



Conductometric gas sensors based on nanocrystalline metal oxides

М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

roum@inorg.chem.msu.ru
www.lssm.inorg.chem.msu.ru

Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry, 26 – 31 August 2012, Dubna, Russia

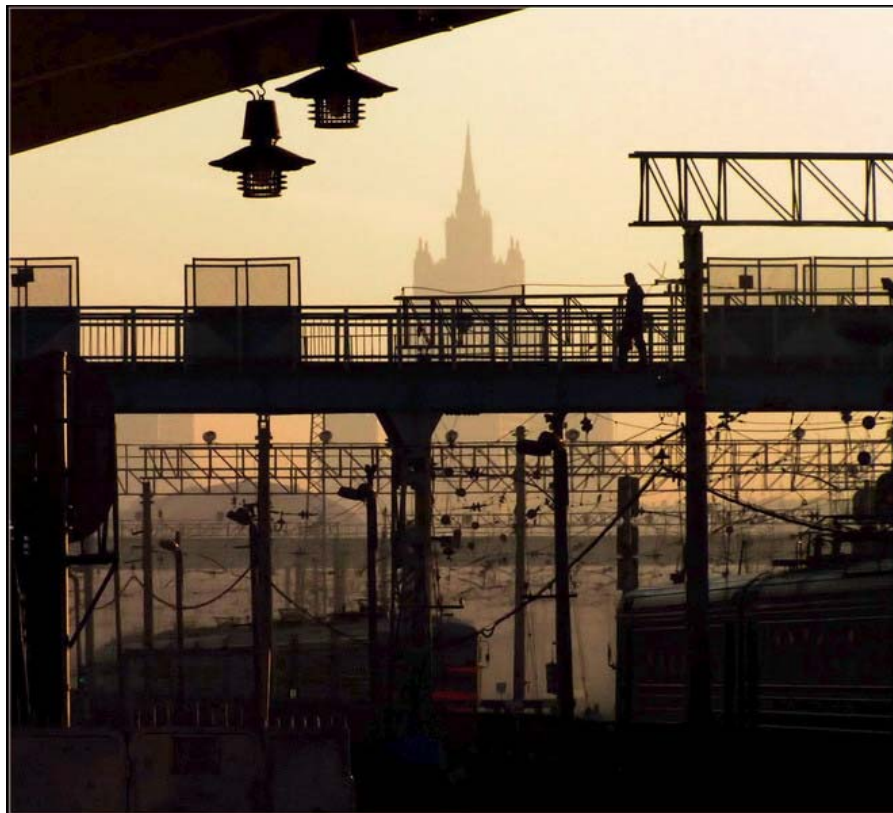
МИР ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Мониторинг
окружающе
й среды

Медицина

Продукты
питания

Жилье



Безопасность

Системы
оповещения

Борьба с
терроризмом

Добыча и
транспорт
газа

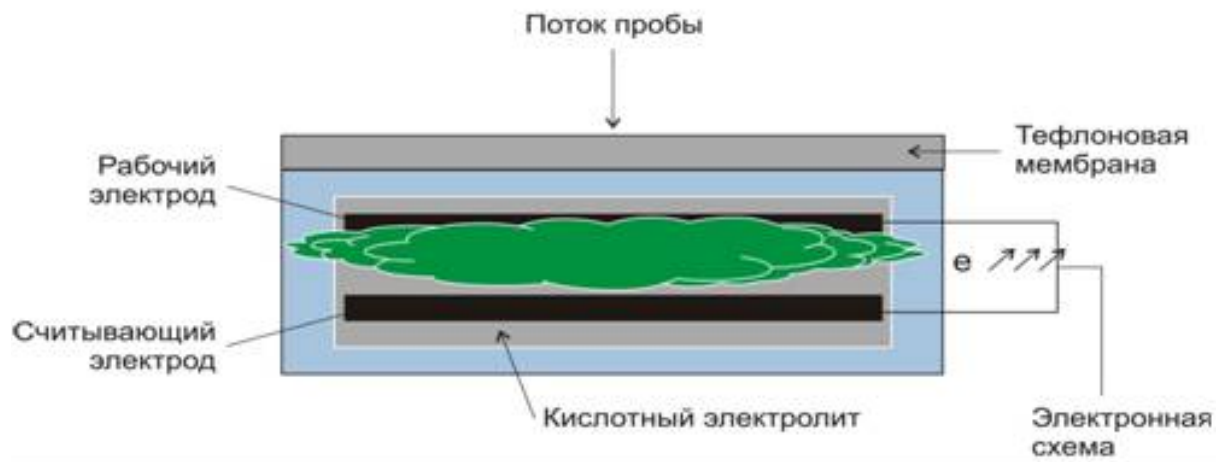
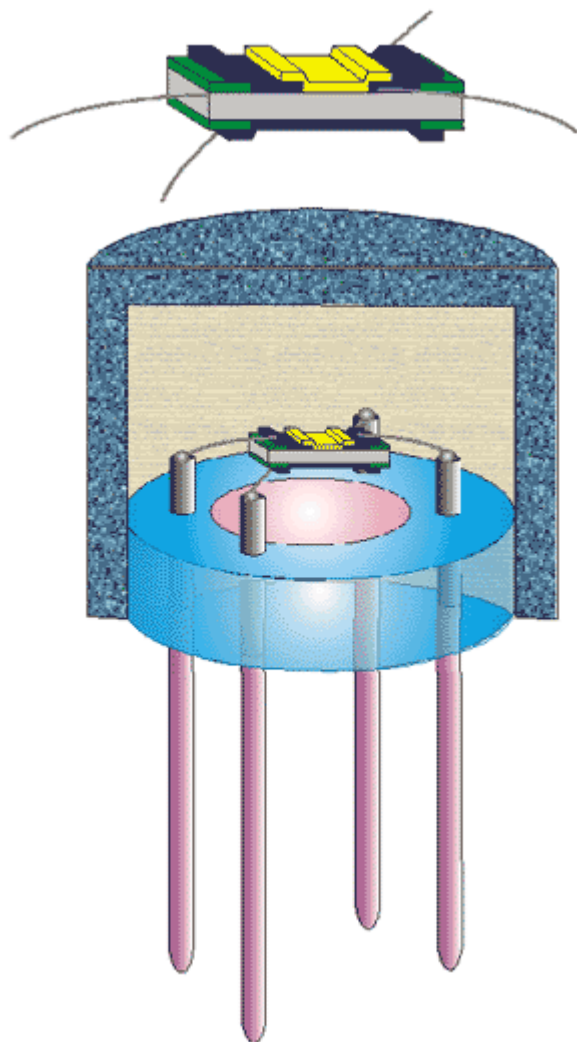
Спорт

Научные
исследовани
я

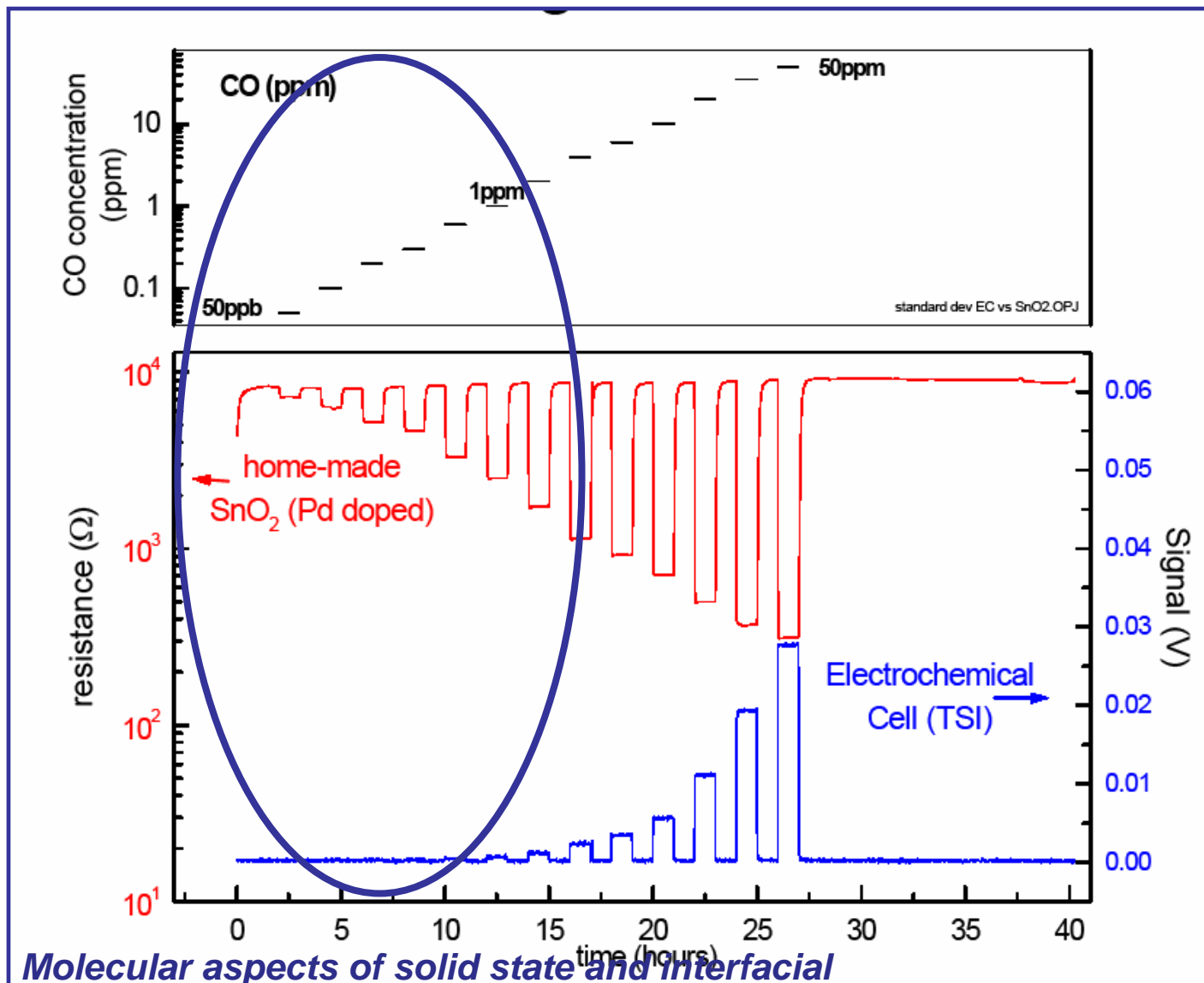
Транспорт
Авиация
Поезда
автомобил

Производство
материалов

Полупроводниковые / электрохимические сенсоры



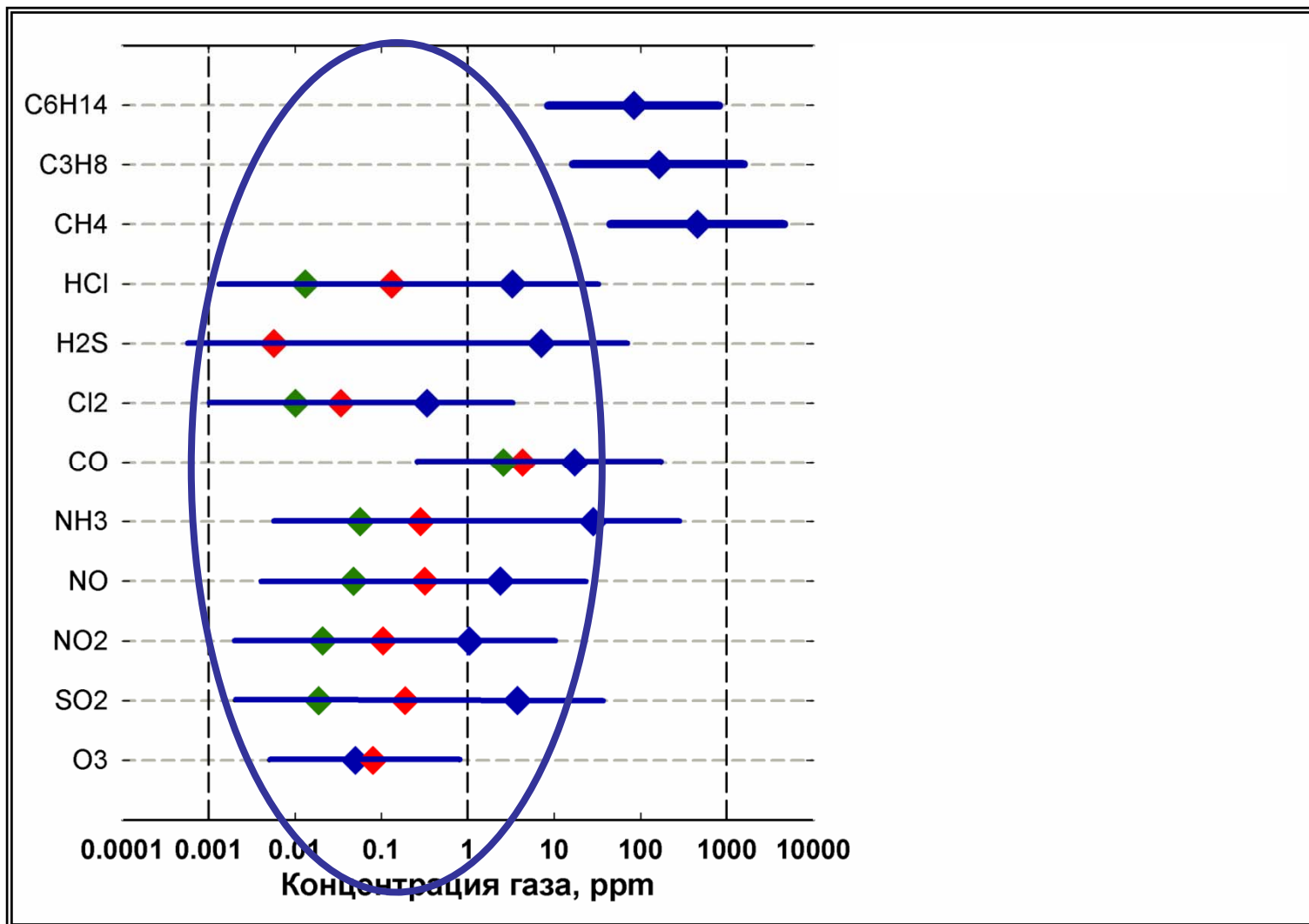
Полупроводниковые / электрохимические сенсоры



