



УДК 541.183

Сорбционные процессы на поверхности металлоксидной нанонити при определении низких концентраций сероводорода и ацетона

Шапошник А.В.¹, Рябцев С.В.², Сизаск Е.А.¹, Мешкова Н.Л.¹,
Звягин А.А.¹, Назаренко И.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I",
Воронеж

²ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 5.05.2013 г.

Аннотация

Сенсоры на основе диоксида олова были получены двумя методами. Первый из них основан на изготовлении контактов к индивидуальной нанонити с помощью сфокусированного ионного пучка. Второй тип сенсора был получен традиционным золь-гельным методом, основанным на спекании нанопорошка диоксида олова. Оба типа сенсора были способны детектировать сероводород и ацетон с концентрацией порядка 1 ppm. Отклики, полученные при разных концентрациях и разных рабочих температурах сенсора, показывали высокую воспроизводимость. Эксперименты показали достаточно высокую чувствительность и стабильность устройства, основанного на нанонити.

Ключевые слова: нанонити, диоксид олова, сероводород, ацетон, золь-гельная методика, газотранспортный синтез, металлоксидные сенсоры.

SnO₂-sensors were obtained by two different methods. The first one is based on platinum contacts deposition to individual nanowire by FIB. Another one type of sensor was obtained by sol-gel process, based on calcination of SnO₂-nanopowder. Both types of sensors were able to detect 1 ppm of hydrogen sulfide and acetone. Sensor responses were demonstrate high reproducibility. Sensor, based on SnO₂ individual nanowire, was more sensitive and stable than one, obtained by sol-gel method.

Keywords: nanowires, tin dioxide, hydrogen sulfide, acenone, sol-gel technology, metal oxide sensors

Введение

Основным методом создания сенсорного слоя металлоксидных химических сенсоров является золь-гельный процесс. Однако в последние годы появился новый метод создания высокочувствительных сенсоров. Он основан на использовании нанонитей – квазиодномерных металлоксидных наноматериалов с большим соотношением площади образца к его поверхности. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. В данной работе была поставлена задача сравнения характеристик сенсоров, созданных разными методами.

Сероводород является опасным для здоровья человека газом, способным воздействовать на нервную систему. Детектирование сероводорода очень важно в

газовой и нефтяной промышленности, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, в химии, а также в медицинской диагностике. Определение паров ацетона в воздухе очень важно для диагностики кетоза – опасного состояния больного сахарным диабетом.

Эксперимент

Сенсор на основе индивидуальной нанонити.

Для синтеза нанонитей диоксида олова был использован газотранспортный метод, основанный на механизме пар – жидкость – кристалл [1]. Перенос металла осуществлялся в среде аргона, насыщенного парами воды. Вода использовалась в качестве мягкого окислителя металлического олова:



Температура источника материала (металлического олова) в специальной печи (рис. 1а) составляла 1100 °С. Обычно для реализации механизма пар – жидкость – кристалл требуются капельки катализатора (например, золота) на поверхности подложки, однако примеси катализатора изменяют свойства полученных наноматериалов. В работе нанонити диоксида олова формировались непосредственно на поверхности кварцевой трубы, в которой осуществлялся массоперенос. Диаметр нанонитей составил 15-150 нм (рис. 1б).

