

---

## SENSOR MATERIALS

---

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

---

УДК 517.312:621.315.592

### **ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ**

*А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, Е. Л. Повзло*

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
49010, Украина, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, каф. радиоэлектроники,  
тел. +380638409592, e-mail: vdu@yandex.ru

### **ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИКИ ZnO С ДОБАВКОЙ СЕРЕБРА К ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ**

*А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, Е. Л. Повзло*

**Аннотация.** Приведены результаты изучения газочувствительных свойств оксидно-цинковой керамики с добавкой серебра к газообразной пропан-бутановой смеси, применяемой в качестве автомобильного топлива. Показано, что серебро непосредственно не играет заметной роли в электронно-молекулярных процессах на поверхности керамики, однако его добавка приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к росту газочувствительности.

На основе сравнительных данных о чувствительности к пропан-бутановой смеси других материалов обоснована перспективность применения в керамики ZnO с добавкой Ag.

**Ключевые слова:** оксид цинка, серебро, сенсор, газочувствительность, электропроводность, бутан, пропан, керамика, межкристаллитные барьеры

### **ЧУТЛИВІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КЕРАМІКИ ZnO З ДОМІШКОЮ СРІБЛА ДО ПРОПАН-БУТАНОВОЇ СУМІШІ**

*О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур, Є. Л. Повзло*

**Анотація.** Наведено результати вивчення газочутливих властивостей оксидно-цинкової кераміки з домішкою срібла до газоподібної пропан-бутанової суміші, що застосовується в якості автомобільного палива. Показано, що срібло безпосередньо не грає помітної ролі в електронно-

молекулярних процесах на поверхні кераміки, проте його добавка призводить до зменшення щільності зразків і отже збільшення питомої поверхні, що в свою чергу призводить до зростання газочутливості.

На основі порівняльних даних про чутливість до пропан-бутанової суміші інших матеріалів обґрунтовано перспективність застосування в кераміки ZnO з добавкою Ag.

**Ключові слова:** оксид цинку, срібло, сенсор, газочутливість, електропровідність, бутан, пропан, кераміка, міжкристалітні бар'єри

## SENSITIVITY CONDUCTIVITY OF THE CERAMIC ZnO WITH THE ADDITION OF SILVER TO PROPANE-BUTANE MIXTURE

*A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, E. L. Povzlo*

**Abstract.** The results of the study of gas-sensitive properties of zinc oxide ceramics with the addition of silver to the gaseous propane-butane mixture used as an automotive fuel. It is shown that silver does not directly play a significant role in the electron-molecular processes on the ceramic surface, but its addition leads to decrease in the density of the samples and therefore an increase in surface area, which in turn leads to an increase in gas sensitivity.

On the basis of comparative data on sensitivity to propane-butane mixture of other materials The usefulness of a ceramic ZnO with addition of Ag.

**Keywords:** zinc oxide, silver, sensor, gas sensing, electrical conductivity, butane, propane, ceramics, intercrystalline barriers

### 1. Введение

Оксид цинка с различными добавками часто используется для разработки газовых сенсоров [1, 2]. В настоящее время опубликовано большое количество статей, посвященных сенсорным свойствам различных структур на основе ZnO к газообразным веществам органического происхождения [3-6]. Среди такого класса газочувствительных материалов особое место занимает керамика ZnO с добавкой серебра [7-8]. Она обладает достаточно высокой чувствительностью электропроводности к парам спиртов [8-9]. Кроме этого, как показано в последнее время, она обнаруживает селективную чувствительность изменения электропроводности (отклика) к парам предельных одноатомных спиртов. Различия проявляются в температурных зависимостях отклика, кинетических зависимостях, а также зависимостях отклика от парциального давления паров [10-11].

Актуальным представляется изучение особенностей газовой чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой Ag

к другим газам, в частности, газообразным углеводородам. Так в [12] получены данные о применимости близкого по составу к рассматриваемой керамике сенсорного материала, состоящего из наночастиц Ag и ZnO с примесью графена для детектирования ацетилена. Эти результаты дают основание полагать о перспективности керамики ZnO с добавкой серебра для разработки сенсоров широко распространенных в технике и быту углеводородных смесей, в том числе и природного газа и газообразных продуктов на его основе.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований чувствительности электропроводности керамики ZnO с добавкой серебра к пропан-бутановой смеси, применяемой в качестве автомобильного горючего.