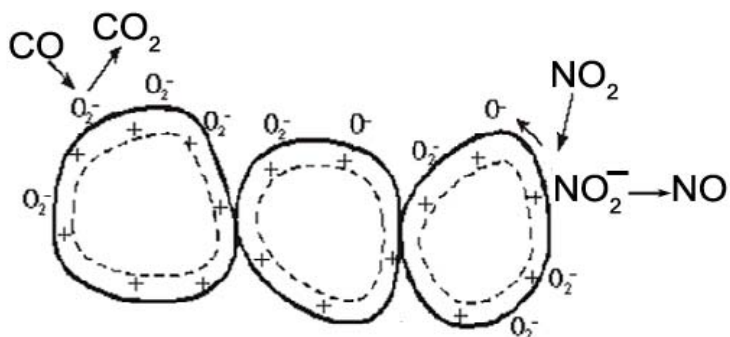
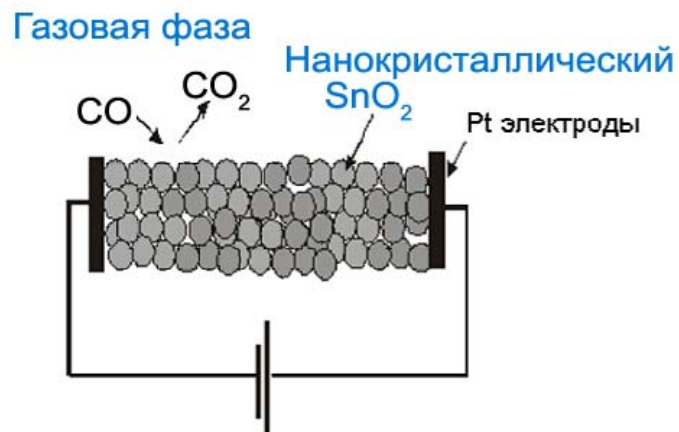
Molecular aspects of solid state and interfacial

electrochemistry, 26 – 31 August 2012, Dubna, Russia

Предельно допустимые концентрации

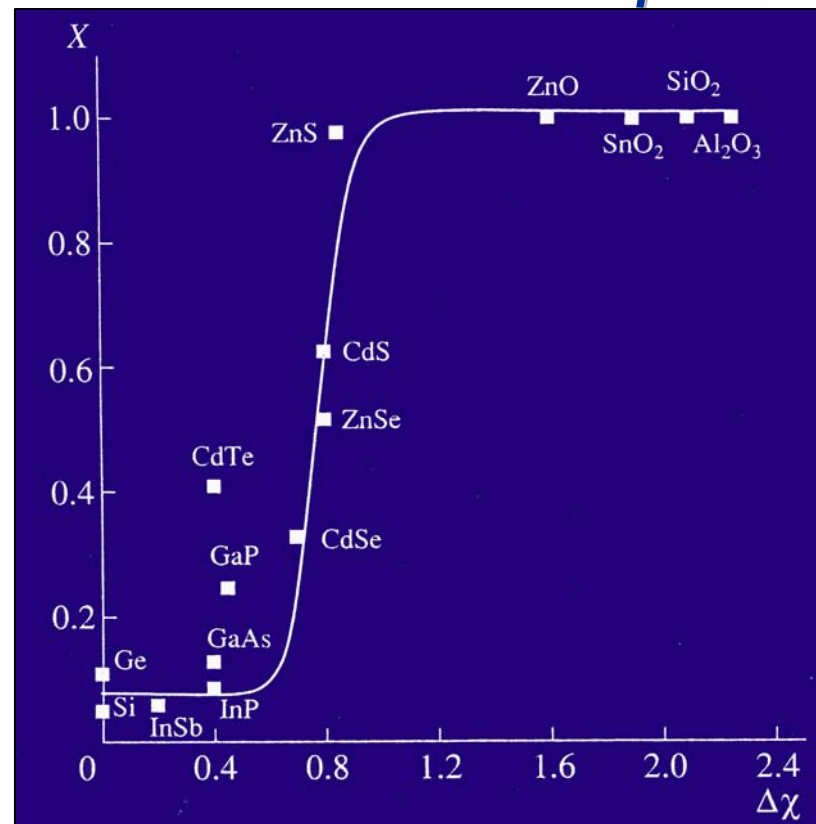


Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров



- ✓ адсорбция
- ✓ реакции на поверхности
- ✓ электронный транспорт
- ✓ кислородный транспорт

Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry, 26 – 31 August 2012, Dubna, Russia



SnO₂

- ✓ *n*-тип проводимости
- ✓ основные дефекты – вакансии кислорода

Процессы на поверхности полупроводниковых оксидов в условиях адсорбции

Адсорбция компонентов воздуха (O_2 , CO_2 , H_2O)

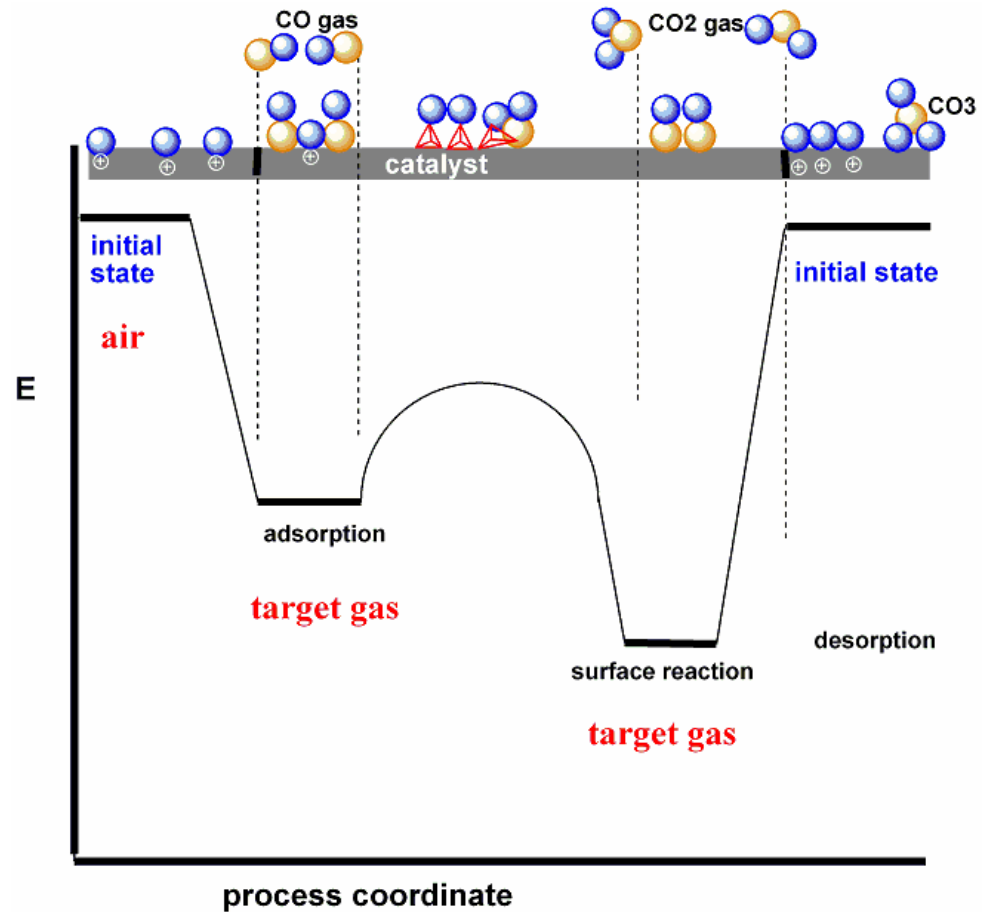
Адсорбция целевого газа

Реакции на поверхности

Транспорт носителей заряда

Транспорт кислорода

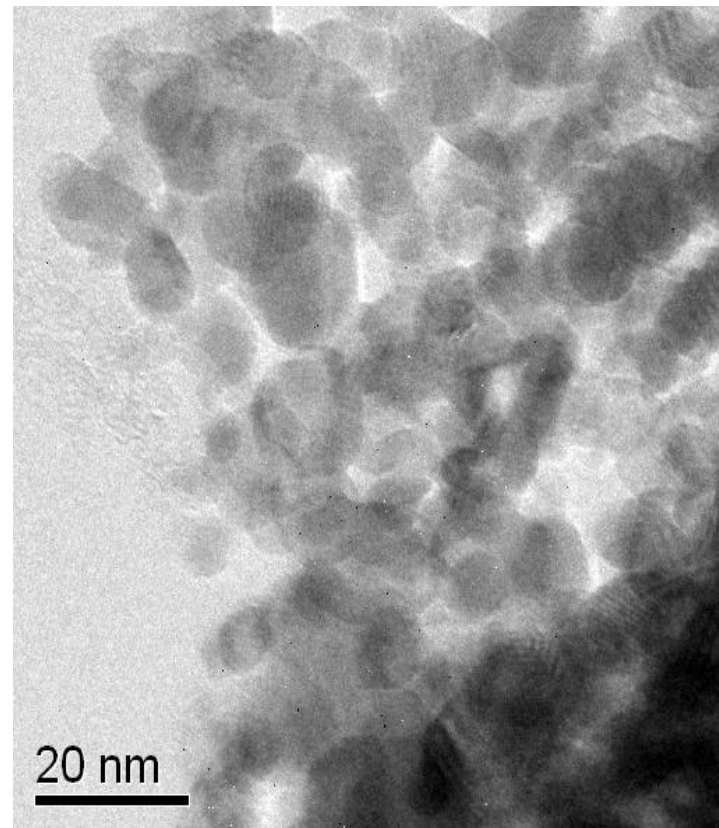
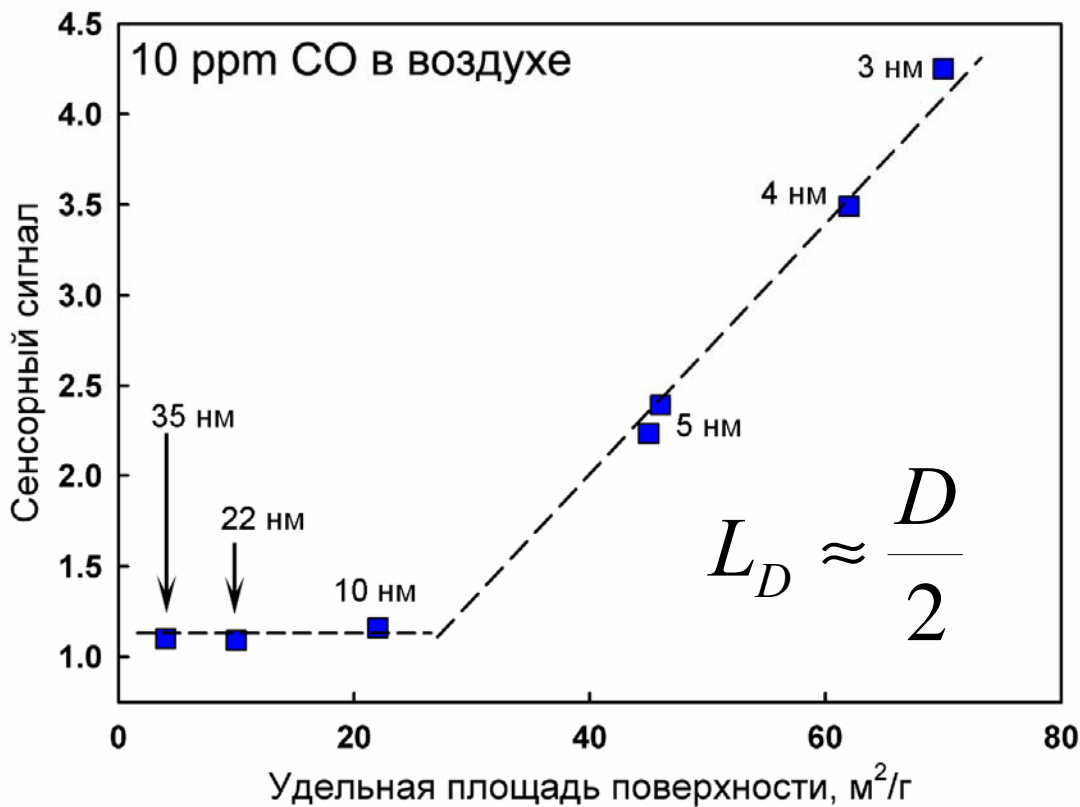
Десорбция продуктов реакции



Преимущества наноматериалов:
максимальный полезный объем
большая поверхность

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{8\pi n e^2}}$$

$$L_D \approx 3 - 50 \text{ нм}$$



Мотивации использования наноматериалов

1. Увеличение поверхности чувствительных материалов
2. Миниатюризация
3. Новые материалы, нитевидные кристаллы, гибридные неорганические – органические структуры.

Основные сенсорные параметры

Эффект наносостояния чувствительного материала

Величина сигнала

+

Селективность

-

Стабильность

-

Время отклика

+

Время возврата

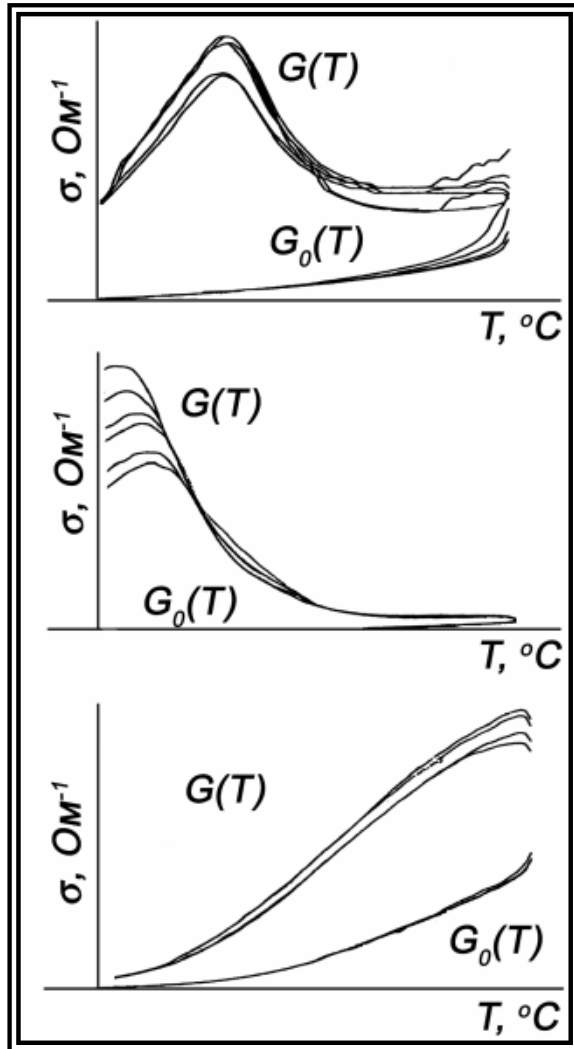
+

Энергопотребление

Рабочая температура

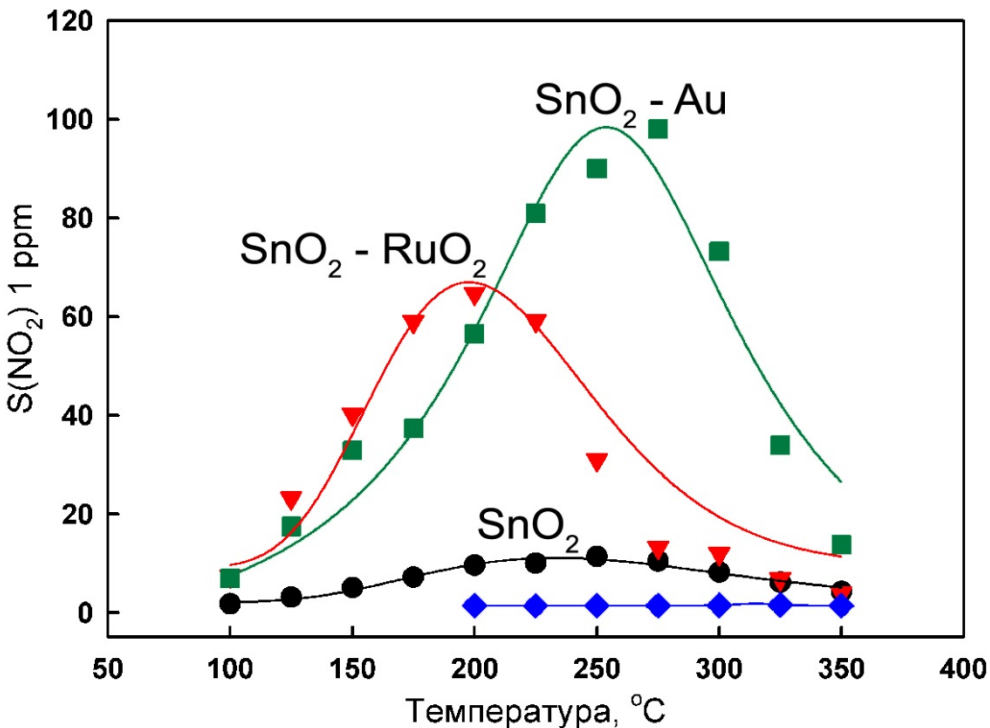
Линейность сигнала

Подходы к повышению селективности: I. Температура измерений



- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций

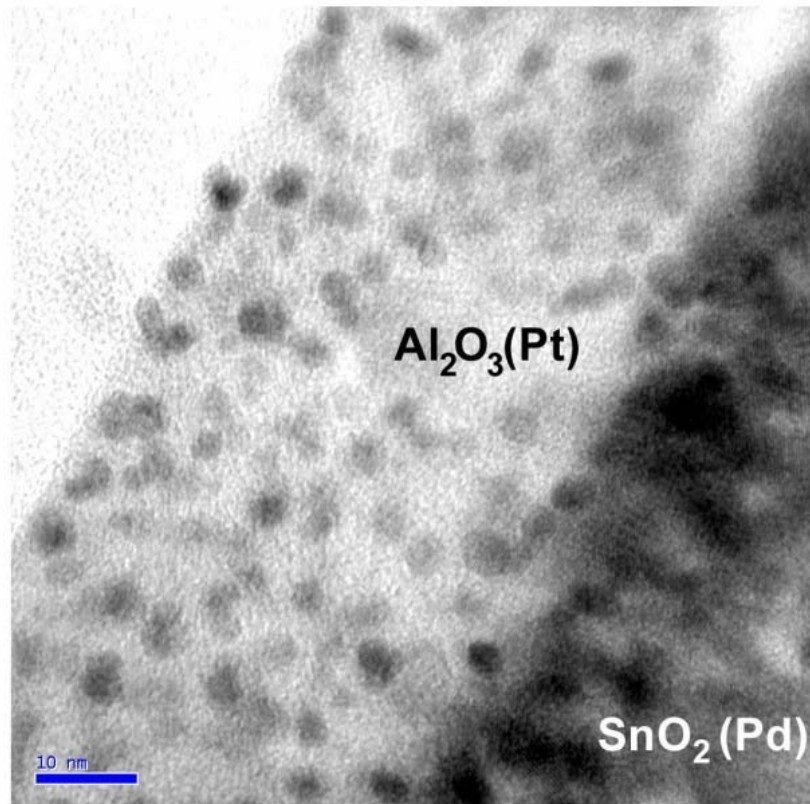
Подходы к повышению селективности: II. Введение катализатора



- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Изменение кислотно-основных свойств поверхности
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций

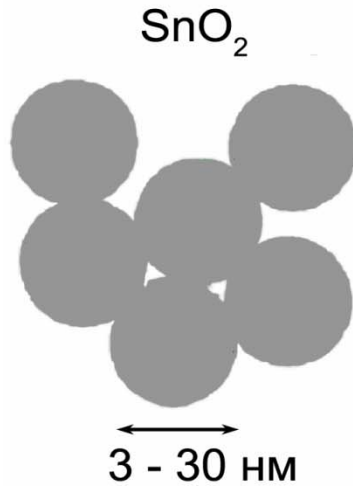
Подходы к повышению селективности:

III. Фильтрующий слой

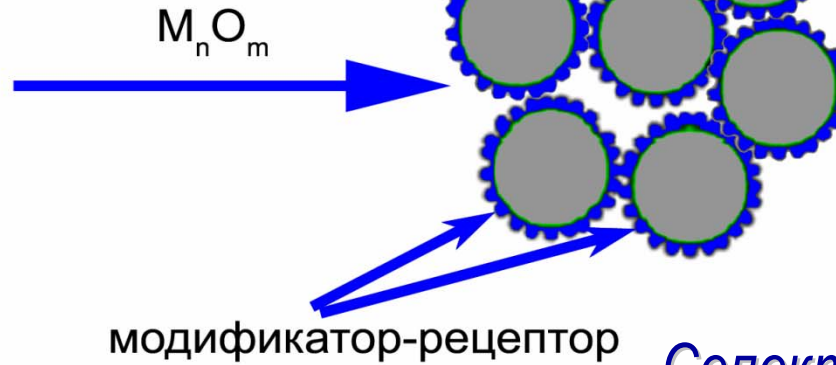


- ✓ Модификация органическими молекулами
- ✓ Пассивный фильтр (размерный эффект)
- ✓ Активный фильтр (каталитический эффект)

полупроводник - преобразователь
электрического сигнала



Неселективное
взаимодействие



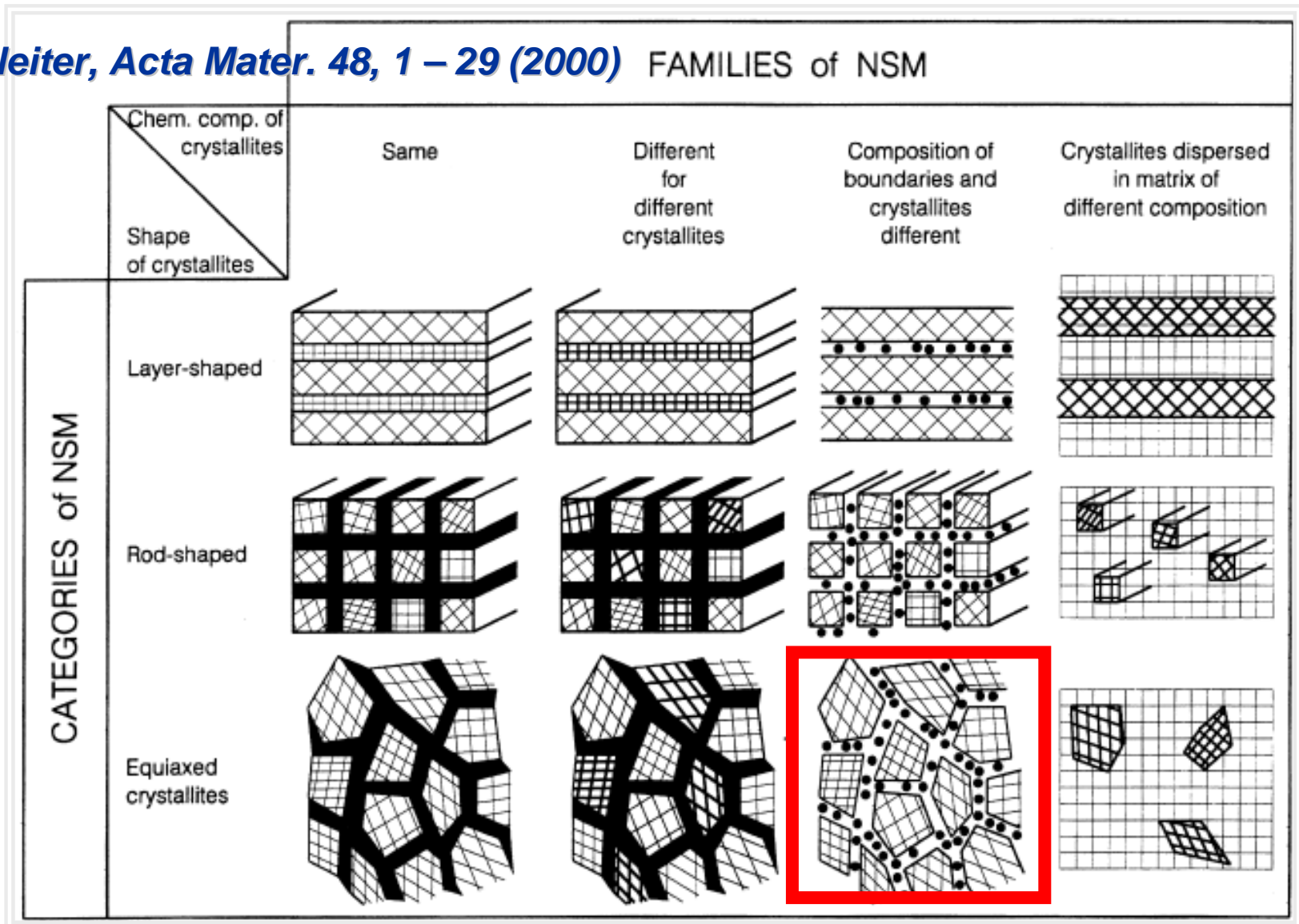
Селективное
взаимодействие

Роль модификатора:

- ✓ Изменение типа и числа адсорбционных центров
- ✓ Spillover-эффект;
- ✓ Селективные химические реакции с целевым газом

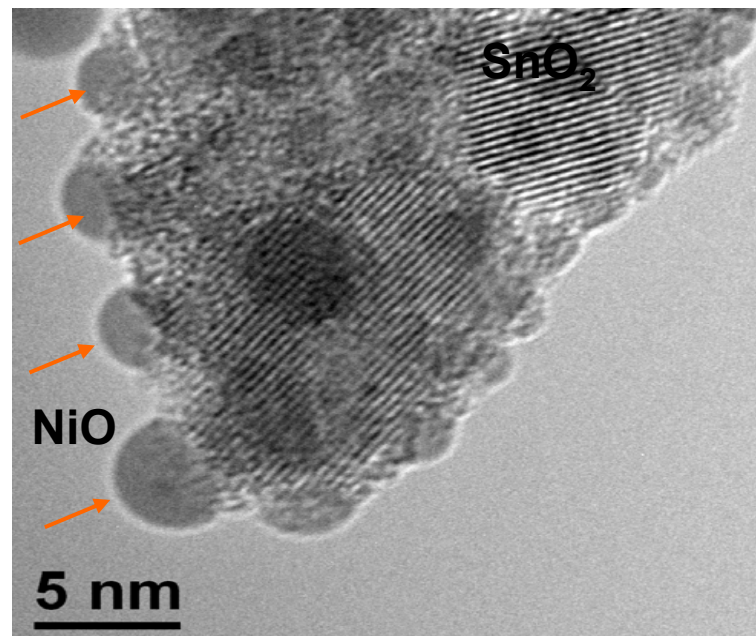
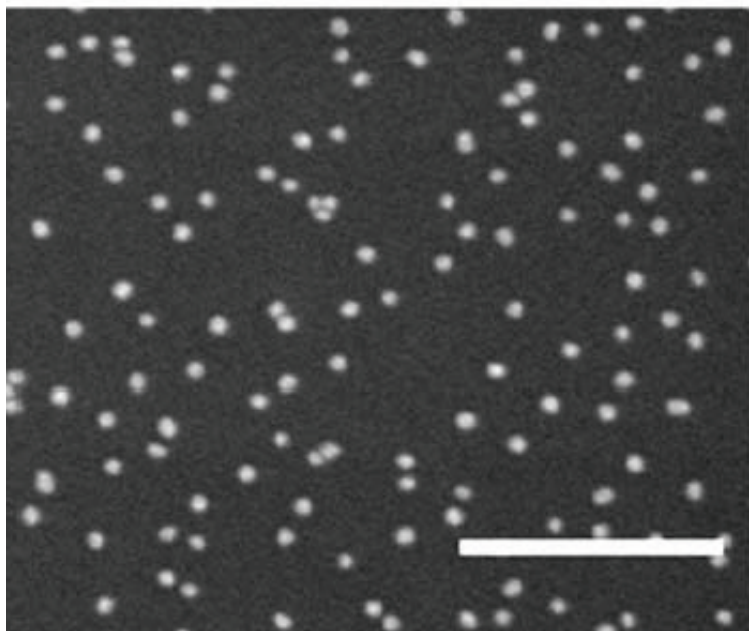
Классификация наноструктурированных материалов

H. Gleiter, *Acta Mater.* 48, 1 – 29 (2000) FAMILIES of NSM



Распределение модификатора в матрице SnO_2

Au clusters



Способы введения модификаторов

- ✓ Пропитка
- ✓ Соосаждение
- ✓ Анионная адсорбция
- ✓ Пиролиз аэрозоля
- ✓ Лазерная абляция
- ✓ Электрохимическое осаждение

Адсорбционные центры на поверхности оксидов

Lewis acidic – basic sites

Lewis base - electron donor

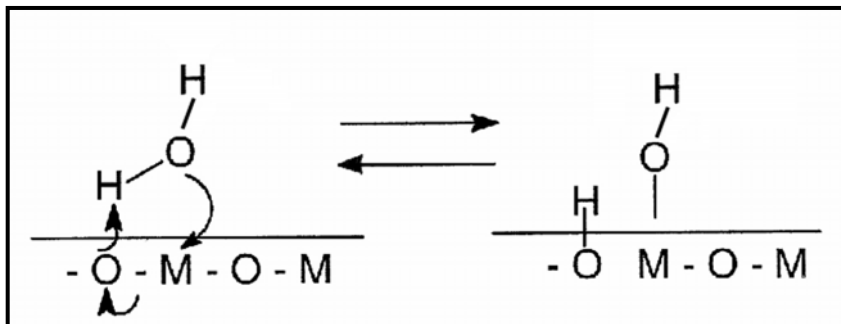
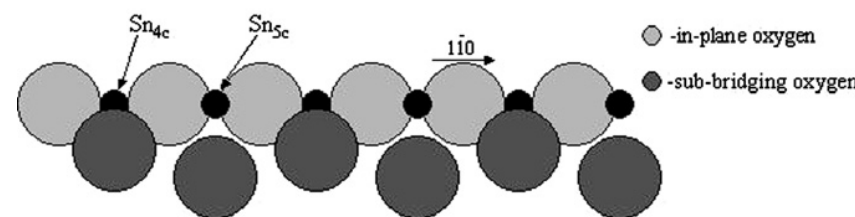
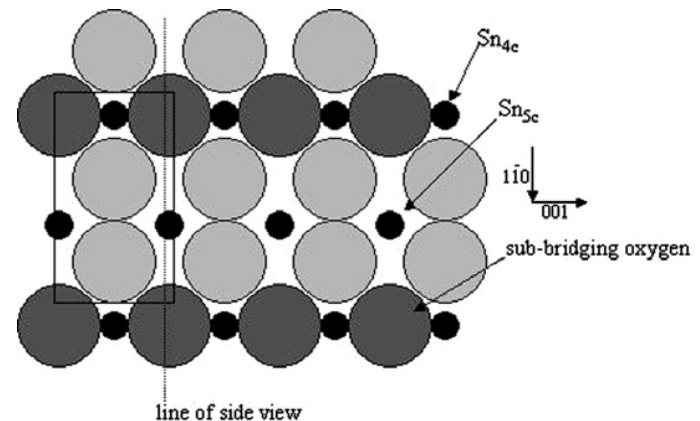
Lewis acid - electron acceptor