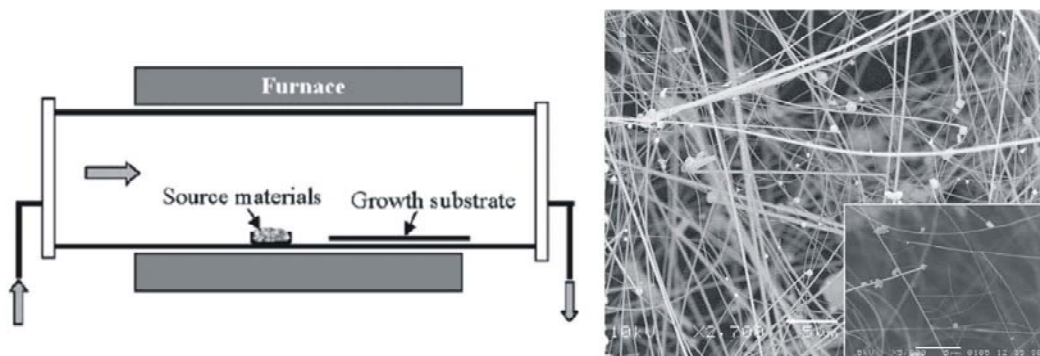


Рис. 1а) Схема газотранспортного синтеза Рис. 1б) Нанонити диоксида олова

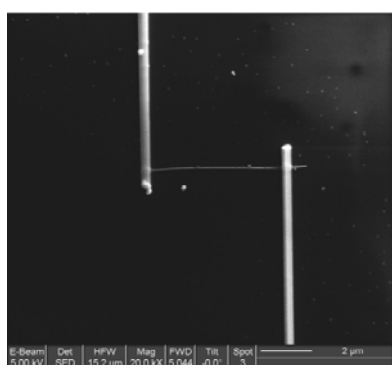


Рис. 2а) Индивидуальная нанонить с платиновыми электродами

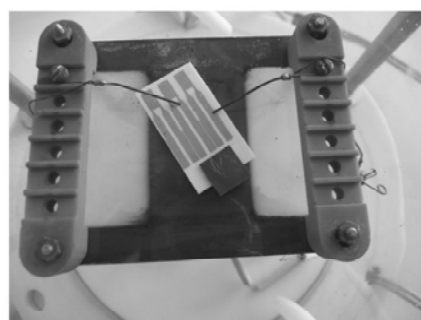


Рис. 2б) Сенсор на основе индивидуальной нанонити, в газовой камере

Нанонити помещались на диэлектрическую подложку. Контакты для индивидуальных нанонитей формировали с помощью сфокусированного ионного пучка на микроскопе FEI Dual-Beam Strata 235, включающем металлоорганический инжектор для осаждения платины (рис. 2а). Общий вид полученного устройства показан на рис. 2б.

Для исследования сенсорных характеристик нановолокна диоксида олова была использована специальная газовая камера со встроенным нагревателем. Поток газа контролировался специальными автоматическими регуляторами. Типичный вид зависимости сопротивления сенсора от времени в различных газовых средах показан на рис. 3.

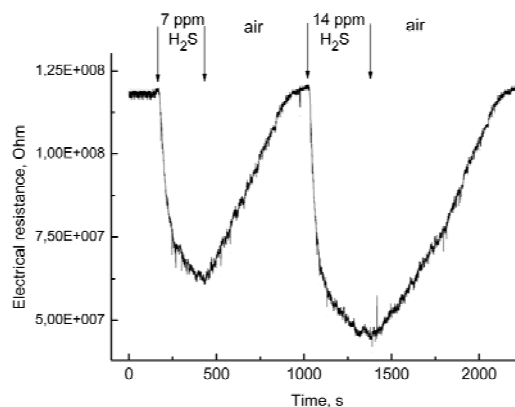


Рис. 3. Зависимость сопротивления сенсора, на основе нанонити, от времени в различных газовых средах

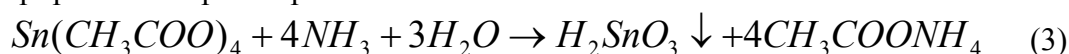
Сенсорные свойства нанонити объясняются окислением сероводорода и ацетона анионами кислорода, адсорбированными на поверхности металлоксидной нанонити, и отдачей электронов полупроводниковому оксиду.

Сенсоры, изготовленные золь-гель методом

Избыток пероксида водорода добавлялся к раствору ацетата олова (+2) в ледяной уксусной кислоте:



Золь α -оловянной кислоты образовывался при добавлении концентрированного раствора аммиака:



Коллоидные частицы оловянной кислоты были выделены центрифугированием. Нанопорошок диоксида олова образовывался в результате прокаливании оловянной кислоты:



К нанопорошку был добавлен этиленгликоль до образования однородной пасты. Полученная паста наносилась на специальную диэлектрическую подложку с платиновыми электродами. Зависимость отклика от концентрации сероводорода для различных сенсоров показана на рис. 4.

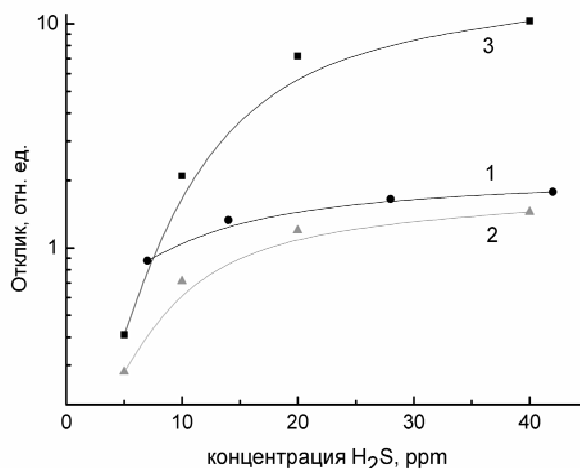


Рис. 4. Зависимость отклика сенсоров от концентрации сероводорода
 1 - сенсор на основе единичной нанонити SnO_2 , 2 - сенсор на основе SnO_2 ,
 полученный золь-гель методом, 3 - сенсор на основе SnO_2 с добавкой 3 % CuO ,
 полученный золь-гель методом

