

VRSTVY ANORGANICKÝCH OXIDŮ PŘIPRAVENÉ METODOU SOL-GEL A JEJICH POUŽITELNOST V SENZORECH PLYNNÝCH ŠKODLIVIN

Martin Stuchlík¹, Petr Exnar²

¹ Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, ČR

² Katedra chemie, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci, ČR

¹ Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Czech Republic

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Humanities and Education, Technical University of Liberec, Czech Republic

e-mail: martin.stuchlik@student.upce.cz, petr.exnar@tul.cz

Abstract

Thin layers of inorganic oxides SnO₂, SnO₂-In₂O₃ and TiO₂ were prepared by sol-gel method on interdigital electrodes and changes of their electric characteristics and activity were measured for different types of gases by elevated temperatures.

The most considerable observed response was the raising of electric conductivity of layer SnO₂-In₂O₃ in attendance of ammonia by the sensor temperature 140 °C. These layers reacted similar way also for humidity. This problem considerably restricts their practical using.

Key words: *sol-gel, tin oxide, indium oxide, sensor, ammonia*

Úvod

Plynové senzory na bázi oxidů kovů jsou citlivé na rozsáhlou řadu oxidačních a redukčních plynů. Odezvy plynových senzorů jsou silně závislé na provozní teplotě senzoru a koncentraci sledovaného plynu. To znamená, že pro každý senzor resp. funkční vrstvu a oblast koncentrací plynu existuje pracovní teplota, při které je odezva na stanovovaný plyn nejvyšší.

Vedle citlivosti funkční vrstvy je neméně důležitá selektivita odezvy senzoru na konkrétní plyn. V oblasti vrstev oxidů kovů prakticky neexistuje naprosto selektivní reakce na určitý plyn a téměř vždy vrstva reaguje na více plynů. Citlivost na různé plyny je však silně závislá na pracovní teplotě senzoru a dále na dopantech, které výrazně citlivost k různým plynům ovlivňují. Volbou vhodných dopantů lze snížit pracovní teplotu senzoru a zvýšit jeho selektivnost. Běžně používanými dopujícími prvky bývají nejrůznější druhy kovů, např. platina, měď, paládium, niob a další [1-4].

Oxidů kovů, které jsou připravené metodou sol-gel a dají se použít pro funkční vrstvy plynových senzorů, je celá řada. Nejčastěji používanými oxidy jsou SnO₂, SnO₂ – In₂O₃, P₂O₅ – SnO₂, ZnO, LaCo_{0,8}Fe_{0,2}O₃ nebo TiO₂ [2, 5, 6]. Přehled vybraných vrstev pro uvedené použití podává tab. 1. Z komerčně využívaných senzorů tohoto typu je nejznámější lambda senzor pro kontrolu obsahu kyslíku ve spalinách automobilů [7]. Tenká vrstva TiO₂ je nanášena metodou sol-gel na destičku polykrystalického oxidu hlinitého s interdigitálními zlatými elektrodami a platinovým zahřívacím tělískem. Při teplotě 650 °C se v závislosti na obsahu kyslíku ve spalinách mění elektrický odpor vrstvy TiO₂ a měřením proudu

protékajícím touto vrstvou při konstantním napětí lze na základě kalibrace určit obsah kyslíku a upravit přívod vzduchu do motoru.

Table 1 Thin layers of inorganic oxides and their using for detection different gases [2-6].

Thin layer	Dopant	Suitable for
SnO ₂	-	H ₂ S
SnO ₂	Cu	H ₂ S
SnO ₂	Pd	HCHO
P ₂ O ₅ – SiO ₂	-	CH ₃ OH
LaCo _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	Pd	NH ₃
ZnO	-	CH ₄

Experimentální část

K experimentům se sledováním změn elektrických vlastností vrstev anorganických oxidů působením vybraných plynů byly použity korundové substráty se zlatými interdigitálními elektrodami (obr. 1).

