше отклика к третичным.

Выводы

Керамика на основе ZnO с добавкой оксида серебра обладает достаточно высокой чувствительностью электропроводности к парам спиртов. Зависимость отклика может описана уравнением изотермы Фрейндлиха.

Исследованная керамика обнаруживает селективную чувствительность к парам предельных одноатомных спиртов. Различия проявляются в температурных зависимостях отклика, кинетических зависимостях, а также зависимостях отклика от парциального давления паров.

Установлена пропорциональность между откликом и молекулярной массой спирта отдельно в группах первичных (метиловый,

этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый), вторичных (изопропиловый, втор-бутиловый) и третичных (трет-бутиловый, трет-амиловый) спиртов.

Литература

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1991. - 327 с.
2. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. - М.: Мир, 1980. - 488 с.
3. Jong-Heun Lee, Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview, // Sens. Actuators B: Chem. 140 (2009) 319-336.
4. Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, Sun-Jung Kim, Jong-Heun Lee, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon, The selective detection of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ using SnO_2 -ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition // Sens. Actuators B: Chem. 123 (2007) 318-324.
5. Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang, Xue-Yong Ma, Tunable ZnO nanostructures for ethanol sensing // J. Mater. Sci. (2009) 44: 4677-4682.
6. B. Bhooloka Rao, Zinc oxide ceramic semiconductor gas sensor for ethanol vapour // Mater. Chem. Phys. 64 (2000) 62-65.
7. P. P. Sahay, S. Tewari, Sprayed ZnO thin films for

- ethanol sensors // *Journal of materials science* 40 (2005) 4791 – 4793.
8. P.P. Sahay, R.K. Nath, Al-doped ZnO thin films as methanol sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 134 (2008) 654–659.
 9. Huarong Tang, Yaming Li, Chengbin Zheng, Jun Ye, Xiandeng Hou, Yi Lv, An ethanol sensor based on cataluminescence on ZnO nanoparticles // *Talanta* 72 (2007) 1593–1597.
 10. K. Arshak, I. Gaidan, Development of a novel gas sensor based on oxide thick films // *Materials Science and Engineering B* 118 (2005) 44–49.
 11. X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property, *Sens. Actuators B: Chem.* 102 (2004) 248–252.
 12. K. Arshak, I. Gaidan, Gas sensing properties of ZnFe₂O₄/ZnO screen-printed thick films // *Sens. Actuators B: Chem.* 111–112 (2005) 58–62.
 13. C. de Julián Fernández, M.G. Manera, G. Pellegrini, M. Bersani, G. Mattei, R. Rella, L. Vasanelli, P. Mazzoldi, Surface plasmon resonance optical gas sensing of nanostructured ZnO films // *Sens. Actuators B: Chem.* 130 (2008) 531–537.
 14. Ляшков О. Ю., Тонкошкур О. С., Гомілко І. В. Аналіз газочутливих ефектів в керамічних системах на основі оксиду цинку // *Сенсорная электроника и микросистемные технологии*, 2006, №1, С. 3-7.
 15. Окадзаки К. *Технология керамических диэлектриков*. -М: Энергия, 1976. - 274 с.
 16. Ляшков А. Ю., Тонкошкур А. С. Электрофизические параметры керамики ZnO–Ag₂O // *Вісник Дніпропетровського університету, Фізика, радіоелектроніка*, 2006, вип. 13, №2/3, С. 32-35.
 17. Ляшков А. Ю., Тонкошкур А. С. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамических систем ZnO-Ag₂O в диапазоне радиочастот // *Вісник Дніпропетровського університету. Фізика, радіоелектроніка*, №10, 2003, С. 135 - 138.
 18. А.Ю. Lyashkov, А.S. Tonkoshkur, V.O. Makarov Gas sensing properties of WO₃-based ceramics to ethanol vapors // *Sensors and Actuators B: Chem.* 148 (2010) 1-5.
 19. P. P. Sahay, S. Tewari, S. Jha, M. Shamsuddin, Sprayed ZnO thin films for ethanol sensors // *Journal of Materials Science* 40 (2005) 4791 – 4793.
 20. Ting-Jen Hsueh, Cheng-Liang Hsu Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles // *Sensors and Actuators B* 131 (2008) 572–576.