Отклик обоих типов сенсоров, традиционного, и основанного на нанонити, по отношению к сероводороду, исследовался при одинаковой температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$. Для нанонити наблюдался выход на насыщение при концентрациях сероводорода свыше 10-20 ppm. С другой стороны, сенсоры, полученные золь-гель методом, показывают меньшую чувствительность по сравнению с нанонитями. Например, как показано на рисунке 4, чувствительность сенсора существенно повышается при добавлении к газочувствительному материалу 3 % оксида меди (+2). Это связано с фазовыми превращениями оксида в сульфид при попадании на поверхность сероводорода. Следует полагать, что добавление оксида меди к нанонити должно также приводить к повышению чувствительности.

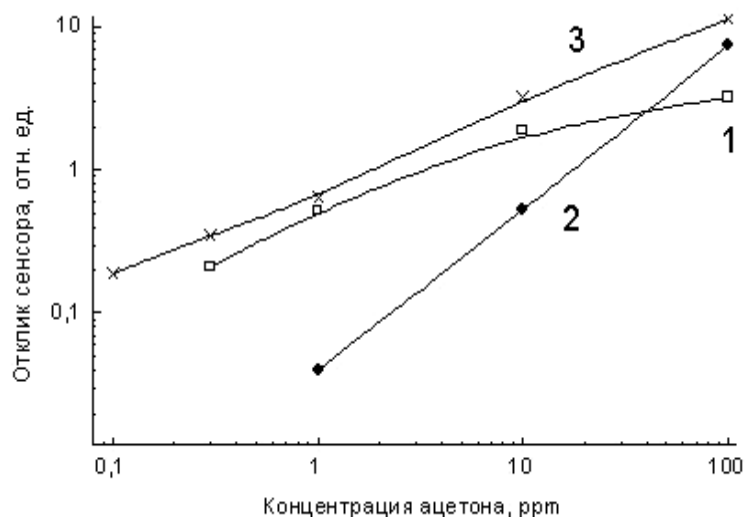


Рис. 5. Зависимость отклика сенсоров от концентрации ацетона
 (пояснения в тексте)

Было также проведено сравнение двух типов сенсоров при определении паров ацетона (рис. 5). Кривая 1 получена для сенсора на основе одиночной нанонити диоксида олова (температура – $200\text{ }^\circ\text{C}$), кривая 2 – для сенсора на основе диоксида

олова, полученного золь-гель методом (температура – 300 °С), кривая 3 - сенсор на основе диоксида олова с добавкой 3 % палладия, полученного золь-гель методом (температура – 300 °С). К сожалению, авторы были вынуждены сравнивать отклики сенсоров при разных температурах. Технология получения сенсора на основе единичной нанонити пока не позволяет нагревать его до более высоких температур. Между тем, для материалов, полученных золь-гель методом, рабочие температуры при определении паров ацетона превышают 200 °С. Как и на рисунке 4, можно заметить значительный отклик нанонити при достаточно низкой концентрации аналита и насыщение при более высокой концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки Российской Федерации (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., № 2012-1.1-12-000-2003-120).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-04-97542\13 р_центр_a.

Работа также поддержана грантом Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (контракт 11587р/21330).

Список литературы

1. Рябцев С.В., Домашевская Э.П., Шапошник Д.А., Эрнандес-Рамирес Ф., Моранте Х., Корчагина С.Н., Шапошник А.В. Сенсорные свойства нанонити диоксида олова по отношению к аммиаку // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. №2. С. 239-242.

Шапошник Алексей Владимирович – д.х.н., проф., зав. кафедрой химии ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

Рябцев Станислав Викторович - зав. лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Сизаск Елена Александровна – аспирант кафедры химии ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, Воронеж

Мешкова Наталья Леонидовна - аспирант кафедры химии ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, Воронеж

Звягин Алексей Алексеевич – к.х.н., ассистент кафедры химии ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, Воронеж

Назаренко Игорь Николаевич - доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, Воронеж

Shaposhnik Alexey V. - professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, a.v.shaposhnik@gmail.com

Riyabtsev Stanislav V. - Head of the Laboratory chair of hard body and nanomaterials, Voronezh State University, Voronezh

Sizask Elena A. - postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Meshkova Natalya L. - postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Zviagin Alexey A. - assistant, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Nazarenko Igor N. - docent, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh