

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ КОМПЗИТНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$

В работе рассматриваются результаты исследования чувствительности к газам оксидных полупроводниковых слоев на основе оксидов кобальта и марганца состава  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  с различным соотношением Co/Mn. Анализ проведенных экспериментов показывает, что при определенных условиях синтеза композитные оксидные слои обладают достаточно высокой селективностью к сероводороду. При детектировании сероводорода наибольшим газовым откликом обладает композитный оксид  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (2,5Co/5Mn).

**Ключевые слова:** оксид марганца, оксид кобальта, сенсор, газовый отклик.

**Введение.** Химические газовые сенсоры на основе оксидов переходных металлов являются достаточно перспективными в плане разработки и изготовления миниатюрных, чувствительных к целому спектру различных газов, датчиков. В исследованиях широко применяются диоксид олова  $\text{SnO}_2$  [1–3], другие окислы металлов и их различные композиты [4–6]. Авторами [6] золь-гель методом получены структуры на основе  $\text{ZnO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наночастицы оксидов и композитов были структурированы в пористой силикатной матрице. Проведенные исследования показали высокую чувствительность полученных структур к парам этилового спирта и ацетона. Тем не менее металл-оксидные сенсоры имеют и некоторые недостатки, в частности, недостаточную селективность в ряде случаев. Создание тонкопленочных фильтрующих мембран на основе оксида металла является одним из способов повышения селективности газочувствительной структуры [7, 8].

Для повышения чувствительности и селективности газовых сенсоров используется метод нанесения слоя оксида металла на стенки углеродных нанотрубок [9–14]. В работе [9] исследованы газочувствительные свойства многослойных углеродных нанотрубок, покрытых слоями  $\text{MnO}_{2-x}$  и композита  $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$ . Исследования показали высокую чувствительность полученных структур к газам  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Добавление оксида меди привело к заметному увеличению избирательности нанокompозита на сероводорода.

В случае простых и смешанных оксидных структур очень важно учитывать их каталитическую активность при адсорбции летучих паров. В этом смысле высокой каталитической активностью обладают окислы кобальта, никеля, рутения, марганца и ряда других металлов [15].

Целью настоящей работы является исследование возможности получения селективных датчиков сероводорода. В этом случае наиболее доступными и перспективными могут быть окислы кобальта как чистые, так и в сочетании с другими окислами. В данном случае исследовались слои полупроводниковых  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , а также двухкомпонентные системы

$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  с вариациями по содержанию компонентов.

**Материалы и методы.** Слои  $\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x, y=1$ ) были получены путем термического разложения нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч.д.а.» (чистые для анализа) при температуре  $960^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Получены композиты  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  с соотношением оксидов кобальта и марганца 5:1 и 2,5:5 соответственно по весу исходных нитратов. Отжиг концентрированных смесей нитратов проводился до температуры  $960^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, и  $960^\circ\text{C}$  в течение 20 минут для  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (2,5Co/5Mn). Все полученные образцы имели размеры  $4 \times 3 \times 2$  мм.

Чувствительность композитов к газам определялась по изменению проводимости образцов при воздействии следующих газов: пары воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), угарный газ ( $\text{CO}$ ), пары фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), формальдегид ( $\text{HCHO}$ ) и пары ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Измерение выполнялись в специальной ячейке объема 6 мл при температуре  $80^\circ\text{C}$  в потоке сухого азота для достижения влажности менее 5%. Каждый газ вводился с потоком азота в ячейку в течение 60 секунд. После выдерживания образца в анализируемом газе осуществлялась продувка сухим азотом в течение 1 ч.

Кинетика продольной проводимости композитов определялась по линейному участку вольт-амперных характеристик (ВАХ), полученных с помощью LCR Meter Agilent E4980A через два золотых электрода. Отклик образцов  $S$  к каждому газу был найден по формуле:

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

где  $\sigma_0$  — проводимость образца в сухом азоте,  $\sigma$  — проводимость образца в смеси сухого азота с анализируемым газом концентрации 500 ppm.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 1 представлены полученные ВАХ контакта «электрод-композит-электрод» для исследованных систем. Для сравнения показаны зависимости для чистых оксидов

