

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ Co_xO_y ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛИТИЯ

В работе исследована газовая чувствительность оксидных слоев на основе оксидов кобальта и лития состава $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ с различным соотношением исходных компонентов. Приведены условия синтеза оксидных композитов и анализ структуры полученных слоев с помощью сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что при соотношениях исходных компонентов 1:1 композиты проявляют селективность к формальдегиду, а при соотношении 3:2 — к диоксиду азота.

Ключевые слова: оксид кобальта, оксид лития, газовый отклик.

Введение. Газовые сенсоры на основе оксидов кобальта актуальны в плане управления селективностью по отношению к различным газам. Чистый оксид кобальта CoO является полупроводником р-типа с удельным сопротивлением $10^4 - 10^{10}$ Ом·см [1, 2]. При легировании ионами щелочных металлов энергия активации проводимости легированной CoO понижается с 3,0 до 0,25 эВ. В случае легирования литием энергия активации проводимости составляет 0,25 эВ [3]. Термическое воздействие на воздухе выше 390 °С изменяет стехиометрию CoO в сторону образования полупроводниковой окиси-закуси кобальта Co_3O_4 . Удельное сопротивление этого окисла при 900 °С составляет 10 Ом·см по данным [4] и при комнатной температуре оценивается в пределах 10^4 Ом·см. По более поздним работам удельное сопротивление поликристаллической окиси-закуси кобальта оказалось в пределах $10^2 - 10^5$ Ом·см [1]. Оба оксида, CoO и Co_3O_4 , могут изменять свою электропроводность при хемосорбции и, таким образом, использоваться в качестве газовых сенсоров [5, 6]. В сочетании с другими окислами в виде композитов $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{Me}_x\text{O}_y$ могут проявить высокий уровень селективности к отдельным газам. Например, ранее исследованные кобальтсодержащие газовые сенсоры в сочетании с оксидом марганца могут проявлять заметную избирательность к сероводороду H_2S . Полученные авторами [5] нанокompозиты состава $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в различных соотношениях и структурированные в пористой силикатной матрице проявляют достаточно высокую чувствительность к парам ацетона и этанола. В зависимости от соотношения окислов цинка и кобальта, от температуры их отжига чувствительность и избирательность слоев может варьироваться.

Авторы [7] приводят результаты исследования газовой чувствительности целого ряда материалов на основе редкоземельных ромбических по структуре перовскитов типа LnCoO_3 . Так как LnCoO_3

имеет р-тип проводимости, хемосорбция угарного газа (CO) должна привести к увеличению электрического сопротивления оксида. Однако уменьшение удельного сопротивления может быть вызвано тем, что часть электронов, которые рекомбинируют с дырками в процессе хемосорбции CO , участвуют в реакции диспропорционирования образующегося CO_2 . Все остальные исследуемые структуры также проявляют заметный газовый отклик на угарный газ CO .

Модификация перовскитов благородными металлами значительно снижает температуру эксплуатации их в качестве датчиков газов. В частности, в работе [8] предложены датчики на основе $\text{YCo}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ и $\text{YCo}_{0,90}\text{Pd}_{0,10}\text{O}_3$ в дополнение к тем, которые показали хорошие характеристики при относительно низких температурах.

В этой работе представлены характеристики CO -резистивных датчиков, модифицированных палладием. Исследовано влияние других газов как конкурирующих в чувствительности исследуемых сенсорных структур — CH_4 , NO_2 , NO в смеси с CO . При этом в интервале температур 150 °С — 200 °С чувствительность к CH_4 получается очень низкой, тогда как реакция на NO_2 и на NO незначительна и имеет противоположный газовый отклик по отношению к CO . Эти результаты показывают, что предлагаемые перовскитовые материалы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ являются подходящими кандидатами для разработки датчиков CO с низким энергопотреблением [9, 10].

Стехиометрический кобальтит лития LiCoO_2 как двойной оксид лития и кобальта $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_2\text{O}_3$ является наиболее распространенным катодным материалом в литий-ионных аккумуляторах [11]. Для электродов на основе LiCoO_2 было показано, что исходная стехиометрия Li/Co и размеры частиц нанокompозита определяют структурные и фазовые переходы, происходящие при электрохимическом циклировании [12].

Для пленок LiCoO_2 , подвергнутых высокочастотному напылению, экспериментальные результаты показывают значительное влияние условий синтеза на преимущественную ориентацию зерен, микроструктуру и стехиометрию, которые определяют электрохимические характеристики катодных пленок [13]. Также определенные ориентации атомов в нанокompозите способствуют большему переносу ионов лития на границе электролит/электрод. В частности, LiCoO_2 показывает высокую скорость в окислительно-восстановительных реакциях и позволяет получить электродные материалы с высокой ионной проводимостью, что требуется в тонкопленочных литиевых элементах.

Молярное отношение Li к Co играет решающую роль в электрохимических характеристиках тонкопленочных электродов [14]. Авторам удалось получить пористые сетчатые тонкие пленки композита $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ на плотной подложке. При этом Li_2O играет тройную роль: как ингибитор роста частиц CoO во время синтеза, как окислитель для превращения Co^{2+} в Co^{3+} и как структурный буфер в композите. Было обнаружено, что оптимальное молярное соотношение Li/Co для наилучших электрохимических характеристик составляет 1:1.

В качестве материала для газовых сенсоров система $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ изучена недостаточно. В настоящей работе проведены исследования газовой чувствительности металлооксидных слоев на основе Co_xO_y , легированных ионами лития состава $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ с различным соотношением исходных компонентов.

Материалы и методы. Слои $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ были получены путем термического разложения смеси растворов нитратов кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» (чистые для анализа) и лития $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 960°C в течение одного часа. Получены композиты $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ с соотношением окислов лития и кобальта 1:4, 1:1 и 3:2, соответственно, по весу исходных нитратов. Все полученные образцы имели размеры $3 \times 3 \times 2$ мм.

Структурные свойства слоев исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610-LV в Омском региональном центре коллективного пользования СО РАН.

Чувствительность композитов к газам определялась по изменению проводимости образцов при воздействии следующих газов: пары воды (H_2O), диоксид азота (NO_2), аммиак (NH_3), угарный газ (CO), пары фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), формальдегид (HCHO), пары ацетонитрила (CH_3CN) и бензола (C_6H_6). Экспозиция в газах выполнялась в изолированной ячейке объемом 12 мл при комнатной температуре. Напуск каждого газа с концентрацией 500 ppm проводился по методике [15]. Измерения продольного сопротивления композитов в газах и при температурах $20^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ выполнялись с помощью цифрового прибора АМ-1038 через два золотых электрода. По полученным данным, определялась проводимость образца, затем находился отклик S к каждому газу из выражения:

$$S = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot 100\% ,$$

где σ_0 — исходная проводимость композита, σ — проводимость композита в потоке анализируемого газа.

Из температурных зависимостей проводимости, полученных в условиях окружающей среды (влаж-

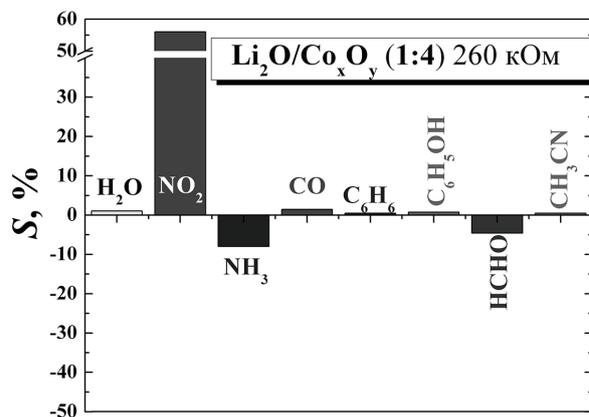


Рис. 1. Диаграмма газового отклика слоев $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$, соотношение 1:4

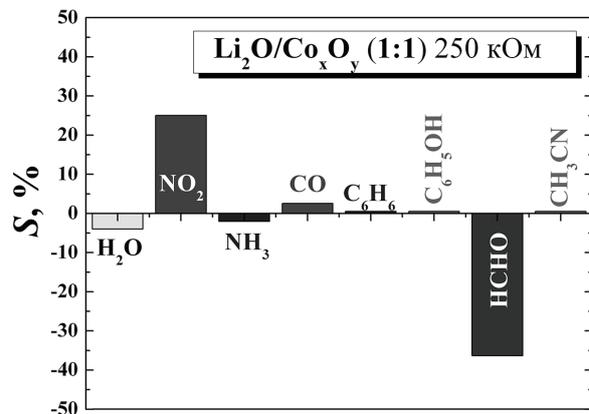


Рис. 2. Диаграмма газового отклика слоев $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$, соотношение 1:1

ность 44 %), определялась энергия активации E_a методом аппроксимации экспоненциальной функцией вида $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 приведена диаграмма газового отклика слоев $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ в соотношении 1:4.

Из диаграммы виден заметный рост проводимости слоя при адсорбции молекул NO_2 — акцепторов электронов. Это происходит благодаря увеличению концентрации дырок в слое, где основными носителями заряда являются дырки. Аммиак и формальдегид при адсорбции на поверхности слоя $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ как доноры электронов снижают его проводимость.

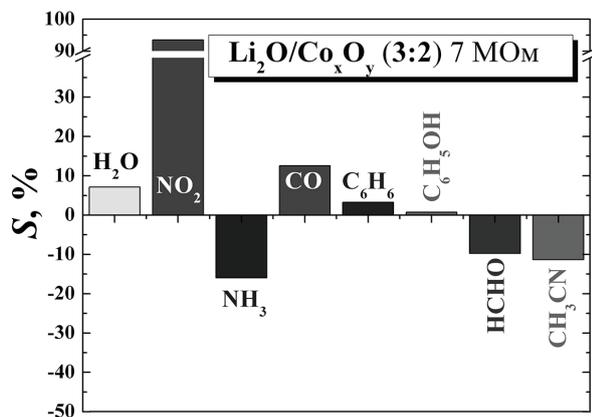
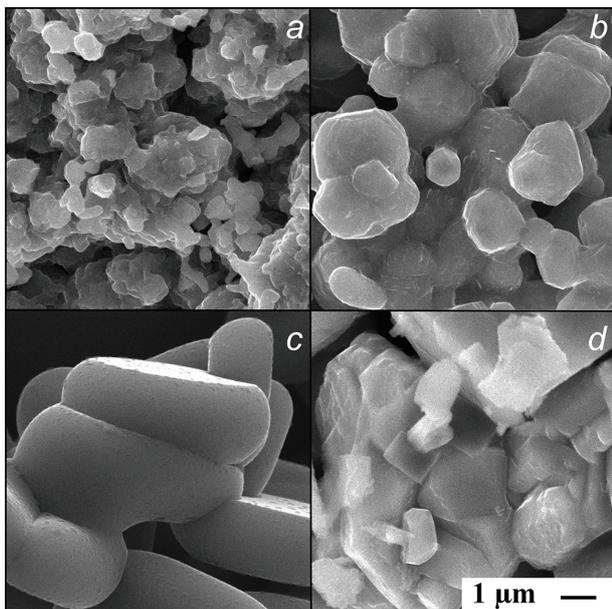
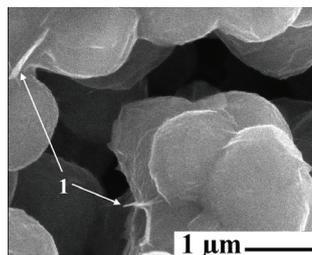
При увеличении количества лития в композите $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ вид диаграммы заметно изменяется в сторону роста чувствительности к формальдегиду. На рис. 2 представлена диаграмма газового отклика при соотношении исходных нитратов 1:1.

Из рис. 2 видно, что чувствительность слоя к NO_2 заметно снизилась и одновременно значительно возросла чувствительность к формальдегиду.