Brønsted acid sites –

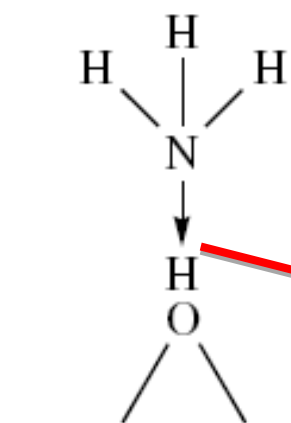
surface hydroxyls

B: - O^{2-} , O^{n-}_{ads}

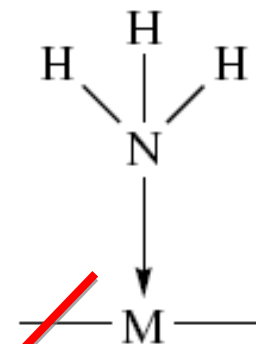
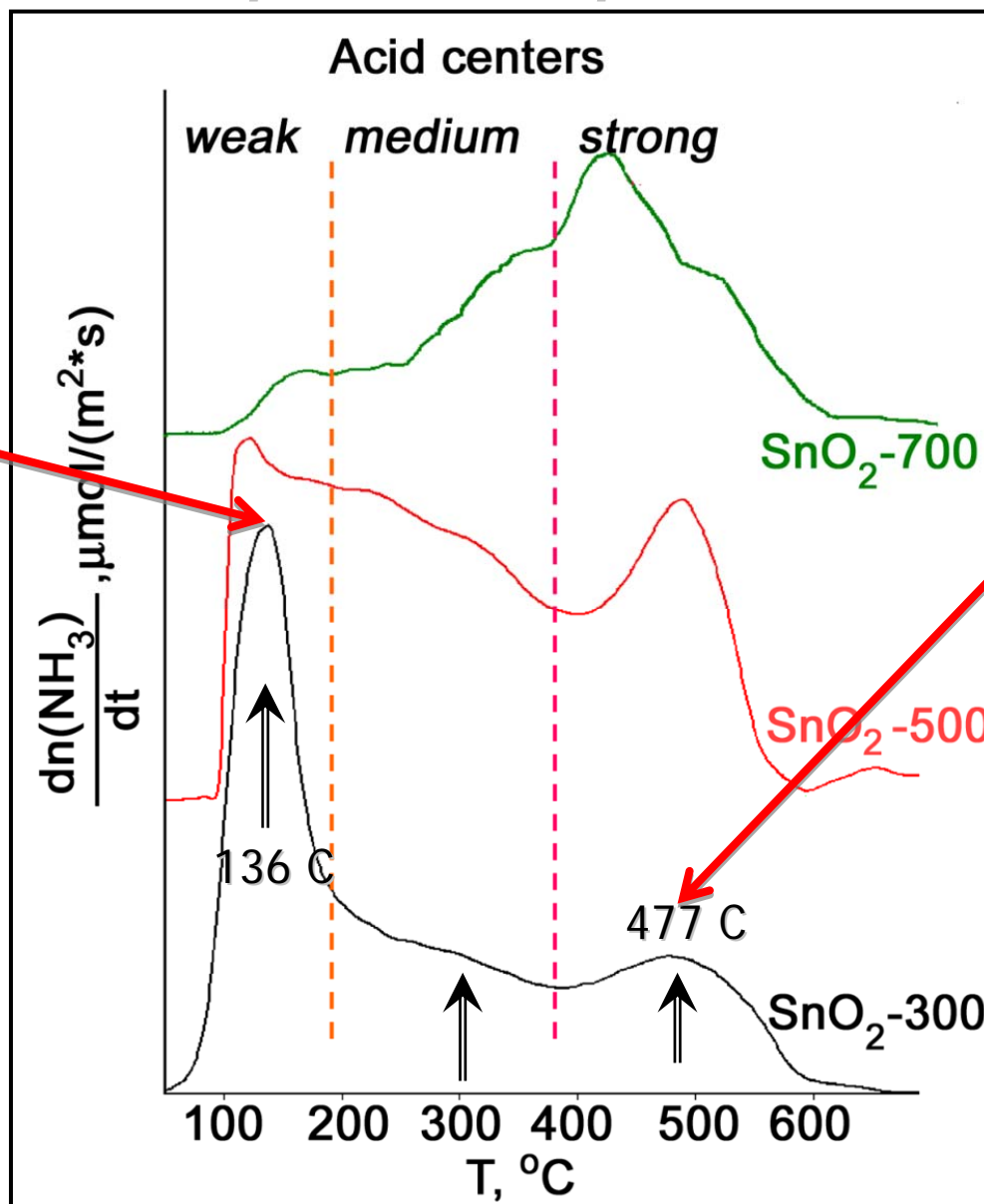
A: - Sn_{4c} , Sn_{5c}