Vrstvy anorganických oxidů se složením TiO₂, SnO₂ nebo SnO₂-In₂O₃ byly připraveny klasickou metodou sol-gel z výchozích prekursorů isopropoxidu titaničitého, chloridu cíničitého a chloridu inditého v prostředí izopropylalkoholu za kyselých katalýz [8]. Ke stabilizaci solů byl použit přírůstek acetylacetonu. Vrstvy byly nanášeny na motivy metodou spin-coating (odstředováním) a po dokončení hydrolýzy v laboratorním prostředí byly tepelně zpracovány v rozsahu 200 až 500 °C.

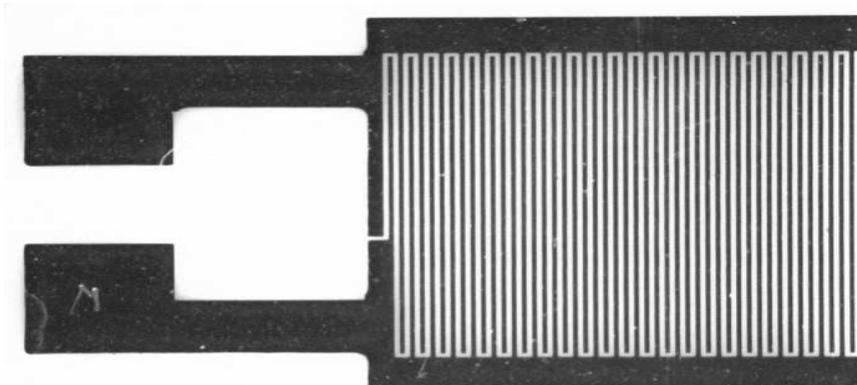


Fig. 1 Gold interdigital electrodes used for measurement of electrical properties of thin layers. Distance between electrodes is 50 μm.

Vlastní měření vlastností připravených vrstev a jejich odezvy na vybrané plyny probíhalo v dynamické aparatuře, kde byly vzorky vystaveny prostředí s definovaným množstvím plynné látky. Vzorky byly vloženy do přípravku, který byl připojen stíněnými kabely čtyřvodičovým Kelvinovým připojením k LCR metru HIOKI 3532-50. Přípravek procházející zábrusovou zátka byla umístěna do čtyřhrdlé reakční baňky, která je součástí dynamické aparatury. Další dvě hrdla sloužila pro přívod a odvod plynu, ve třetím byl

umístěn zábrusový rtuťový teploměr. Baňka byla umístěna do termostatu se silikonovým olejem a vytemperována na teplotu 140 ± 1 °C.

Průtoky plynů byly řízeny rotametry při laboratorní teplotě a před vstupem do reakční baňky se předeřhřivaly v hadu ponořeném v lázni silikonového oleje. RLC metr s automatickým sběrem dat byl řízen programem RLCSwitch, vytvořeným na TUL. Elektrické vlastnosti vodičů s připojeným přípravkem byly kompenzovány interní kompenzací LCR metru HIOKI 3532-50. Naměřené hodnoty byly vnitřním programem přístroje přepočítány na vodivost G, kapacitu C, impedanci Z, a úhel ϕ a ukládány v závislosti na čase na PC.

Výsledky a diskuze

Experimentálně byly testovány odezvy připravených vrstev na oxid uhličitý, fosgen, čpavek a také na vlhkost, která je prakticky všudypřítomná a může intenzitou odezvy eliminovat použitelnost příslušné sensorové vrstvy. Pro výše uvedená chemická složení vrstev byly sledovány jejich odezvy na zkoušené plyny v závislosti na podmínkách přípravy vrstev, teplotě jejich tepelného zpracování a teplotě detekce.

Vrstvy oxidu titaničitého z testovaných plynů prakticky reagovaly pouze na vlhkost, a to při všech zkoušených podmínkách. Vrstvy na bázi oxidu cínitého (s nebo bez oxidu inditého) byly prakticky inertní vůči působení oxidu uhličitého a fosgenu, vedle vlhkosti však významně reagovaly na přítomnost čpavku. Proto byla této odezvě věnována další pozornost.