### 2. Образцы и методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы, изготовленные по керамической технологии [8]. Для их изготовления применялись по-

рошки ZnO и Ag<sub>2</sub>O субмикронного размера. Компоненты шихты смешивались в этиловом спирте, затем высушивались. Количество добавки Ag<sub>2</sub>O варьировалось от 0,001% до 3% по массе. Под давлением 100 МПа формовали диски диаметром 12 мм и толщиной до 4 мм. Заготовка обжигалась при температуре 900°C в воздушной атмосфере в течении 1 часа. Температура обжига выбиралась таким образом, чтобы обеспечить высокую механическую прочность, однако ниже температуры плавления серебра, чтобы уменьшить возможное его испарение с поверхности. На спеченные заготовки наносили планарные либо торцевые электроды путем вжигания серебряной пасты. Все образцы обжигались одновременно в печи с малым градиентом температур.

В ходе обжига при температурах 180-300°C оксид серебра разлагается:  $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$  [13-14]. Подробно фазовый состав, микроструктура и электрофизические параметры керамики ZnO-Ag описаны в работе [8]. Образцы имели поликристаллическое строение из зерен оксида цинка размером 0,3-0,4 мкм с вкраплениями металлического серебра, слабо-нелинейные вольтамперные характеристики (ВАХ) и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости в диапазоне частот  $10^3$ – $10^6$  Гц, что соответствует представлениям о наличии между зернами ZnO межкристаллитных потенциальных барьеров.

При исследованиях газочувствительных свойств изготовленной керамики в изолированную измерительную камеру объемом 20 дм<sup>3</sup>, наполненную воздухом находящимся при атмосферном давлении, вводили необходимое количество пропан-бутановой смеси марки ПБА (пропан-бутан автомобильный), содержащую 50±10% пропана, бутан и не более 6% непредельных углеводородов [15].

Концентрация газа ( $n$ ) в воздушной среде нормировалась по отношению к концентрации молекул воздуха при нормальных условиях ( $n_0$ ). Величина  $n/n_0$  в условиях эксперимента не превышала 2%. Температура образца фиксировалась с помощью хромель-копелевой термопары. Для восстановления электрических свойств образца после каждого эксперимента он прогревался на воздухе при  $T \sim 720$  К в течении 20 мин. Отклик сенсора

определялся как  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ , где  $\sigma$  – электропроводность сенсора в среде содержащей адсорбат,  $\sigma_0$  – электропроводность на воздухе.

Кинетика отклика изучалась путем помещения (извлечения) сенсора в измерительную камеру. Зависимости отклика от парциального давления активного газа были получены на основе кривых кинетики в области их насыщения.

Температурные зависимости отклика фиксировались при нагреве образца со скоростью 10 К/мин.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение.

#### 3.1. Чувствительность электропроводности керамики ZnO-Ag к пропан-бутановой смеси

Временные зависимости изменения электропроводности образцов исследуемой керамики при их помещении в воздушную среду с постоянным содержанием пропан-бутановой смеси при разных температурах представлены на рис. 1. С увеличением температуры образца керамики величина отклика возрастает от значений 0,5 при 423 К до 3,5 при 673 К. С повышением температуры наблюдалось уменьшение как времени отклика так и времени восстановления.

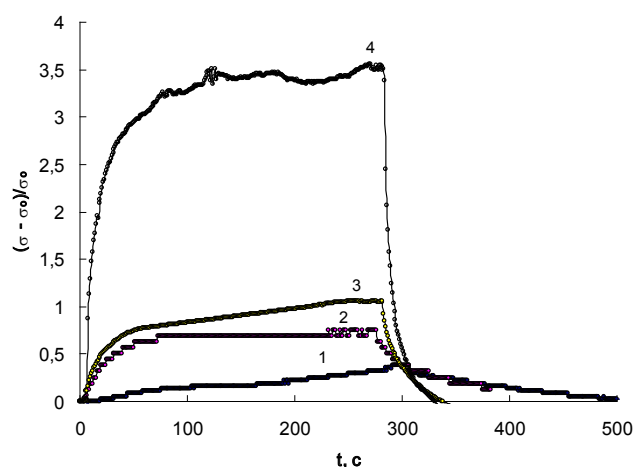
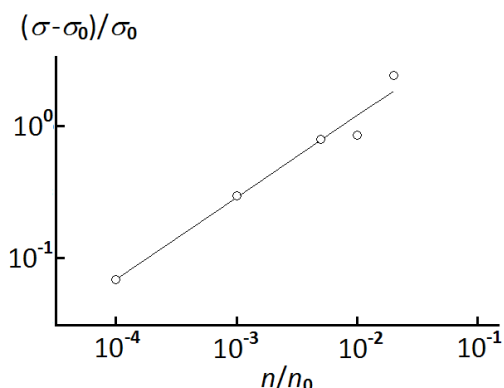


Рис. 1. Зависимости величины отклика образца керамики ZnO-Ag от времени при температурах: 1 – 423 К; 2 – 473 К; 3 – 573 К; 4 – 673 К (количество добавки серебра 0,001 вес. %,  $n/n_0 = 1\%$ ).