Кислотные центры на поверхности оксидов

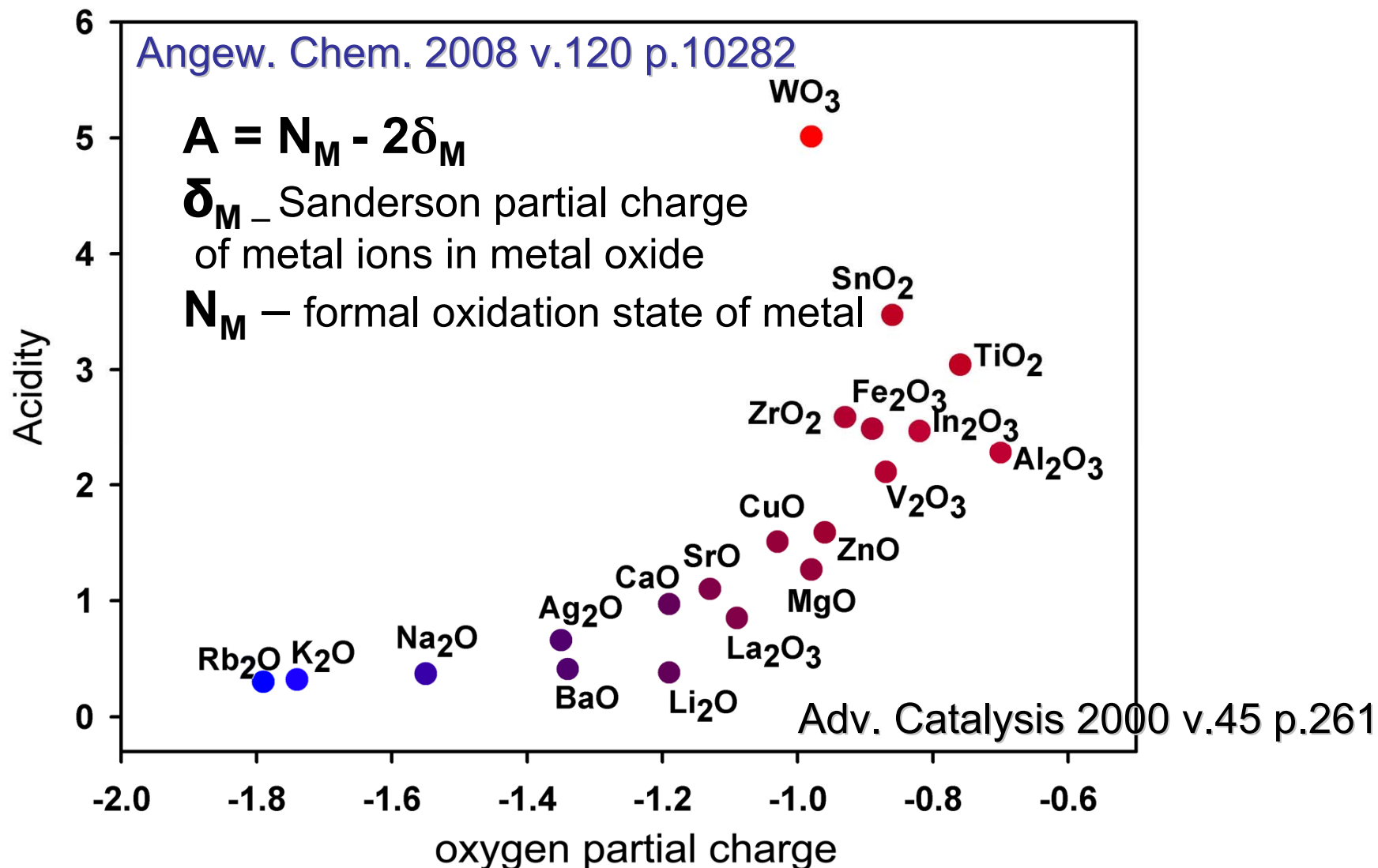


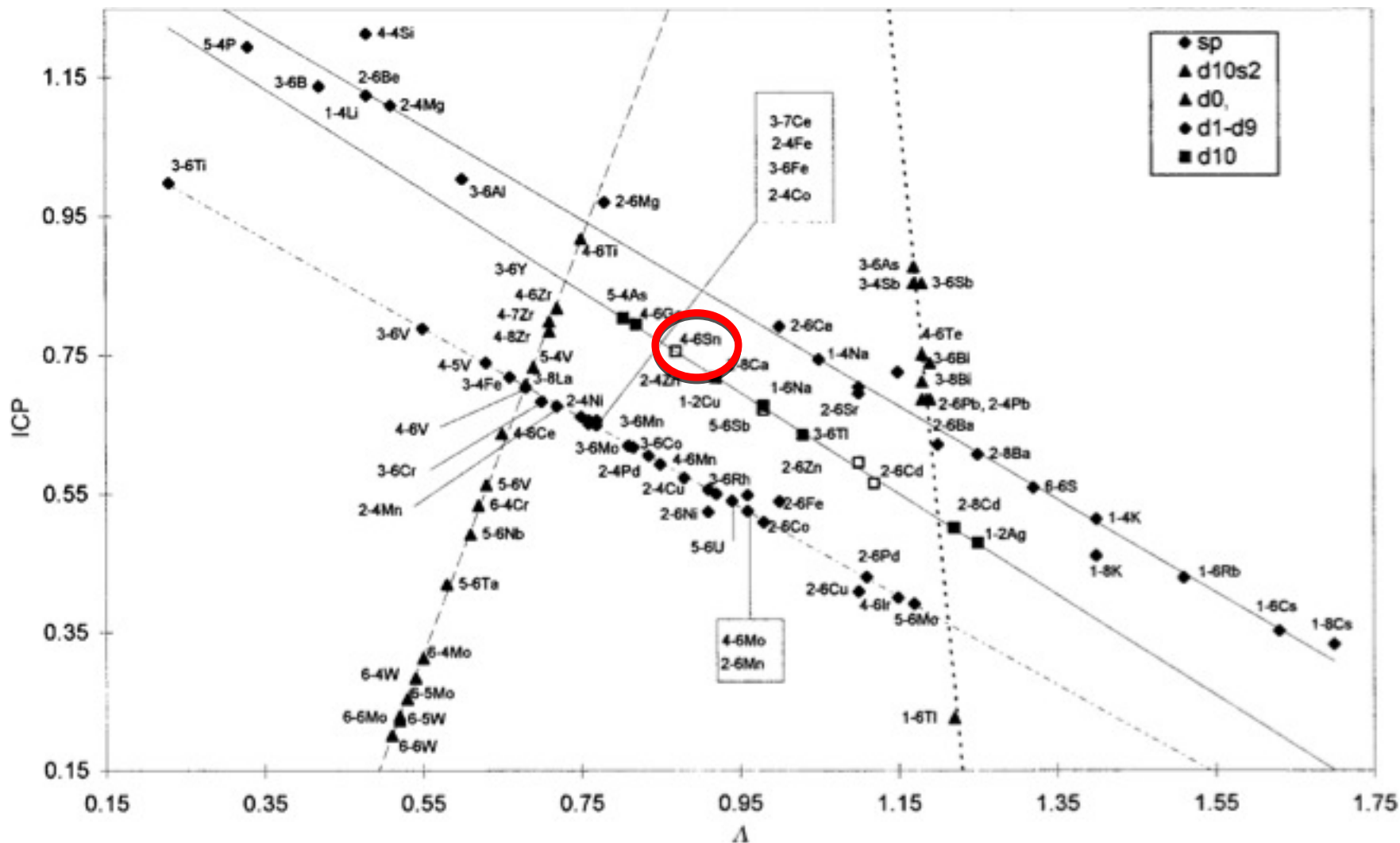
Гидроксильные группы



Координационно
ненасыщенные
катионы

Кислотность оксидов металлов

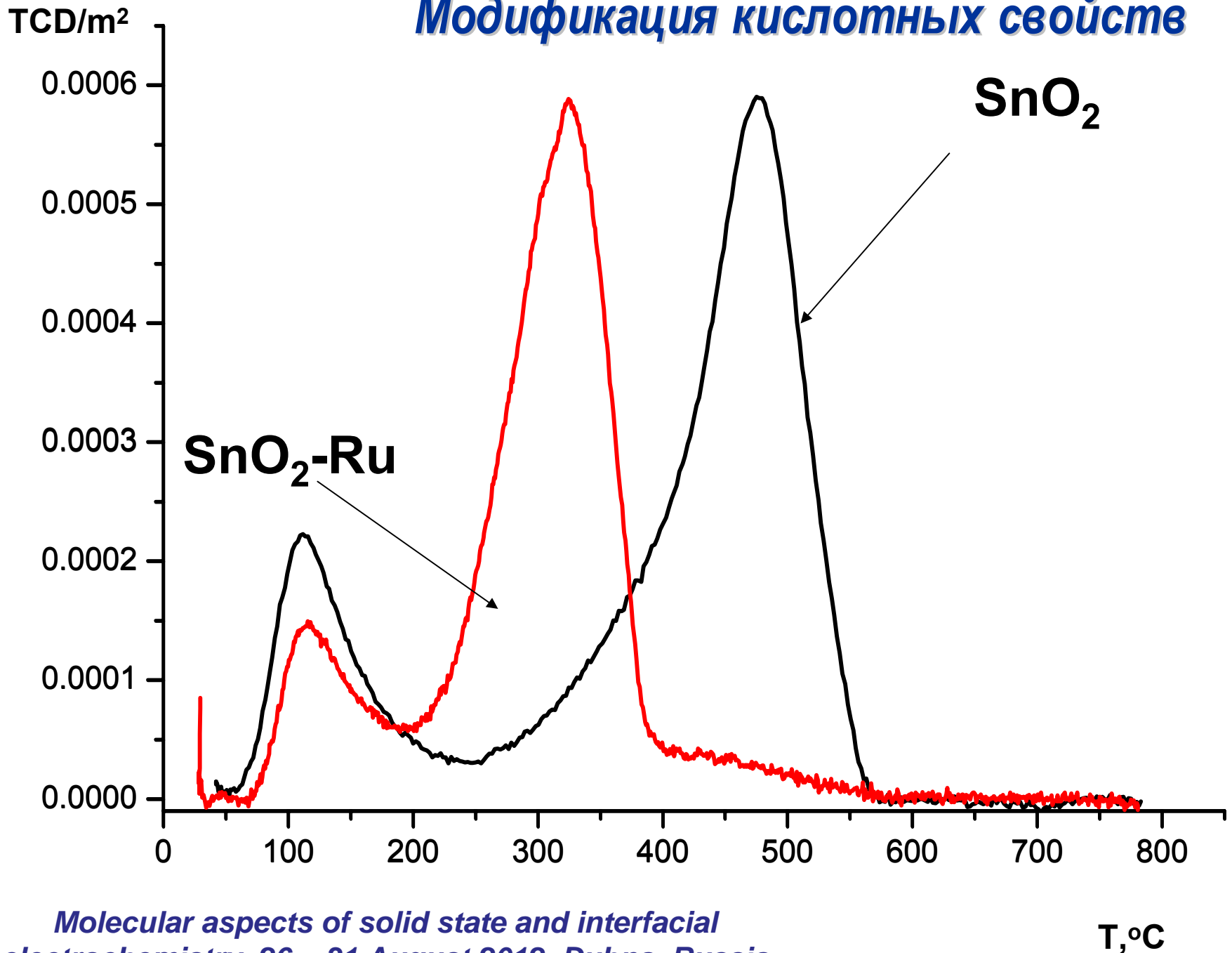




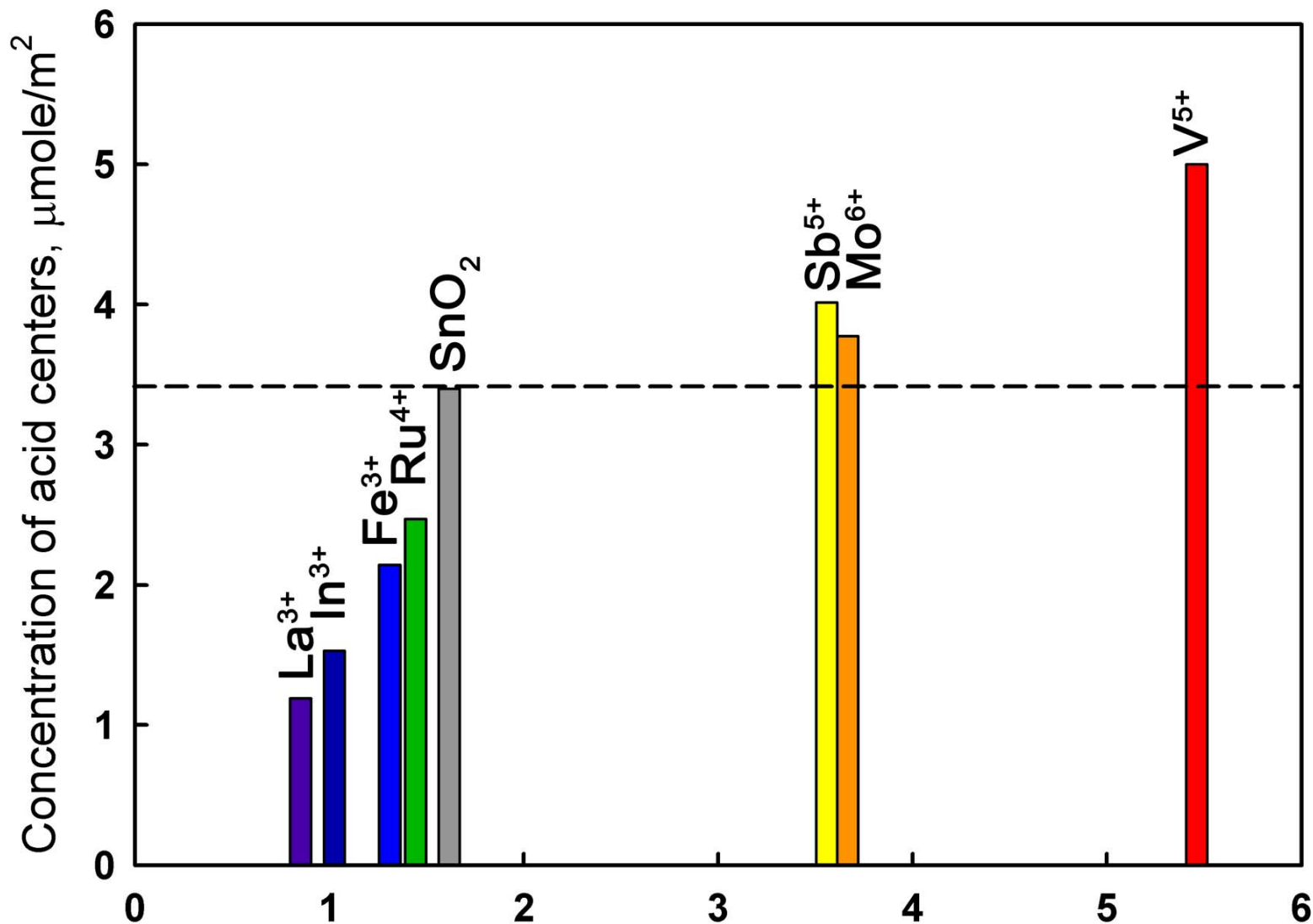
$$ICP = \log(Z/r^2) - A\chi + B$$

$$\Lambda = 1.67(1 - 1/\alpha_0)$$

Модификация кислотных свойств

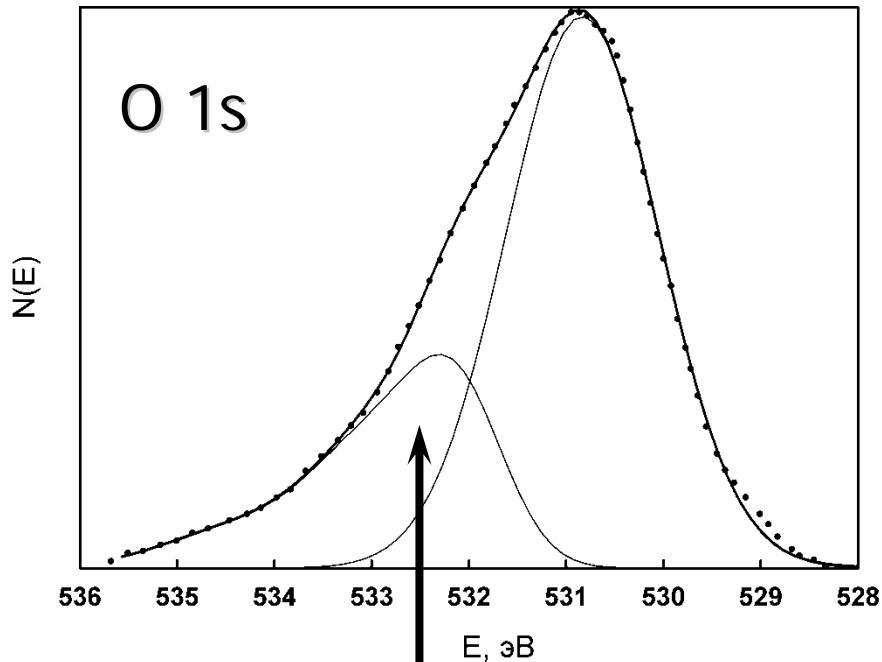


Модификация кислотных свойств



Lewis acid strenght of cation M^{n+} (Zhang, 1982)

Основные центры на поверхности оксидов

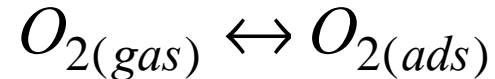


$O_{(ads)}^-$	531.2-531.5 эВ
$O_{2(ads)}^-$	532.7 эВ
$O_{2(ads)}$	532.6 эВ
$OH_{(ads)}$	532.0, 531.8 эВ

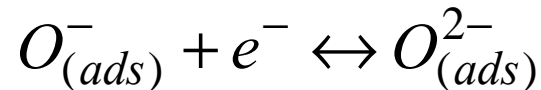
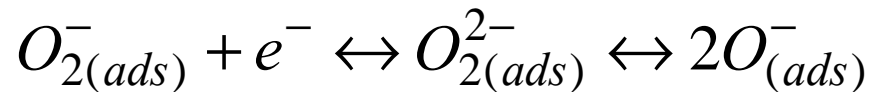
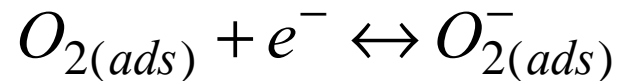
➤ Кислород кристаллической решетки

➤ Хемосорбированный кислород

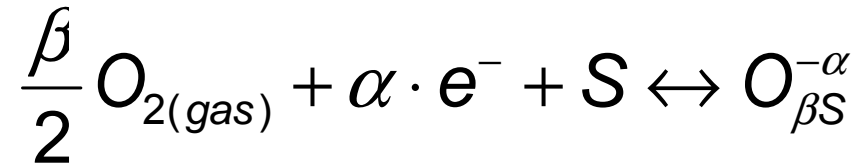
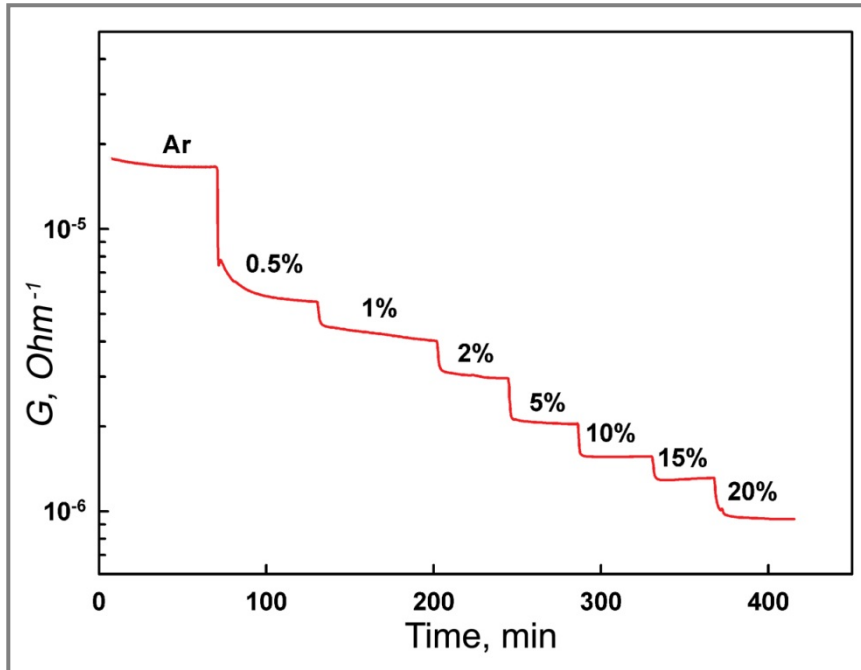
Физическая адсорбция



Хемосорбция



Зависимость проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе



$$\lg G - \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) = \text{const} - m \lg p_{\text{O}_2}$$

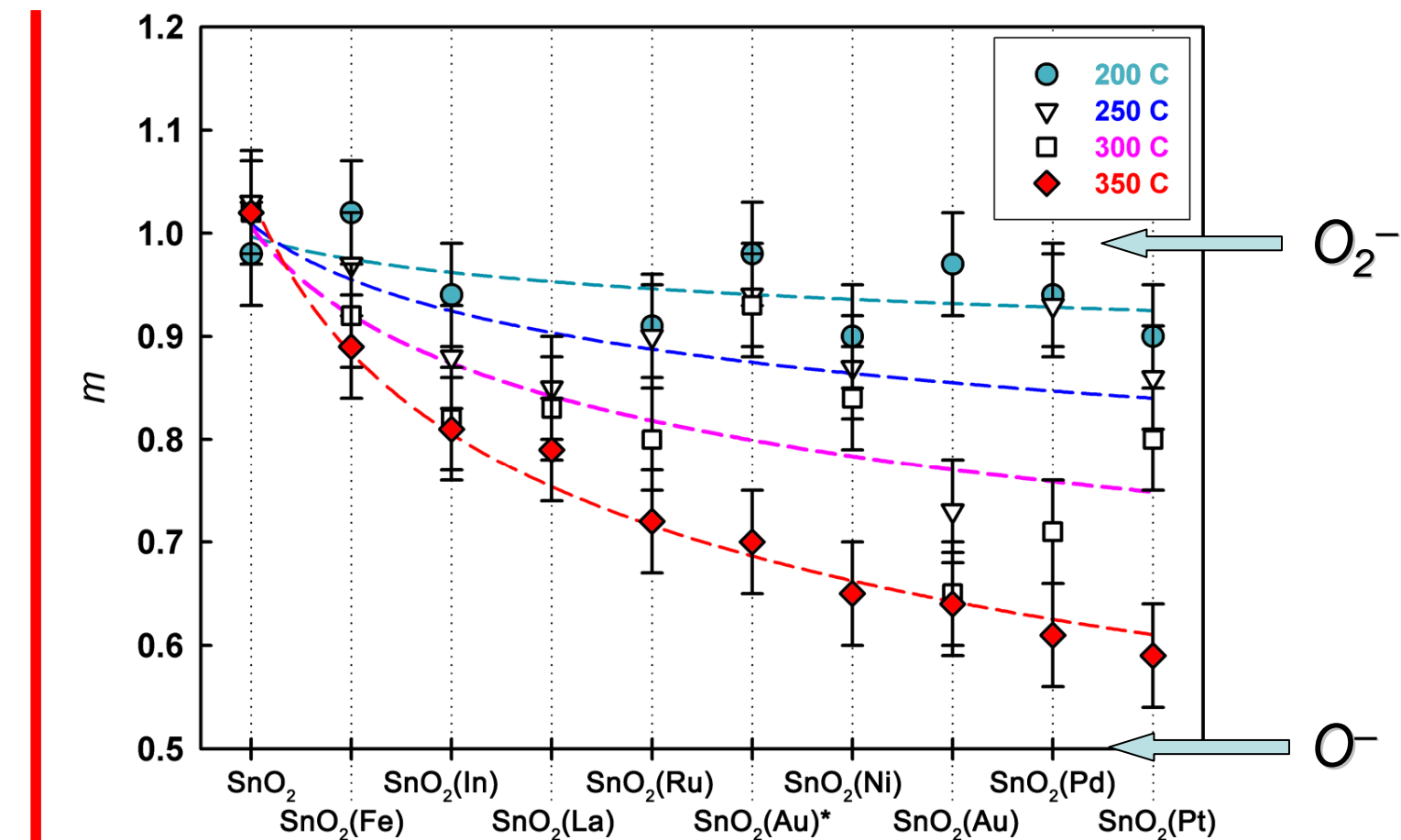
$$\text{O}_2^{-} : \quad m = 1$$

$$\text{O}^{-} : \quad m = 0.5$$

$$\text{O}^{2-} : \quad m = 0.25$$

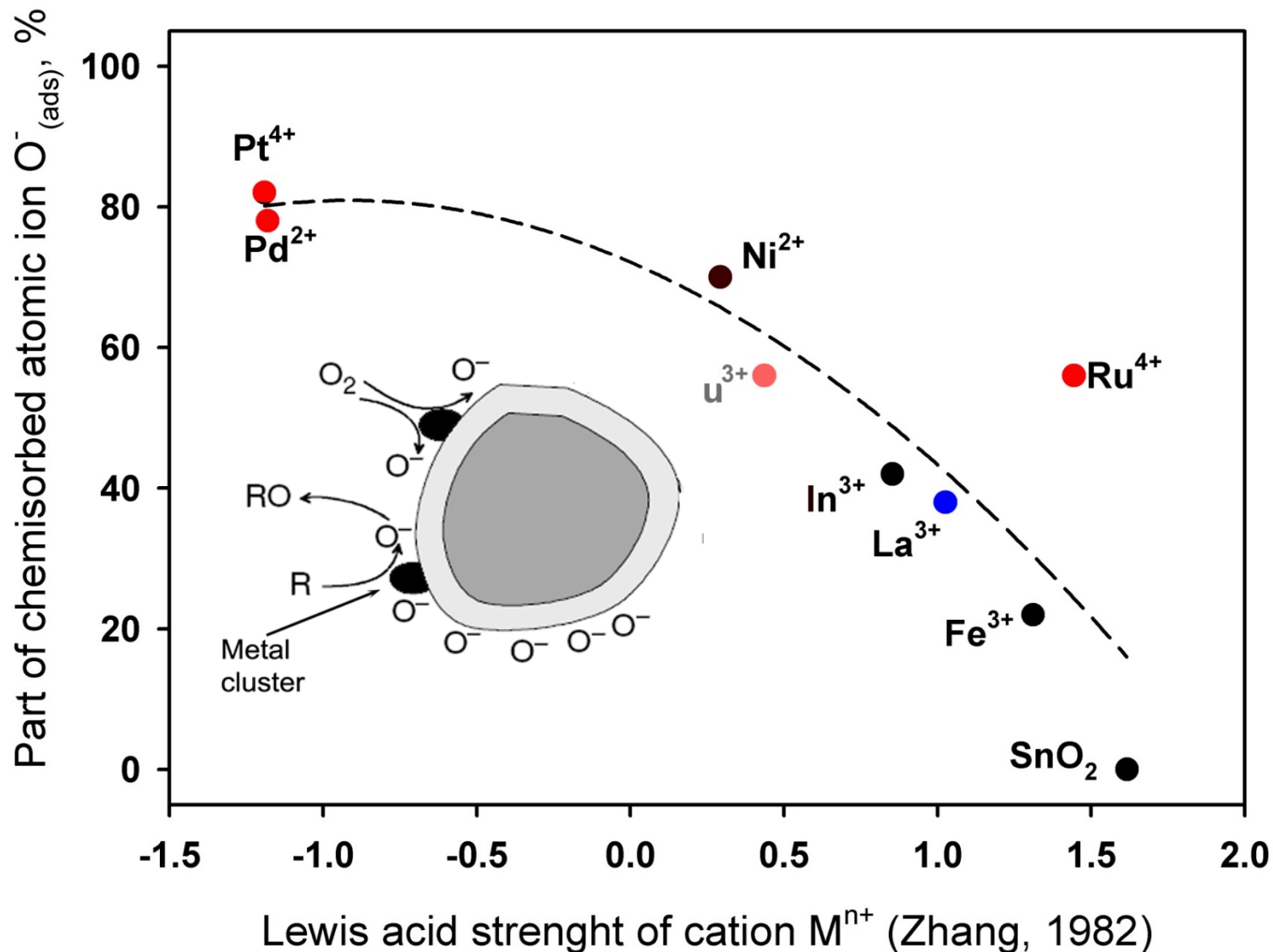
* N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of Electroceramics*, 7, 143-167, 2001

Модификация основных свойств

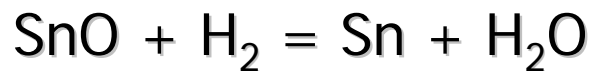
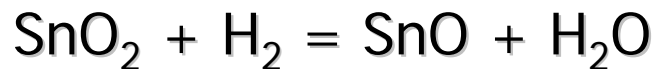
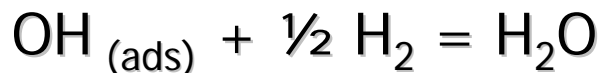
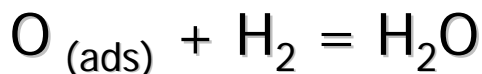
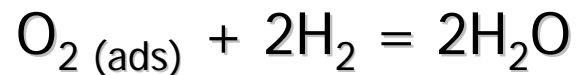


Fe < In < La < Ru < Ni < Au < Pd < Pt
[O⁻] / [O₂⁻]

Модификация основных свойств



Модификация основных свойств



Material

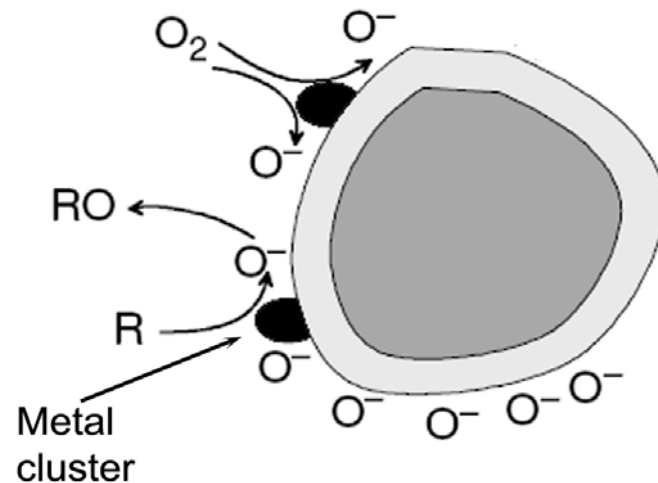
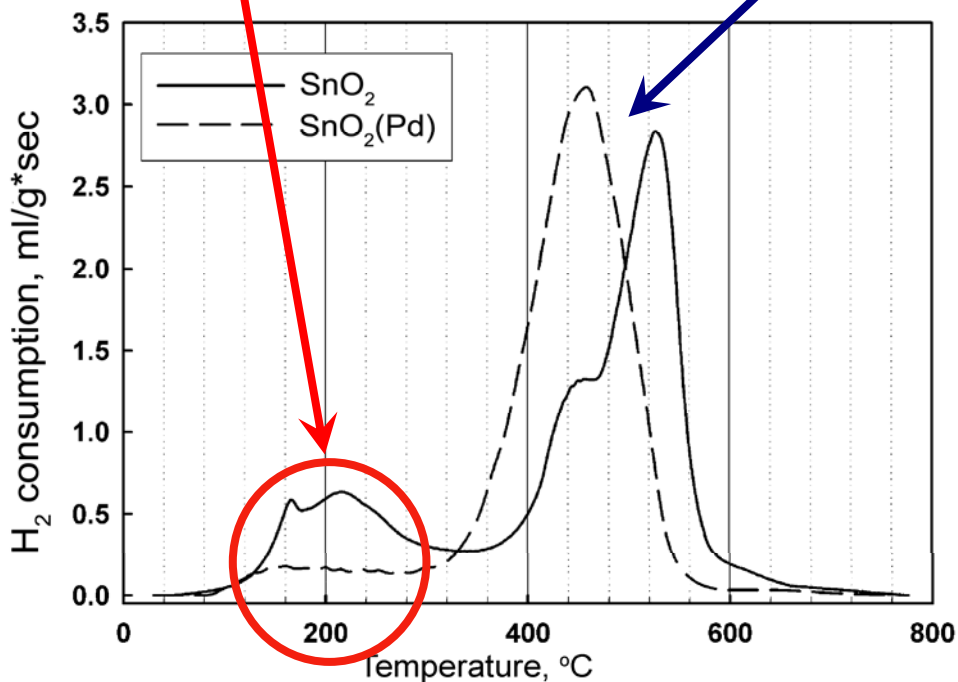
H₂ Volume
mmol/m²

SnO₂ 36

SnO₂ – Fe₂O₃ 32

SnO₂ – Pd_nO_m 18

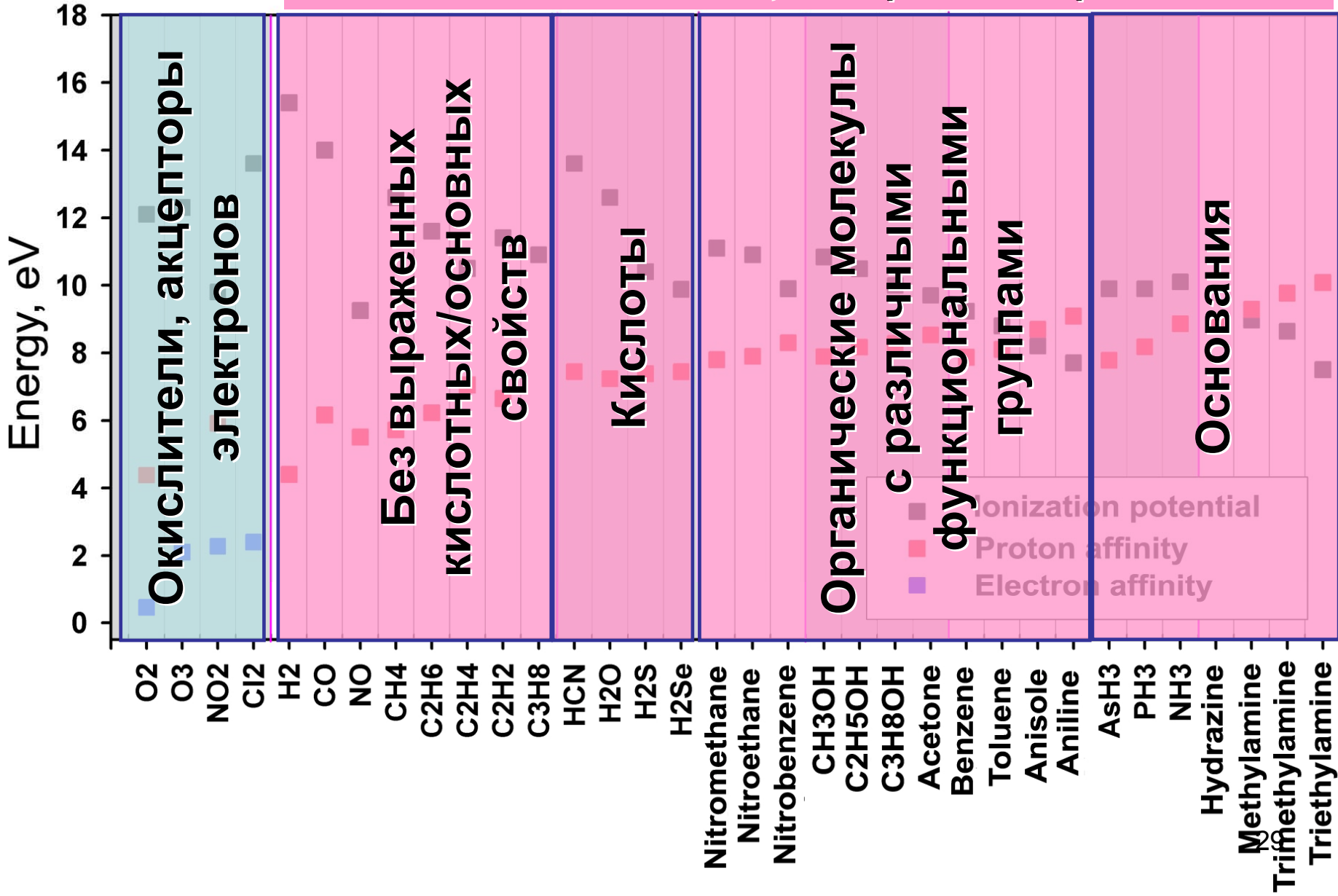
SnO₂ – Pt_nO_m 12





Классификация газов

Восстановители, доноры электронов



Дизайн селективных материалов

Целевые газы

Восстановители

NO₂
Окислители

CO
Без
выраженных
кислотных/
основных
свойств

NH₃
основания

H₂S
кислоты

Модификаторы

:

Благородные металлы:
Pt, Pd, Ru, Rh,
Au

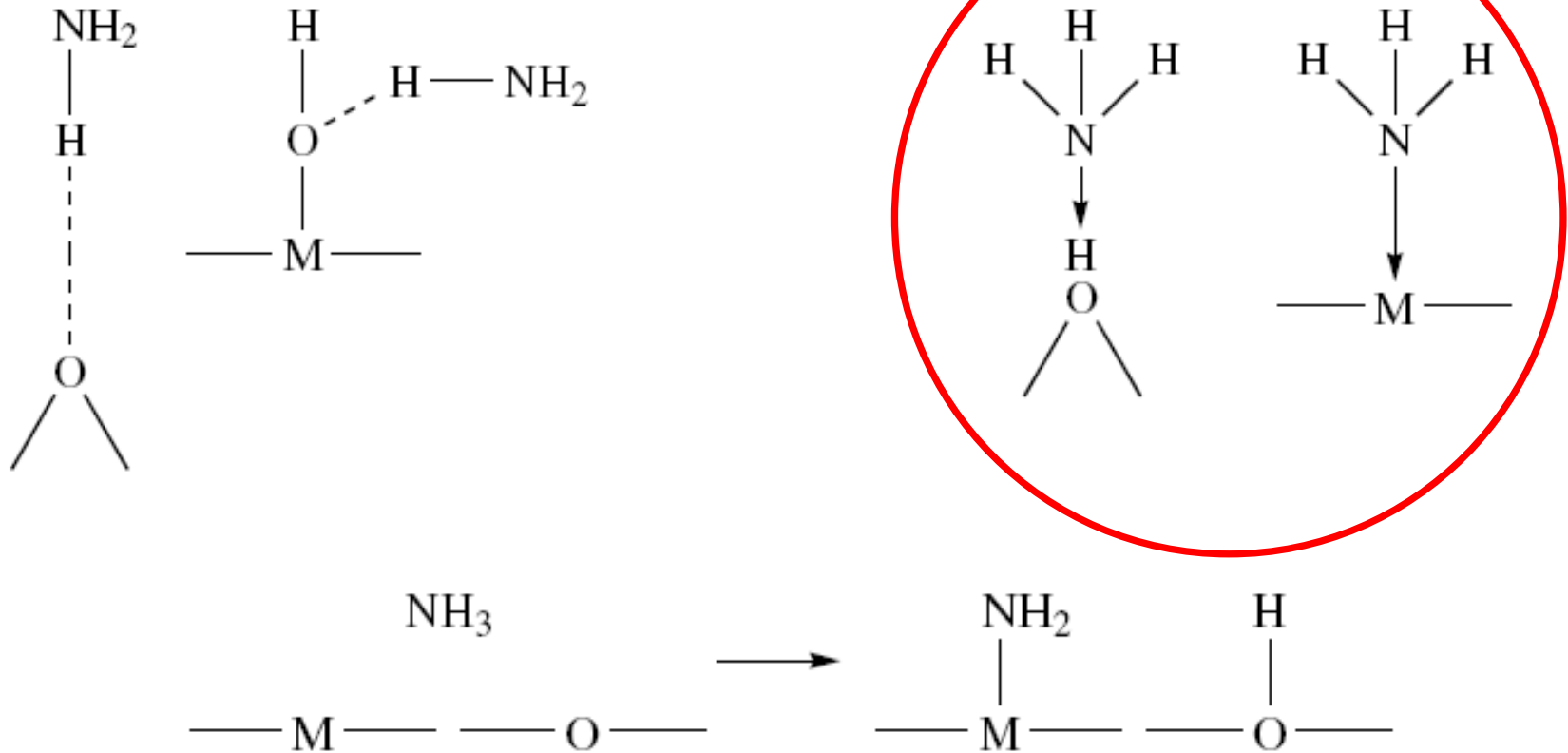
Кислотные оксиды:
V₂O₅, MoO₃, WO₃

Основные оксиды:
Fe₂O₃, In₂O₃, La₂O₃

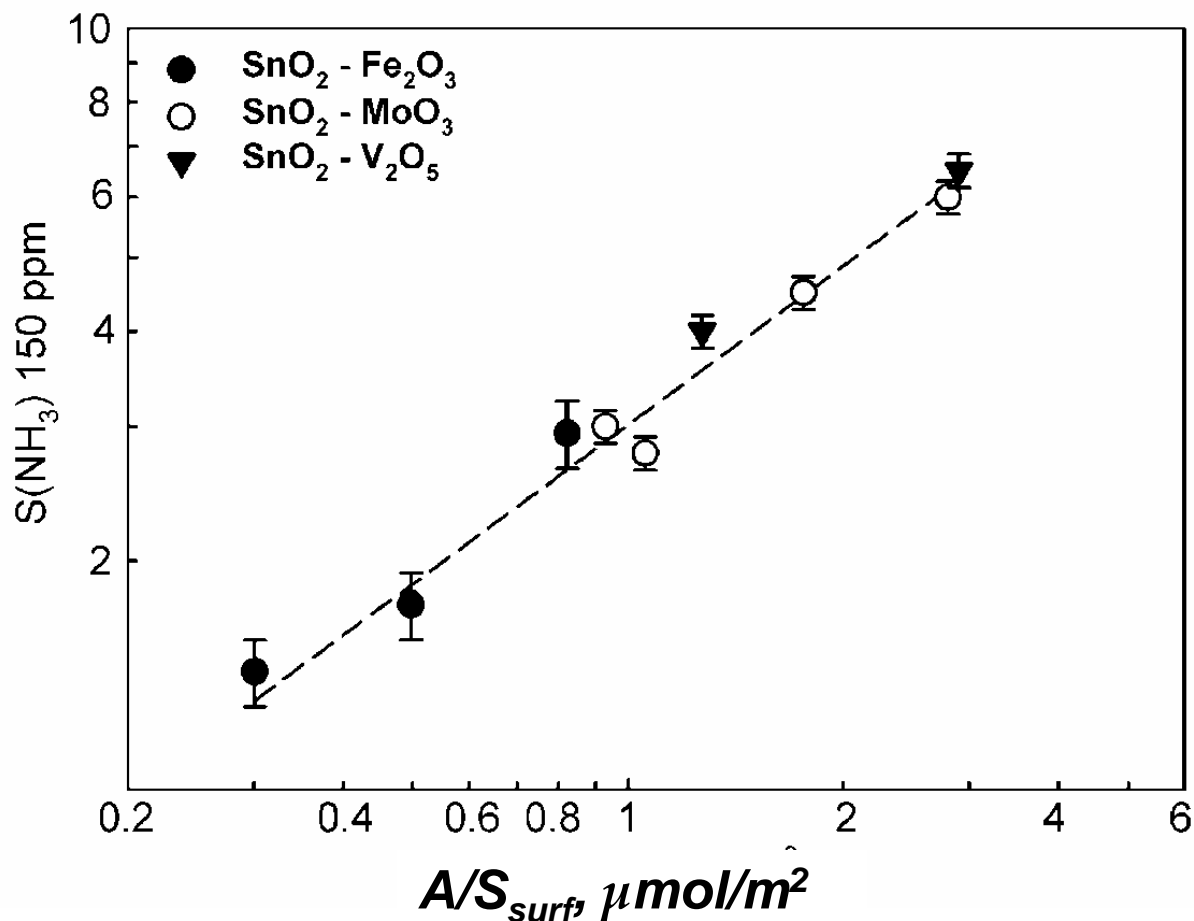
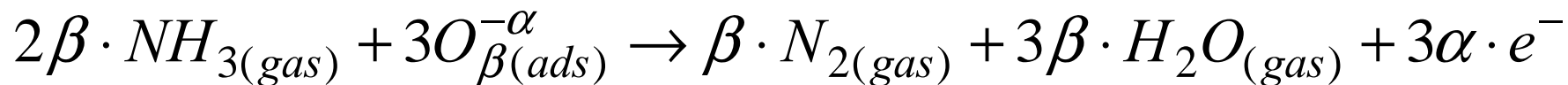
1. Донорные модификаторы
2. Благородные металлы:
Pt, Pd, Ru, Rh, Au

Пример: детектирование NH_3

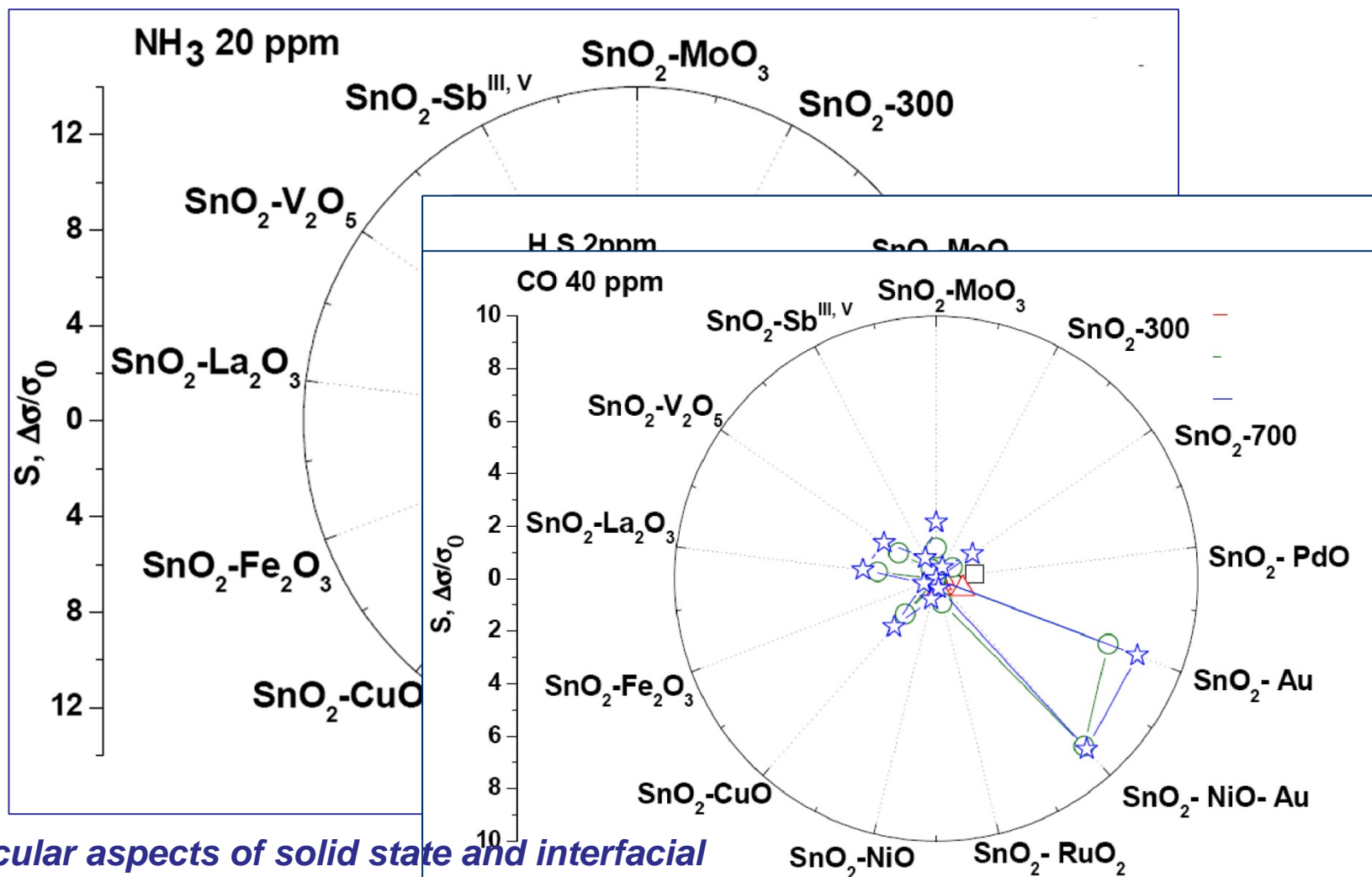
адсорбция NH_3



Детектирование NH_3 : сухой воздух



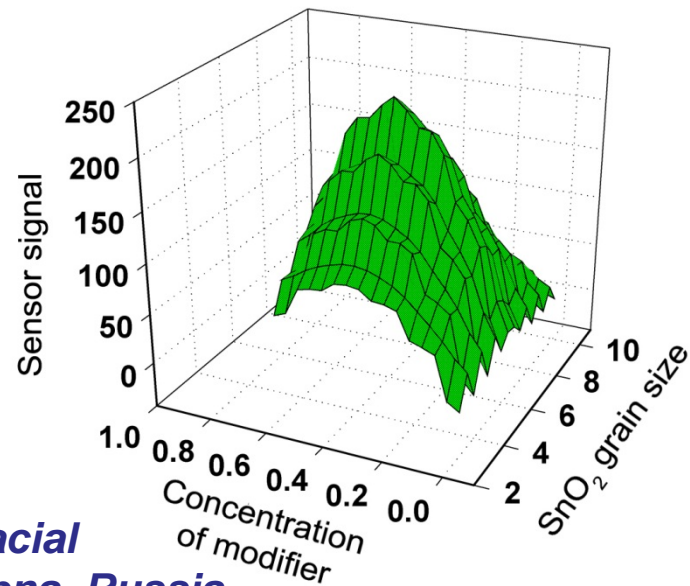
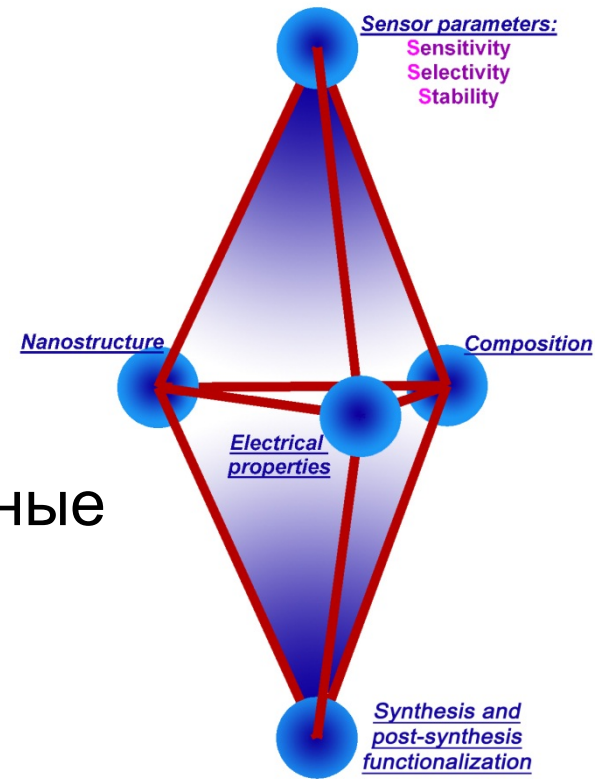
Детектирование NH_3 : влажный воздух, $RH = 30\%$



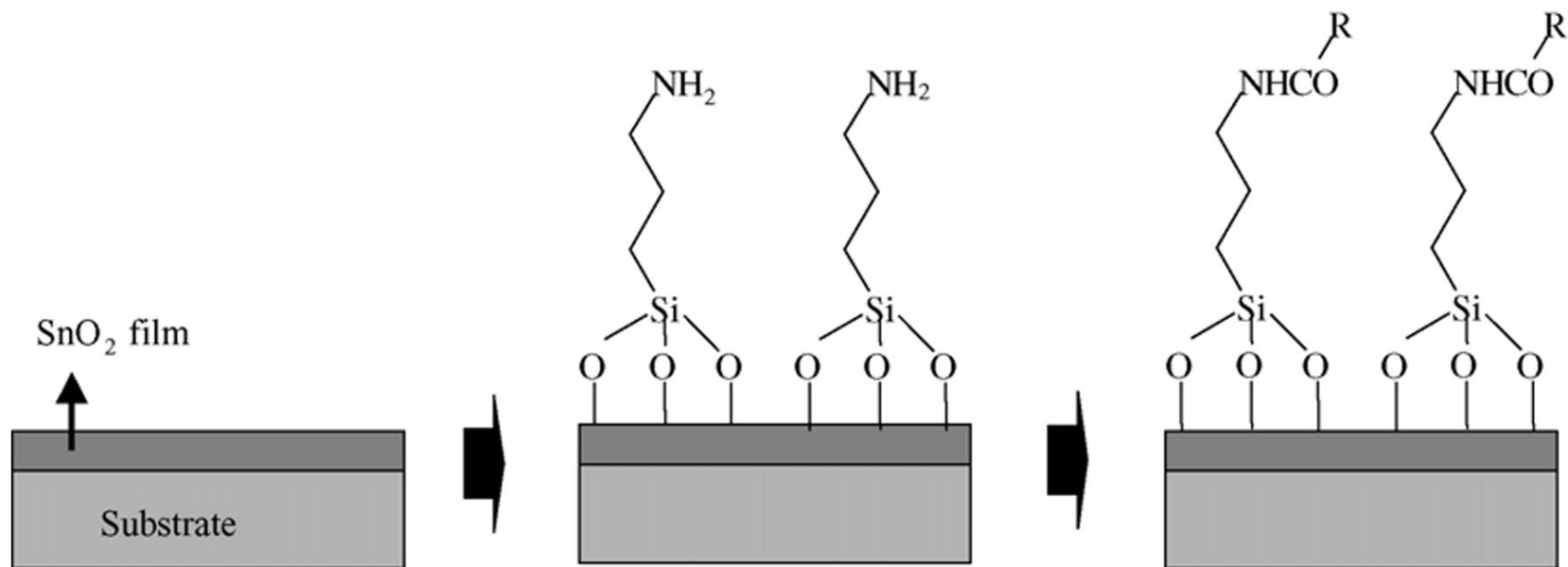
➤ Отсутствие однозначной корреляции между каталитической активностью модификатора и сенсорным сигналом модифицированного материала

➤ Необходимо учитывать дополнительные параметры:

- ✓ Концентрация целевого газа
- ✓ Перекрестная чувствительность
- ✓ Влияние влажности
- ✓ Наноструктура чувствительного материала