Значения отклика к различным газам при 80 °С

Оксиды	H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	HCHO	CH <sub>3</sub> CN
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	-1,6	50,6	-19,0	-8,3	-0,1	-0,4	2,5	2,1
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /MnO <sub>2-z</sub> (2,5Co/5Mn) 20 мин	-1,7	1,4	-1,0	-14,8	-0,7	-1,4	-0,7	-0,7
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /MnO <sub>2-z</sub> (2,5Co/5Mn) 1 ч	-0,1	3,3	-1,3	-8,4	-0,4	-0,5	0,1	-0,6
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /MnO <sub>2-z</sub> (5Co/1Mn)	-0,6	6,1	-3,5	-11,8	-2,4	-0,03	-1,5	0,2

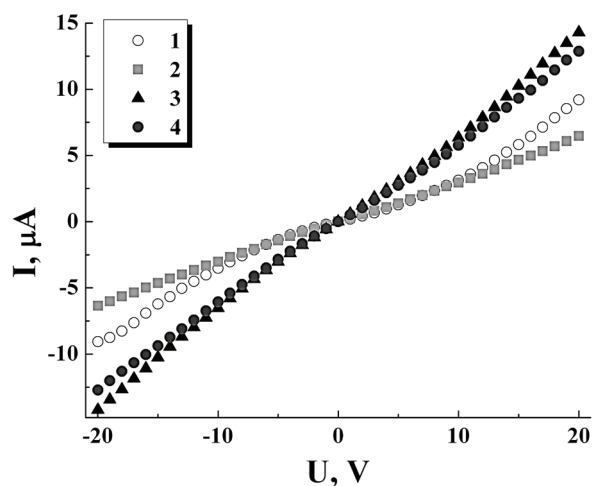


Рис. 1. ВАХ оксидов и композитов при 80 °С:  
 1 — Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; 2 — Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MnO<sub>2-z</sub> (2,5Co/5Mn, 20 мин);  
 3 — Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MnO<sub>2-z</sub> (2,5Co/5Mn, 1 ч);  
 4 — Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MnO<sub>2-z</sub> (5Co/1Mn)

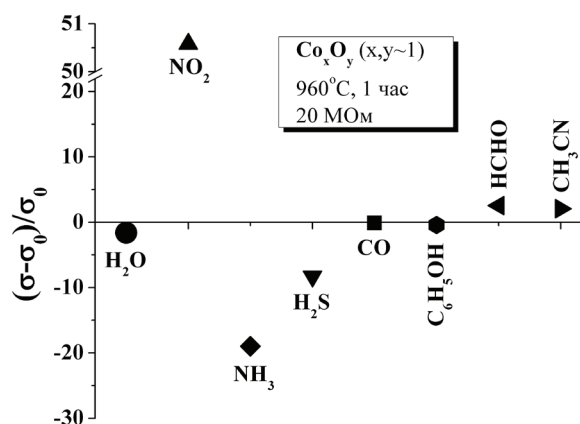


Рис. 2. Диаграмма газового отклика слоев Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x,y~1) при 80 °С

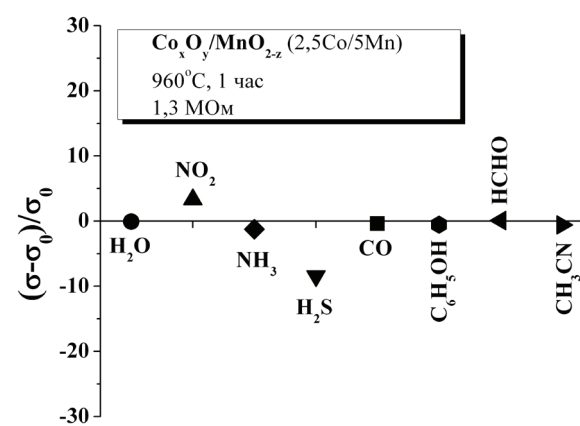
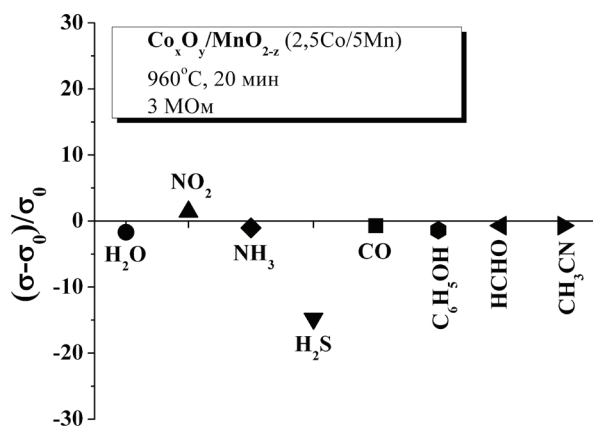