Z dalších experimentů byly optimalizovány jak podmínky přípravy vrstev (hlavně teplota jejich tepelného zpracování při přípravě s optimem kolem 400 °C), tak teplota detekce (kolem 140 °C). Na obr. 2 je dokumentováno typické zvýšení vodivosti vrstvy při opakované expozici čpavkem v syntetickém vzduchu. Ze změřené závislosti změny vodivosti na koncentraci čpavku (obr. 3) byla sestrojena kalibrační křivka, jejíž průběh ukázal na poměrně dobře splněnou exponenciální závislost mezi koncentrací čpavku a vodivostí. Na obr. 4 je uvedena příslušná kalibrační křivka s logaritmickou osou koncentrace čpavku. V uvedeném vyjádření se závislost blíží přímce.

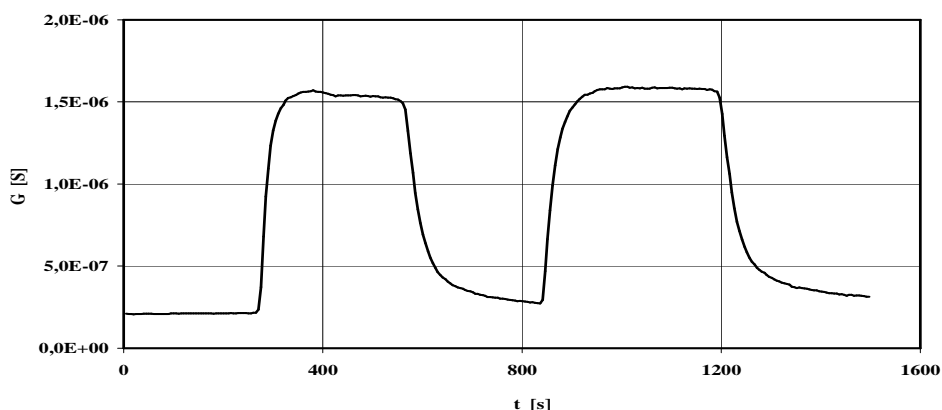


Fig. 2 Changes in conductivity of thin layer 90 % SnO₂ + 10 % In₂O₃ (375 °C / 1 hour) to the repeated presence of ammonia (98 ppm) in synthetic air at 140 °C. Conditions: 1 V, 3 kHz.

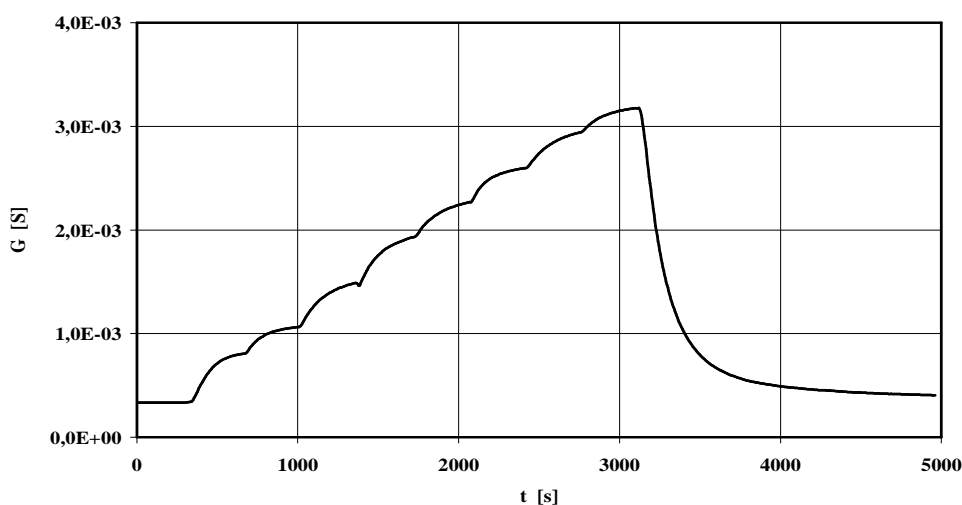


Fig. 3 Gradual changes in conductivity of thin layer SnO_2 90 % SnO_2 + 10 % In_2O_3 (400 °C / 1 hour) with increasing concentrations of ammonia (4.9 to 196 ppm) in synthetic air at 140 °C, at the end of pure synthetic air. Conditions: 1 V, 3 kHz.