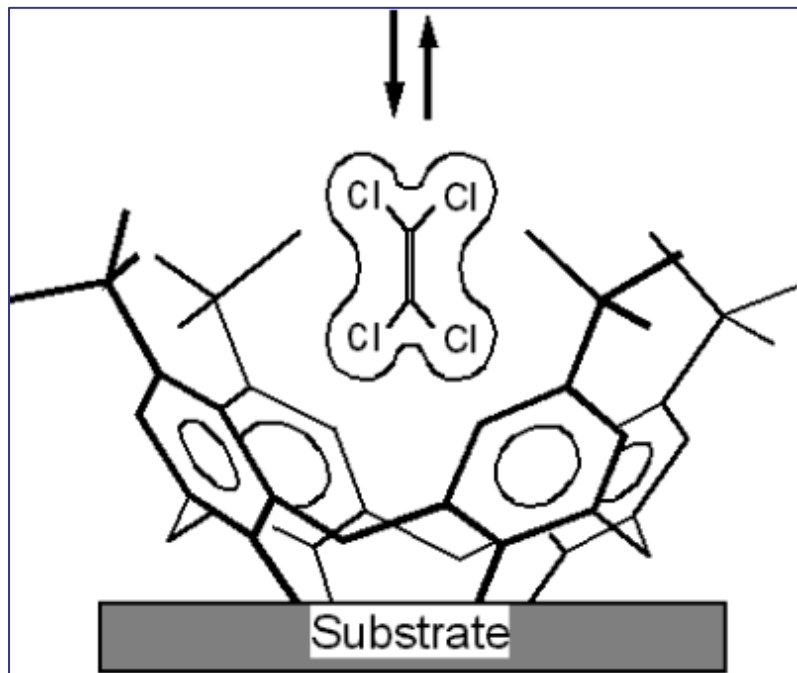


Органические рецепторы



Хемосорбция и реакции на поверхности

Органические рецепторы

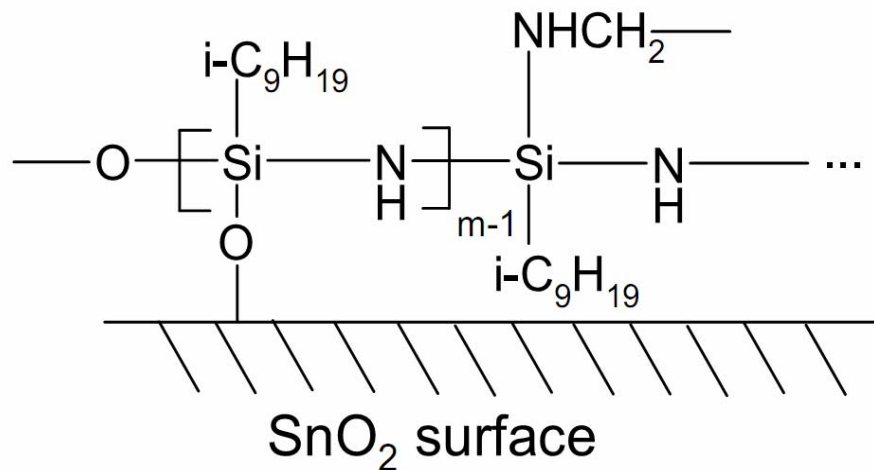
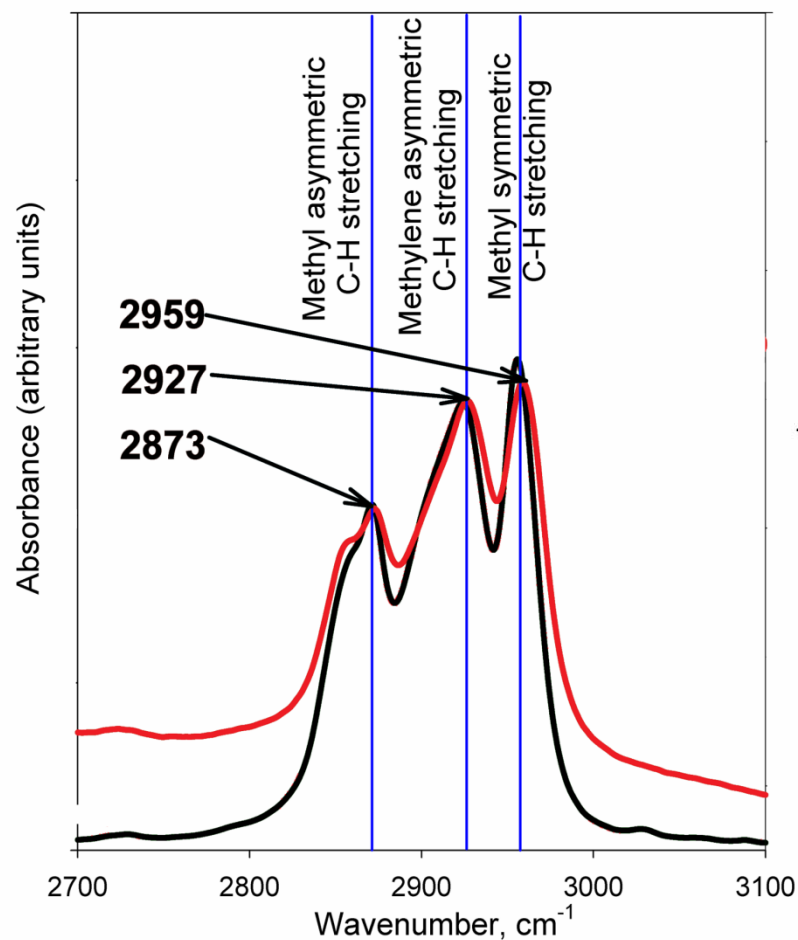


Система
«ГОСТЬ – ХОЗЯИН»

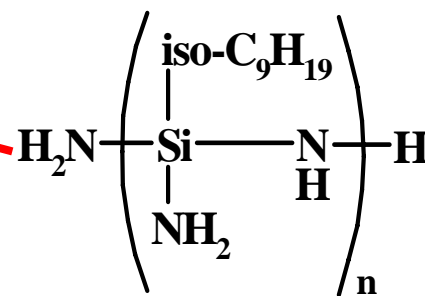
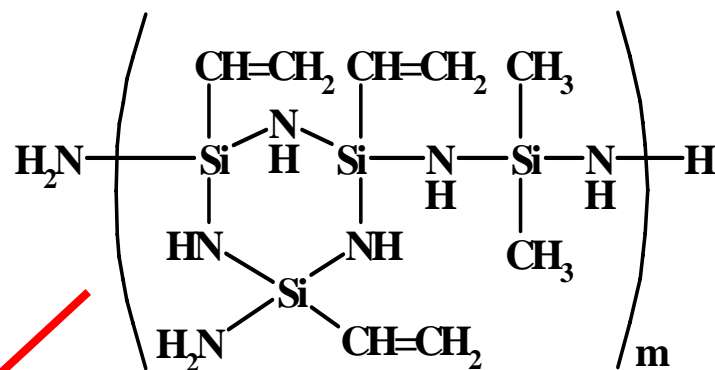
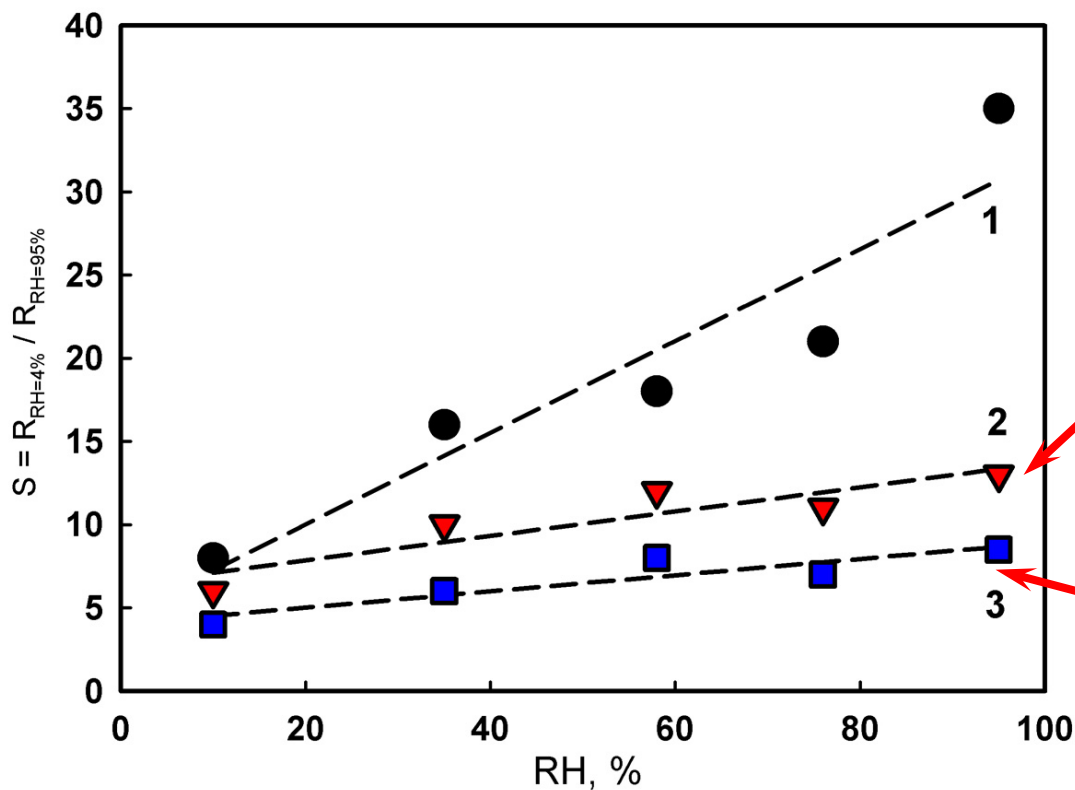


Молекулярное
распознавание

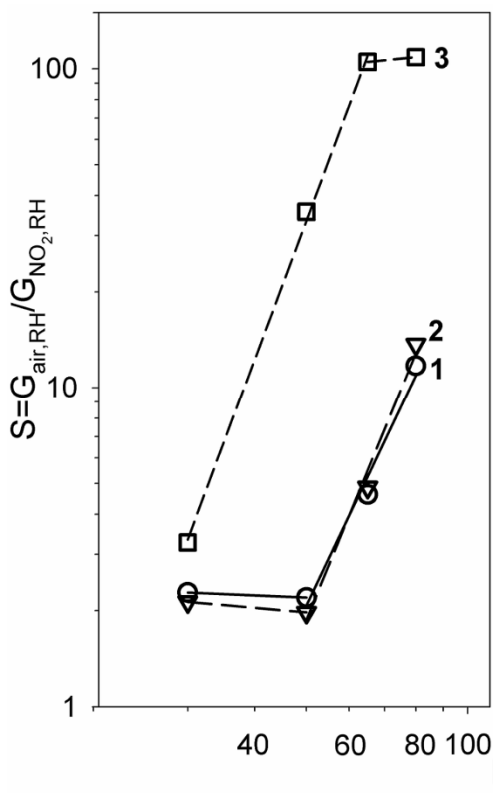
Полимерная мембрана на поверхности SnO₂



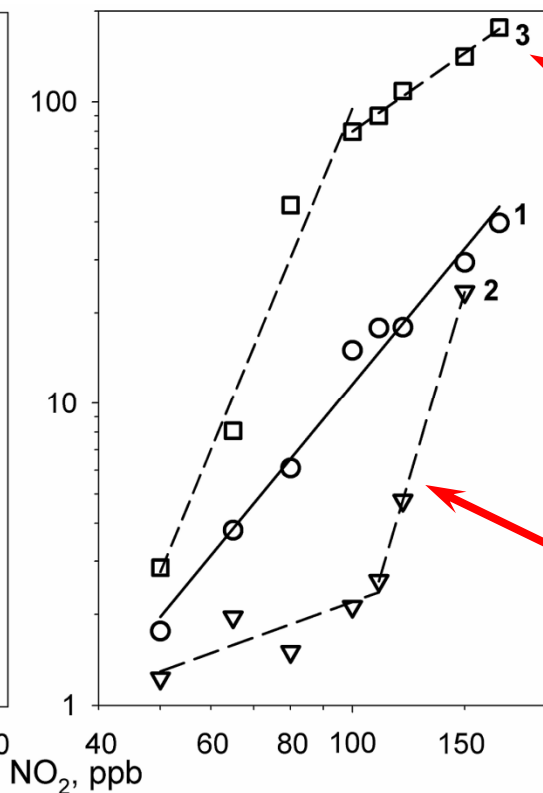
Чувствительность к влажности



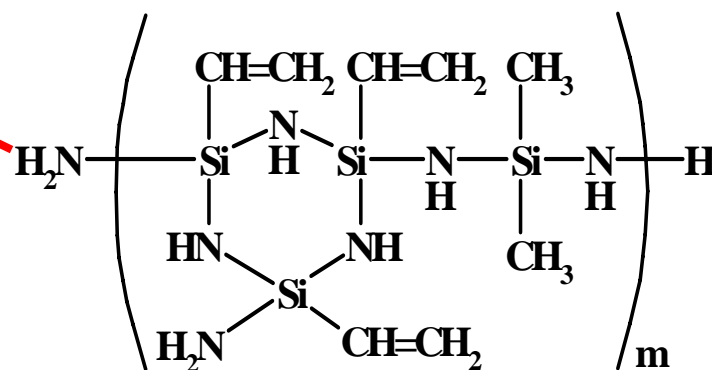
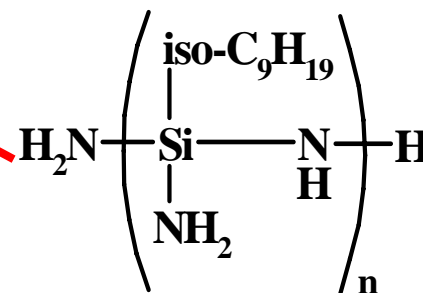
Сенсорные свойства: NO_2



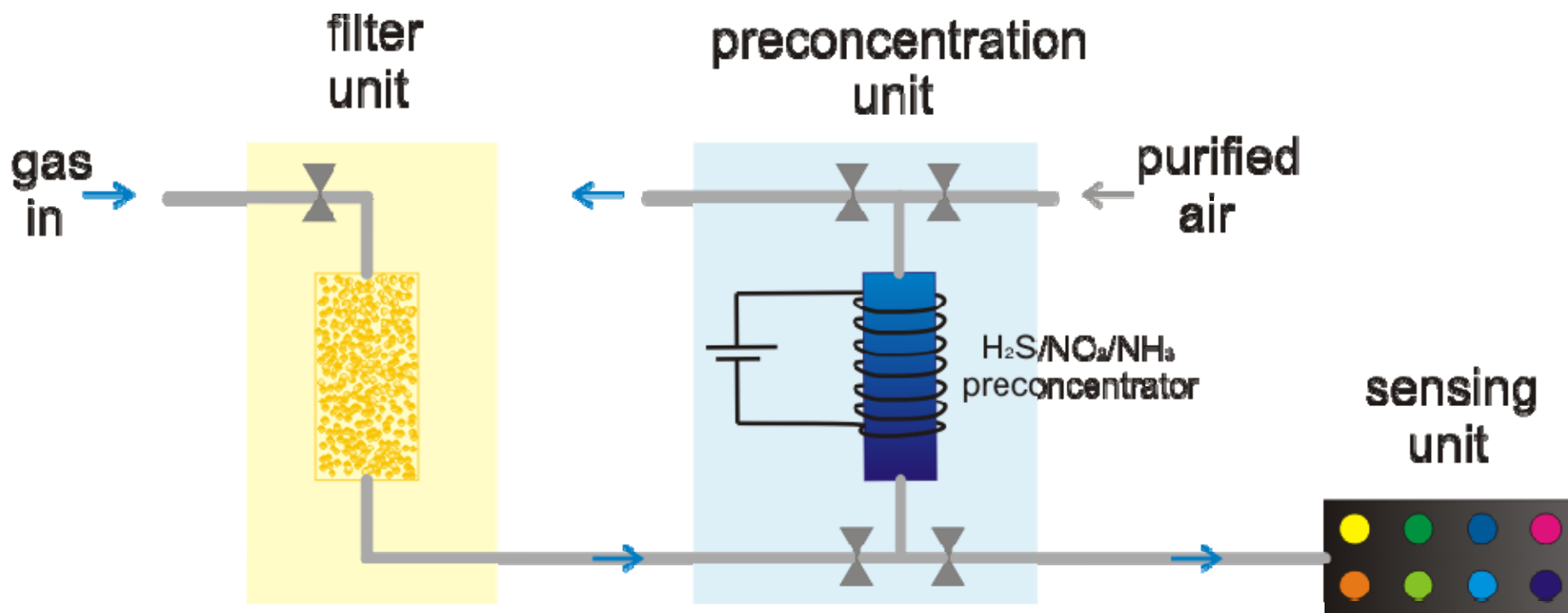
RH = 4%



RH = 95%



Устройство на одной толстой пленке? Почему бы и нет...



Спасибо за внимание!



Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry, 26 – 31 August 2012, Dubna, Russia