Сенсорные свойства нанокристаллического SnO_2, синтезированного пероксидным методом, при детектировании оксидов азота

Добровольский А.А.[1], Приходченко П.В.[2], Румянцева М.Н.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

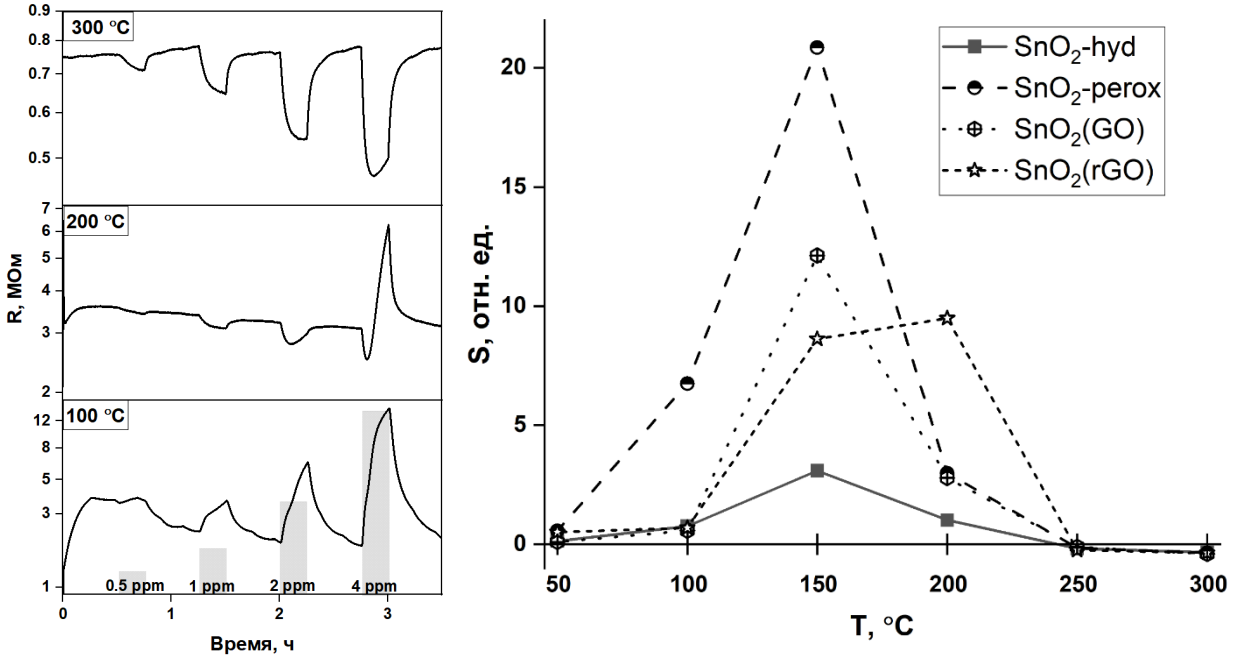
andraldobr@mail.ru

Пероксидный метод синтеза оксидов металлов - новый способ получения оксидных материалов с использованием водно-пероксидных растворов пероксокомплексов. В результате их осаждения и последующего разложения при термической обработке получают нанокристаллические оксиды с комплексом характеристик (высокая удельная площадь поверхности, малый средний размер кристаллитов, сопоставимый с удвоенной дебаевской длиной), оптимальных для использования в газовых сенсорах.

В настоящей работе в соответствии с ранее описанной методикой синтезировали пероксидный прекурсор на основе пероксостанната аммония [1]. Из прекурсора в результате осаждения под действием аммиака с последующим прокаливанием (400 °C, 2 часа) получили нанокристаллический SnO_2 (SnO_2-perox). Осаждением золя прекурсора действием аммиака на поверхности оксида графена [1] с дальнейшим отжигом отдельных навесок полученного материала на воздухе и в атмосфере аргона (500 °C, 2 часа), синтезировали образцы двумерного SnO_2 с сохранением листовой структуры оксида графена (SnO_2(GO) и SnO_2(rGO)). Удельная площадь поверхности полученных материалов составила 70 - 80 $м^2$/г. Полученные пероксидным методом образцы SnO_2 нанесли на поверхность чипов в виде пасты с α-терпенолом. Сенсоры выдерживали 24 часа при 80 °C, после чего еще 24 часа прокаливали при температуре 400 °C для удаления органического связующего. Для сравнительных измерений использовали SnO_2 с близкой удельной площадью поверхности (~ 100 $м^2$/г), полученный прокаливанием при 300 °C в течение 24 часов α-оловянной кислоты, осажденной водным раствором аммиака из $SnCl_4$ (SnO_2-hyd).

Сенсорные свойства полученных материалов изучены при воздействии малых концентраций NO (0.5 - 4 ppm) и NO_2 (0.1 - 1 ppm) в воздухе, в температурном диапазоне 50 - 300 °C методом in situ измерения электропроводности. При высоких температурах (300, 250 °C) сенсорный сигнал всех материалов на введение в атмосферу оксида азота соответствовал отклику по отношению к газам-восстановителям: электрическое сопротивление SnO_2 уменьшалось (рис. 1а). При 200 °C наблюдалась смена типа отклика при увеличении содержания оксидов азота в воздухе: на меньшие концентрации

материалы реагировали как на газы-восстановители, в то время, как большие концентрации (4 ppm NO и 1 ppm NO_2) вызывали повышение электрического сопротивления, характерное для газов-окислителей. При более низких температурах сопротивление повышалось для любых концентраций оксидов азота, при которых наблюдались фиксируемые изменения сопротивления (1 ppm для NO и 0.4 ppm для NO_2 в случае повышения сопротивления при температурах ниже 200 °C). Максимальные значения отклика соответствовали 150 °C для NO и 100 °C для NO_2. Сенсоры на основе материалов, полученных пероксидным методом, при этих температурах показывали значительно большие величины сенсорного сигнала по сравнению с образцом сравнения: 8.5 - 21 против 3 для 4 ppm NO (рис. 1б) и 4 - 8.5 против 2 для 1 ppm NO_2.



а б

Рис. 1. *а) Зависимость изменения электрического сопротивления под воздействием различных концентраций NO при различных температурах для образца SnO_2-perox; б) Температурные зависимости сенсорного отклика образцов при детектировании 4 ppm NO*

[1] Alexey A. Mikhaylov, Alexander G. Medvedev, Dmitry A. Grishanov, Eldho Edison, Madhavi Srinivasan, Sergey Sladkevich, Jenny Gun, Petr V. Prikhodchenko, Ovadia Lev. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8 (2020) 5485-5494.*