Дальнейшее внесение примеси лития приводит к увеличению газового отклика при адсорбции NO_2 на поверхности полученного слоя. На рис. 3 представлена диаграмма чувствительности композита состава $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ к различным газам при соотношении компонентов 3:2. Видно, что слой с таким соотношением окислов проявляет наибольшую селективность к диоксиду азота, до 93 %. Несколько

Энергия активации образцов
в двух температурных диапазонах

Образец	Co_xO_y	$\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ (1:4)	$\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ (1:1)	$\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ (3:2)
E_a , эВ (20–120 °С)	0,211	0,176	0,154	0,160
E_a , эВ (120–300 °С)	0,517	0,331	0,339	0,444

Рис. 3. Диаграмма газового отклика
слоев $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$, соотношение 3:2Рис. 4. РЭМ изображения слоев с различным соотношением
 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$: а — без Li, б — 1:4, с — 1:1; д — 3:2;
масштаб на всех изображениях одинаковыйРис. 5. РЭМ изображения
слоев $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$
с соотношением 1:4. Стрелками
показаны «лепестки»

возрастает чувствительность к таким газам, как аммиак, угарный газ, ацетонитрил. Чувствительность к формальдегиду заметно уменьшилась до уровня 10 %.

Качественно результаты влияния оксида лития на газочувствительные свойства композитных оксидных слоев могут быть объяснены следующим

образом. При соотношении оксидов 1:1 значительную роль играют формирующиеся в композитах гетеропереходы, участвующие в разделении зарядов и токопротекании. При этом адсорбция газов влияет на проводимость гранул обоих типов оксидов. При доминировании одного из компонентов композита, как в случае Co_xO_y для композита 1:4, газовая чувствительность определяется в основном оксидом кобальта, что и дает заметный рост чувствительности к NO_2 . В значительной степени такое доминирование, с учетом размеров гранул, может наблюдаться и для композитов состава 3:2.

На рис. 4 представлены РЭМ изображения исследуемых композитов. Слои, полученные без добавления лития, состоят из зерен округлой формы с преобладающим размером $0,78 \pm 0,48$ мкм, самые крупные зерна достигают размера 3 мкм. Слои с соотношением Li к Co 1:4 содержат зерна размером $1,7 \pm 0,5$ мкм. Некоторые зерна имеют огранку. Наблюдаются «лепестки» (рис. 5), которые, возможно, свидетельствуют о наличии фазы Co_3O_4 [16]. При соотношении лития к кобальту 1:1 (рис. 4с) формируются крупные зерна размером более 2 мкм.

Анализ температурных зависимостей проводимости также указывает на отличие электрофизических свойств композитов. В исследуемом интервале температур можно выделить два участка с различным значением энергии активации (табл. 1). В области малых температур эти значения слабо различаются (на 35–57 мэВ меньше в композитах, чем в исходном Co_xO_y). Это может быть связано с распадом и десорбцией молекул воды на поверхности образцов. Значение E_a при повышенных температурах (до 300 °С) может соответствовать энергии перехода дырок с примесных уровней в валентную зону, что приводит к росту концентрации основных носителей заряда (дырок). При этом энергия активации при добавлении Li_2O снижается больше, и в композитах с меньшим и равным количеством лития энергия активации уменьшается на ~200 мэВ. Таким образом, оксид лития в зонной структуре Co_xO_y может формировать дополнительные примесные уровни, лежащие ниже энергетических уровней собственных дефектов оксида кобальта.

Заключение. В работе представлены результаты исследования газочувствительных свойств оксидных полупроводниковых слоев на основе оксидов кобальта и лития состава $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_x\text{O}_y$ с различными соотношениями исходных компонентов. Выявлены условия синтеза, при которых композитные оксидные слои проявляют достаточно высокую селективность к формальдегиду и диоксиду азота при

соотношениях исходных компонентов 1:1 и 3:2, соответственно. Полученный металлооксидный композит может использоваться в качестве чувствительного элемента при создании газовых сенсоров на формальдегид или на диоксид азота.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению П.9, проект № П.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Библиографический список

1. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. [и др.]. Физико-химические свойства окислов: справ. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
2. Bruck A., Tahnhauser D. S. Thermoelectric Power of CoO near the Néel Temperature // *J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 38. P. 2520–2522. DOI: 10.1063/1.1709940.
3. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 167 с.
4. Vernon M. W., Lowell M. C. Anomalies in the electrical conductivity of nickel oxide above room temperature // *J. Phys. Chem. Solids.* 1966. Vol. 27. P. 1125–1131. DOI: 10.1016/0022-3697(66)90087-4.
5. Карпова С. С., Бобков А. А. Исследование газочувствительных оксидов металлов, полученных золь-гель методом // *Молодой ученый.* 2012. № 9 (44). С. 21–25.
6. Xu J. M., Cheng J. P. The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials: A review // *Journal of Alloys and Compounds.* 2016. Vol. 686. P. 753–768. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.086.
7. Arakawa T., Takada K., Tsunemine Y. [et al.]. CO gas sensitivities of reduced perovskite oxide LaCoO_{3-x} // *Chemistry Letters.* 1986. Vol. 15. P. 875–878. DOI: 10.1246/cl.1986.875.
8. Fort A., Bertocci F., Mugnaini M. [et al.]. Preparation and Characterization of CO Sensors based on Pd modified YCoO_3 Perovskite // *IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, May. 20–23, 2012. Nuremberg, 2012. P. 1281–1284. DOI: 10.5162/IMCS2012/P2.0.8.
9. Ghasdi M., Alamdari H., Royer S. [et al.]. Electrical and CO gas sensing properties of nanostructured $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskite prepared by activated reactive synthesis // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2011. Vol. 156. P. 147–155. DOI: 10.1016/j.snb.2011.04.003.
10. Worayingyong A., Kangvansura P., Kityakarn S. Schiff base complex sol–gel method for LaCoO_3 perovskite preparation with high-adsorbed oxygen // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2008. Vol. 320. P. 123–129. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.01.042.
11. Третьяков Ю. Д., Брылев О. А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // *Российский химический журнал.* 2000. Т. 44, № 4. С. 10–16.
12. Duffiet M., Blangero M., Cabelguen P.-E. [et al.]. Influence of the Initial Li/Co Ratio in LiCoO_2 on the High Voltage Phase Transitions Mechanisms // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2018. Vol. 9. P. 5334–5338. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02252.
13. Julien C. M., Mauger A., Hussain O. M. Sputtered LiCoO_2 Cathode Materials for All-solid-state Thin-film Lithium Microbatteries // *Materials.* 2019. Vol. 12. P. 2687. DOI: 10.3390/ma12172687.
14. Yu Y., Shi Y., Chen C.-H. Effect of Lithia and Substrate on the Electrochemical Performance of a Lithia/Cobalt Oxide Composite Thin-Film Anode // *Chemistry – An Asian Journal.* 2006. Vol. 1. P. 826–831. DOI: 10.1002/asia.200600157.
15. Стенькин Ю. А., Соколов Д. В., Болотов В. В. Газочувствительные свойства многокомпонентных систем на основе оксидов марганца, меди и иттрия // *Омский научный вестник.* 2020. № 3 (171). С. 111–114. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-111-114.
16. Ma A., Park J. P., Seo J. H. [et al.]. Phase transition of non-equilibrium wurtzite CoO: Spontaneous deposition of sensing material for ultrasensitive detection of acetone // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2020. Vol. 308. 127698. DOI: 10.1016/j.snb.2020.127698.

СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 150801

AuthorID (SCOPUS): 55411495800

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 771031

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (SCOPUS): 57193716614

ORCID: 0000-0002-8120-6638

ResearcherID: AAE-3053-2019

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 899698

SPIN-код: 8621-8163

AuthorID (SCOPUS): 55883861100

ORCID: 0000-0002-6678-3832

Адрес для переписки: ross614@mail.ru

Для цитирования

Стенькин Ю. А., Соколов Д. В., Ивлев К. Е. Газочувствительность металлооксидных слоев на основе Co_xO_y , легированных ионами лития // *Омский научный вестник.* 2020. № 5 (173). С. 119–122. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-119-122.

Статья поступила в редакцию 10.08.2020 г.

© Ю. А. Стенькин, Д. В. Соколов, К. Е. Ивлев