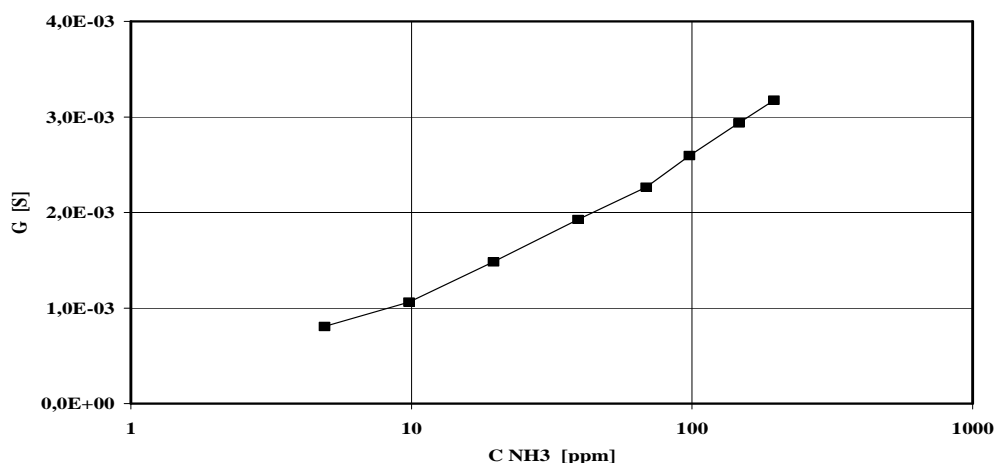


Fig. 4 Dependence of conductivity thin layer 90 % SnO_2 + 10 % In_2O_3 (400 °C / 1 hour) on the concentration of ammonia in synthetic air at 140 °C, (1 V, 3 kHz), x-axis logarithmic.

Zjištěný typ závislosti je velmi výhodný pro senzory plynů, protože dovoluje stanovit jak nízké, tak vysoké koncentrace plynů v akceptovatelném rozmezí změn vodivosti.

Závěr

Tenké vrstvy anorganických oxidů mohou při zvýšených teplotách reagovat na přítomnost různých plynných látek změnou vodivosti. Připravené vrstvy na bázi oxidu cíničitého a inditého reagovaly při 140 °C se čpavkem a tato závislost byla poměrně jednoduše popsána exponenciálou. Uvedené vrstvy však reagovaly podobným způsobem i na vlhkost a to jejich praktické využití značně omezuje. Vrstvy anorganických oxidů jsou perspektivní jako sensorové vrstvy pro plynné látky, je však nutné nalézt takové podmínky, aby byla zvýšena jejich selektivita.

Tato práce vznikla za finanční podpory interního grantu IGS-FP-TUL č. 71/2009 FP TU v Liberci.

Literatura

- [1] Ahlers S., Müller G., Doll T.: *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 587
- [2] Chaudhari G.N., Jagtap S.V.: Gedam N.N., *Talanta* 78 (2009) 1136
- [3] Jianqiao L., Shuping G., Jing X.: *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 289
- [4] Jing W., Peng Z., Jin-Qing Q.: *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 399
- [5] Nogami M., Maeda T., Uma T.: *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 603
- [6] Basu P.K., Bhattacharyya P., Saha N.: *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 357
- [7] Francioso L. a kol.: *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 66
- [8] Exnar P.: *Metoda sol-gel*. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006, ISBN 80-7372-063-9