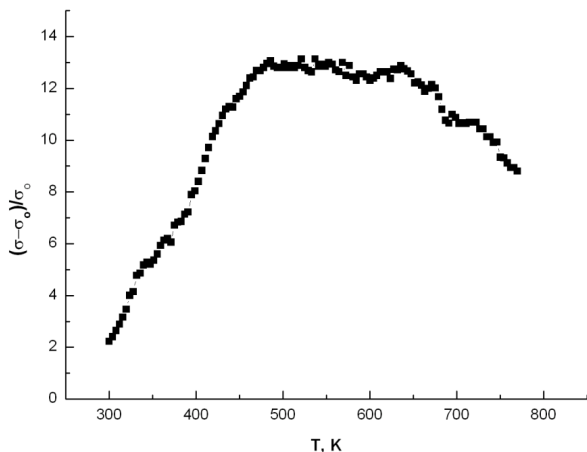
Типичная зависимость отклика от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере представлена на рис. 2. Значения  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$  фиксировали через 300 с после начала измерения.



**Рис. 2.** Зависимость величины отклика образца исследуемой керамики от относительной концентрации молекул пропан-бутановой смеси (количество добавки серебра 0,001).

С ростом концентрации детектируемого газа наблюдается увеличение проводимости.

Типичный вид температурных зависимостей отклика представлен на рис. 3. При температурах 470-620 К зависимость проявляет максимум.



**Рис. 3.** Температурная зависимость отклика керамического сенсора (количество добавки серебра 0,001%) в воздушной атмосфере содержащей пропан-бутановую смесь ( $n/n_0 = 1\%$ ).

Эти экспериментальные данные соответствуют известной барьерной модели [16] газочувствительных эффектов. Согласно ей присутствие в воздушной атмосфере активно-

го газа приводит к его химическому взаимодействию с хемосорбированными на поверхности полупроводника заряженными ионами сенсibiliзирующего газа (например, кислорода). В результате концентрация этих ионов уменьшается, что обуславливает изменение заряда поверхности полупроводника. Высота поверхностного барьера на поверхности частиц поликристаллического полупроводника снижается и его проводимость увеличивается.

В рассматриваемом случае пропан и бутан ведут себя по отношению к керамике на основе оксида цинка как донорные газы, то есть, увеличивают ее электропроводность. Наиболее вероятным механизмом такого поведения электропроводности является взаимодействие углеводородов с предварительно хемосорбированным в виде ионов  $O_2^-$  и  $O^-$  кислородом на поверхности кристаллитов ZnO. Для пропана такая реакция с ионами  $O^-$  может быть записана так:  $C_3H_8 + 10O^- \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 10e^-$ , для бутана:  $C_4H_{10} + 13O^- \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O + 13e^-$  [17]. Освобожденные при этом электроны ( $e^-$ ) участвуют в дальнейшем в процессах электропроводности керамики. Увеличение же числа свободных электронов в полупроводнике n-типа, как известно [16], приводит к снижению межкристаллитных потенциальных барьеров вследствие уменьшения числа заряженных поверхностных энергетических состояний и увеличению электрической проводимости керамики.

### 3.2. Зависимость газочувствительности керамики от химического состава и плотности образцов

Зависимость отклика исследуемых керамик к пропан-бутановой смеси в зависимости от количества добавки  $Ag_2O$ , вводимой при их изготовлении, представлена на рис. 4. Как видно  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$  слабо возрастает пропорционально количеству добавки.

На рис. 5 представлена зависимость отклика к пропан-бутановой смеси в зависимости от плотности образцов  $\sigma$ . Величина  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$  растет с уменьшением указанной плотности.

Из представленных выше данных можно предположить, что само по себе серебро не играет заметной роли в электронно-молекулярных процессах на поверхности керамики,

как это наблюдалось для паров этанола [8]. Однако его добавка приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению газочувствительности.