Рис. 3. Диаграмма газового отклика слоев Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MnO<sub>2-z</sub> (2,5Co/5Mn) при 80 °С при отжиге 20 мин (слева) и 1 час (справа)

Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и MnO<sub>2-z</sub>. Видно, что все образцы имеют практически линейную зависимость при напряжениях более 10 В. Для Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/MnO<sub>2-z</sub> (5Co/1Mn) и чистого Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> наблюдается выраженная нелинейность ВАХ при напряжениях менее 10 В, что свидетельствует о наличии потенциального барьера. Сопротивление образцов определялось из линейного участка ВАХ.

В табл. 1 представлены значения газового отклика для оксидных пленок при температуре 80 °С.

Как видно из полученных результатов, образец Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и имеет наибольшую чувствительность к NO<sub>2</sub> и в меньшей — к NH<sub>3</sub> (рис. 2). Чувствительность к H<sub>2</sub>S сравнительно низкая. Следует отметить очень низкую газовую чувствительность к формальдегиду, ацетонитрилу и к парам фенола. Проводимость слоя практически не меняется в присутствии молекулы угарного газа.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что проводимость слоя Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> при адсорбции NO<sub>2</sub> заметно растет. По-

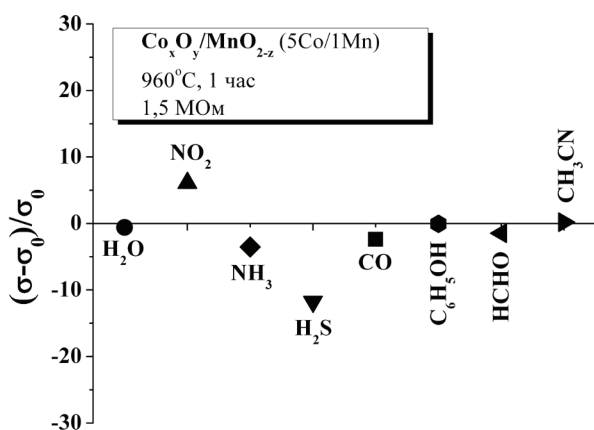


Рис. 4. Диаграмма газового отклика слоев  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (5Co/1Mn) при 80 °С

скольку молекулы  $\text{NO}_2$  обладают акцепторными свойствами [16], то можно сделать вывод, что слой окисла обладает дырочной проводимостью. Молекулы аммиака и сероводорода являются донорами электронов, что уменьшает проводимость слоя.

В сочетании с диоксидом марганца композит  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (2,5Co/5Mn) проявляет чувствительность только к сероводороду. Газовый отклик на остальные газы, в том числе органические, чрезвычайно низкий либо нулевой (рис. 3а, б).

Следует заметить, что селективность полученного композита зависит от режима получения. Отжиг при 960 °С в течение 20 минут дает оптимальный по стехиометрии слой, чувствительный к  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 3а). При отжиге в течение 1 ч и температуре 960 °С начинается изменение стехиометрии  $n\text{-MnO}_{2-z}$  в сторону образования  $p\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , приводящее снова к слабому росту газового отклика на  $\text{NO}_2$  и ослаблению чувствительности к  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 3б).

На рис. 4 представлена диаграмма газового отклика для композита  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (5Co/1Mn). Наблюдается заметный рост газового отклика на  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$  параллельно с  $\text{H}_2\text{S}$ . Избыток оксида кобальта уменьшает селективность слоя при адсорбции газов и приближает его характеристики к  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (рис. 2).

**Заключение.** В работе представлены результаты исследования газочувствительных свойств оксидных полупроводниковых слоев на основе оксидов кобальта и марганца состава  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (5Co/1Mn) и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (2,5Co/5Mn). Определены условия синтеза, при которых композитные оксидные слои обладают достаточно высокой селективностью к сероводороду, в частности,  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$  (2,5Co/5Mn). Предложенный композитный оксид может использоваться как чувствительная среда при создании селективных микро- и наносенсоров.