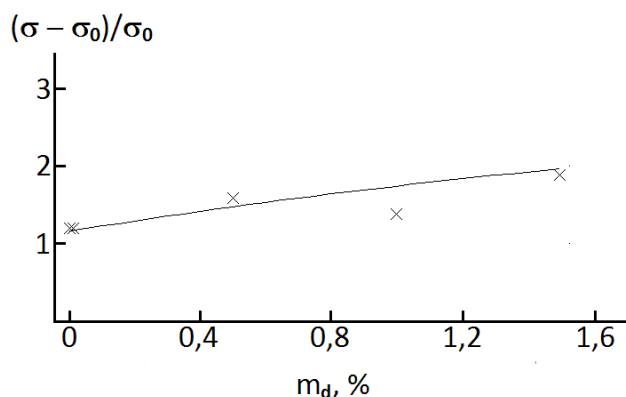


Рис. 4. Зависимость величины отклика образцов исследованной керамики к пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере от количества добавки оксида серебра, вводимой при ее изготовлении ( $n/n_0 = 1\%$ ,  $T = 473$  К).

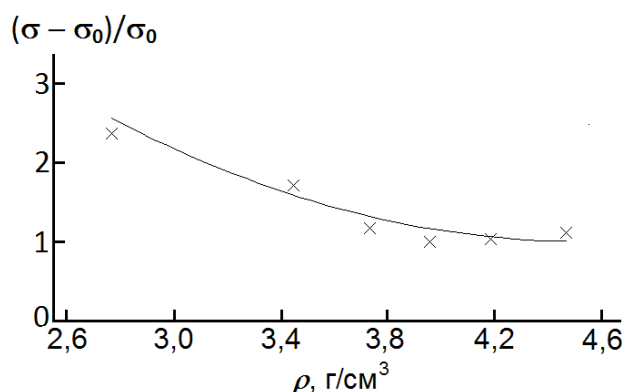


Рис. 5. Зависимость величины отклика образцов исследованной керамики к пропан-бутановой смеси в воздушной атмосфере от их плотности ( $n/n_0 = 1\%$ ,  $T = 473$  К).

### 3.3. Сравнение сенсорных свойств оксидных керамик, чувствительных к газообразным углеводородам

На рис. 6, приведены зависимости величины отклика  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$  от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной среде для исследуемой керамики ZnO-Ag (величина вводимой при изготовлении добавки оксида серебра - 0,001 вес. %) и керамик на основе

оксидов никеля и олова, изготовленных по указанной в этой работе технологии. Такое сравнение представляется важным для оценки газосенсорных свойств исследуемого материала. Выбор керамик из названных оксидов обусловлен тем, что сенсорные свойства активных элементов на основе  $\text{SnO}_2$  по отношению к газообразным углеводородам наиболее изучены [18-21]. В последнее время также интенсивно исследуется чувствительность к таким газам и структура на основе NiO [22-23].

Следует отметить, что оксид никеля является дырочным полупроводником. Его электрическая проводимость уменьшалась с ростом содержания пропан-бутановой смеси в воздухе. Ее изменение в соответствии с принятой формулой оценки отклика были отрицательными величинами, что и отражено на рис. 6.

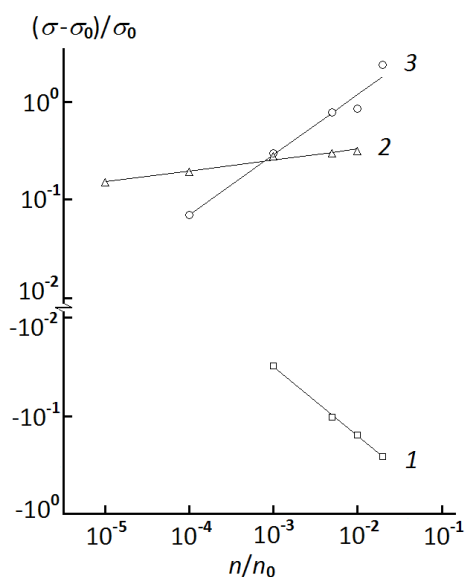


Рис. 6. Зависимость величины отклика от концентрации пропан-бутановой смеси в воздушной среде керамик на основе NiO (1),  $\text{SnO}_2$  (2) и исследуемой керамики ZnO-Ag (0,001 вес. % добавки оксида серебра) (3).

Сравнение представленных на рис.6 данных показывает, что наименьшие величины отклика наблюдаются для керамики на основе оксида никеля. При малых концентрациях в воздушной атмосфере пропан-бутановой смеси наибольшее значение отклика дает керамики на основе оксида олова, что и обусловило ее применение при детектировании углеводородов [24]. При увеличении концентрации

используемой углеводородной смеси более высокие значения отклика обнаруживают образцы исследованной керамики ZnO-Ag. Последнее может рассматриваться как перспектива керамик такого состава для разработки измерителей содержания углеводородов в воздушной среде.

### Выводы

Керамическая система ZnO-Ag обладает достаточно высокой, сравнимой с аналогичным параметром для керамики на основе оксида олова, чувствительностью электропроводности к технической пропан-бутановой смеси, и является перспективной для изготовления сенсоров газообразных углеводородов.

Для описания механизма газочувствительности керамики ZnO-Ag по отношению к углеводородам применима барьерная модель.

Добавка серебра, вводимая в виде его оксида при изготовлении керамики, приводит к уменьшению плотности образцов и, следовательно, увеличению удельной поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению газочувствительности.

### Список использованной литературы

[1] Wang Chengxiang, Yin Longwei, Zhang Luyuan, Xiang Dong, Gao Rui, Metaloxide gas-sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors* 10 (2010) 2088–2106.

[2] L.A. Obvintseva, Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air, *Russian Journal of General Chemistry* 78 (12) (2008) 2545–2555.

[3] B. Bhooloka Rao, Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 62–65.

[4] P.P. Sahay, S. Tewari, S. Jha, M. Shamsuddin, Sprayed ZnO thin films for ethanol sensors, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4791–4793.

[5] 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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using SnO<sub>2</sub>-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition, *Sens. Actuators B: Chem.* 123 (2007) 318–324.

[6] Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang, Xue-Yong Ma, Tunable ZnO nanostructures for ethanol sensing, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4677–4682.

[7] Qun Xiang, Guifang Meng, Yuan Zhang, Jiaqiang Xu, Pengcheng Xu, Qingyi Pan, Weijun Yu, Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 635–640.

[8] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, J.A. Aguilar-Martinez, A.B. Glot, ZnO-Ag ceramics for ethanol sensors, *Ceramics International* 39 (2013) 2323–2330.

[9] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur, I.V. Gomialko, The analysis of gas sensitive effects in the zinc oxide based ceramics systems, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 1 (2006) 3-7 (in Ukrainian). pp. 45–46.

[10] Ляшков А.Ю., Тонкошкур А.С. Селективность газочувствительности керамики ZnO с добавкой Ag<sub>2</sub>O к парам спиртов / *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* Т. 3(9), №1 (2012) p. 70–75.

[11] A.Yu. Lyashkov, A.S. Tonkoshkur Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols / *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 140 (2013) p. 31–36.

[12] A.S.M. Iftekhar Uddin, Duy-Thach Phan, Gwi-Yang Chung Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid / *Sensors and Actuators B*, Vol. 207 (2015) p. 362–369.

[13] Самсонов Г. В. и др. Физико-химические свойства окислов. *Металлургия*, М. 472 с. (1978).

[14] Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А. *Справочное руководство по химии: Справочное пособие. Высш. шк.* М. 303 с. (1990).

[15] ГОСТ 27578-87. Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Издание с изменением № 1. М.: Госстандарт России. 2000. 7 с.

[16] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях.* – М.: Наука (1991) – 327 с.

[17] J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi Sensing mechanism of Pd-doped SnO<sub>2</sub> sensor for LPG detection // *Solid State Sciences*, Vol. 11, (2009) 1602–1605.

[18] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld, K. S. Goto *Solid-State Gas*

Sensors: A Review // J. Electrochem. Soc., Vol. 139, № 12, (1992) 3690–3704.

[19] Jong H. Kim, Jae S. Sung, Young M. Son, A.A. Vasiliev, V.V. Malyshev, E.A. Koltypin, A.V. Eryshkin, D.Yu. Godovski, A.V. Pisyakov, S.S. Yakimov Propane/butane semiconductor gas sensor with low power consumption // Sensors and Actuators B 44 (1997) 452–457.

[20] G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver, J.M. Dominguez, A. Sanchez-Juarez Thin film tin oxide-based propane gas sensors // Thin Solid Films 373 (2000) 141–144.

[21] Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Мазалов С.М., Черников Е.В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова. // ФТП. (2006) т. 40. Вып. 6. - С. 724–729.

[22] Xuefeng Song, Lian Gao, and Sanjay Mathur Synthesis, Characterization, and Gas Sensing Properties of Porous Nickel Oxide Nanotubes. Phys. Chem. C (2011) 115 (44), pp. 21730–21735.

[23] М.А. Гавриленко, Н.А. Филатова, М.С. Бурметьева Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводородов в воздухе // Известия Томского политехнического университета (2013) Т. 322. № 3. С. 42–44.

[24] Сарач О. Б. Создание газовых сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова: диссертация ... кандидата технических наук: 01.04.10. Москва, 2003 180 с.: 61 04-5/710-1.

Стаття надійшла до редакції 14.04.2015 р.