### 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 II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

### Библиографический список

1. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель-технологии нанокон-

позитов: моногр. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. 156 с.

2. Bakin A. S., Bestaev M. V., Dimitrov D. Tz. [et al.].  $\text{SnO}_2$  based gas sensitive sensor // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 296 (1-2). P. 168–171. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09345-5.

3. Пономарева А. А., Мошников В. А., Suchaneck D. G. Влияние температурного отжига на фрактальную размерность поверхности золь-гель слоев  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  // *Материаловедение*. 2011. № 12. С. 45–49.

4. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Karpova S. S. [et al.]. Net-like structured materials for gas sensors // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. Vol. 291 (1). 012017. DOI: 10.1088/1742-6596/291/1/012017.

5. Грачева И. Е., Луцкая О. Ф., Максимов А. И. Синтез и исследование газочувствительных слоев на основе наноконструктур системы  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2005. № 2. С. 18–23.

6. Карпова С. С., Бобков А. А. Исследование газочувствительных оксидов металлов, полученных золь-гель методом // *Молодой ученый*. 2012. № 9 (44). С. 21–25.

7. Ryzhikov A., Labeau M., Gaskov A.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (M = Pt, Ru) catalytic membranes for selective semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. Vol. 109. P. 91–96. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.004.

8. Мошников В. А., Соколова Е. Н., Спивак Ю. М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2011. № 2. С. 13–19.

9. Стенькин Ю. А., Болотов В. В., Соколов Д. В., Росликов В. Е., Ивлев К. Е. Получение наноконструктур МУНТ/ $\text{MnO}_{2-x}$ , МУНТ/ $\text{MnO}_{2-x}/\text{CuO}$  и исследования их газочувствительных свойств // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61 (11). С. 2240–2243. DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48435.536.

10. Sahebani S., Zebarjad S. M., Vahdati Khaki J. [et al.]. The decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide nanoparticles using chemical method // *International Nano Letters*. 2016. Vol. 6. P. 183–190. DOI: 10.1007/s40089-016-0185-8.

11. Арутюнян В. М. Газовые сенсоры на основе декорированных углеродных нанотрубок // *Известия НАН Армении, Физика*. 2015. Т. 50 (4). С. 448–475.

12. Ковальская Е. А., Бричка С. Я., Картель Н. Т. [и др.]. Влияние нековалентного модифицирования на структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок // *Поверхность*. 2010. Вып. 2 (17). С. 205–213.

13. Гайдук Ю. С., Реутская О. Г., Савицкий А. А. [и др.]. Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многослойных углеродных нанотрубок // *Приборы и методы измерений*. 2016. Т. 7 (1). С. 41–49. DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49.

14. Rahman M. M., Balkhoyor H. B., Asiri A. M. Phenolic sensor development based on chromium oxide-decorated carbon nanotubes for environmental safety // *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 188. P. 228–237. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.008.

15. Пат. 2682575С1 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/12 (2006.01). Способ изготовления меморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом / Соломатин М. А., Сыроев В. В., Федоров Ф. С., Ушаков Н. М. № 2018116939; заявл. 07.05.18; опубл. 19.03.19, Бюл. № 8.

16. Shinde P. V., Xia Q. X., Ghule B. G. [et al.]. Hydrothermally grown  $\alpha\text{-MnO}_2$  interlocked mesoporous microcubes of several nanocrystals as selective and sensitive nitrogen dioxide chemoresistive gas sensors // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 442. P. 178–184. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.144.

**СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент (Россия), старший научный

сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (SCOPUS): 55411495800

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

SPIN-код: 7611-7730

ORCID: 0000-0002-8120-6638

AuthorID (SCOPUS): 57193716614

ResearcherID: AAE-3053-2019

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

#### Для цитирования

Стенькин Ю. А., Соколов Д. В. Газочувствительные свойства слоев композитных оксидов на основе  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{MnO}_{2-z}$ // Омский научный вестник. 2020. № 4 (172). С. 106–109. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-106-109.

Статья поступила в редакцию 12.06.2020 г.

© Ю. А. Стенькин, Д. В. Соколов