

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА МСУНТ/SnO₂ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПАРОВ АЦЕТОНА

М.С. АЛЕКСАНЯН, Г.А. ШАХАТУНИ*, Э.А. ХАЧАТУРЯН,
Г.Э. ШАХНАЗАРЯН, А.Г. САЮНЦ, А.Р. ОГАНЕСЯН, Д.А. КАНАНОВ

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: gevshahkhatuni@ysu.am

(Поступила в редакцию 26 декабря 2022 г.)

Изготовлен сенсор для обнаружения паров ацетона на основе полученного методом гидротермального синтеза нанокompозитного материала многослойные углеродные нанотрубки/оксид олова (МСУНТ/SnO₂). Исследовалась чувствительность сенсора МСУНТ/SnO₂ к воздействию паров ацетона в области рабочих температур от комнатной до 300°C. Газочувствительные характеристики сенсора МСУНТ/SnO₂ были исследованы при наличии разных концентраций (от 400 ppb до 20 ppm) паров ацетона в воздухе при рабочей температуре 250°C. При этой же температуре исследованы импедансные характеристики сенсора МСУНТ/SnO₂ как до, так и после воздействия паров ацетона. Предложена эквивалентная электрическая цепь для исследуемой сенсорной структуры. Представленные результаты свидетельствуют о том, что структура МСУНТ/SnO₂ может быть использована как сенсор для обнаружения очень низких концентраций ацетона.

1. Введение

Ацетон – органическое вещество с химической формулой CH₃–C(O)–CH₃. Это бесцветная летучая жидкость с характерным запахом, неограниченно смешивающаяся с водой и другими растворителями. Благодаря низкой токсичности ацетон широко применяется в производстве лаков, взрывчатых веществ и лекарственных средств. Он также является исходным сырьем в многочисленных химических синтезах, широко используется в лакокрасочной и текстильной промышленности. Следует отметить, что ежегодно в мире производится около 7 млн тонн ацетона и эта цифра постоянно увеличивается [1,2].

Ацетон является легко воспламеняющимся веществом, температура самовоспламенения которого равняется +465°C. Взрывоопасными считаются воздушные смеси, содержащие от 2.5% до 12.8% (по объему) ацетона [3]. Кроме того, ацетон токсичен и довольно опасен для здоровья человека. В концентрациях выше допустимых он может быть даже канцерогенным. Поэтому исследование возможности обнаружения паров ацетона в окружающем воздухе является одной из важных задач для обеспечения безопасности и здравоохранения человека. Отметим также, что мониторинг концентрации ацетона в выдыхаемом человеком

воздухе может позволить диагностировать наличие в организме некоторых заболеваний, таких как, например, сахарный диабет [4,5].

В последнее десятилетие для контроля качества пищевых продуктов предложен ряд методов, наиболее предпочтительным из которых является использование электронного носа. Эта мультисенсорная структура способна довольно быстро и точно определять качество и свежесть продуктов питания, основываясь на измерении концентраций различных газов и паров, выделяемых продуктами. В частности, одним из веществ, которые выделяются, например, в мясных продуктах, являются пары ацетона. С этой точки зрения разработка и изготовление сенсоров, позволяющих обнаруживать малые концентрации паров ацетона, также является весьма актуальной задачей [6–9].

Для создания сенсоров, способных обнаруживать пары ацетона, в основном были использованы ZnO, SnO₂ и ряд других металлоксидных структур. Существующие на сегодня сенсоры паров ацетона проявляют достаточную чувствительность при относительно высоких рабочих температурах (выше 200°C) и имеют довольно высокий порог чувствительности. Сенсоры с наиболее оптимизированными характеристиками газочувствительности были получены при использовании композитных материалов. В частности, к увеличению чувствительности и быстродействия сенсора приводит композитное сочетание металлоксидов и углеродных нанотрубок [10–16]. Применение углеродных нанотрубок, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами и высокой механической стабильностью, позволяет обеспечить достаточной проводимостью металлоксид и резко увеличить эффективную рабочую поверхность сенсора. Наличие наноканалов для газовой диффузии в виде полых углеродных трубок также способствует повышению чувствительности нанокompозитного материала. Кроме того, известно, что на границе между углеродными трубками и оксидом олова образуется *p-n* переход, способствующий улучшению газочувствительных характеристик сенсора [17–21].

Целью настоящей работы было изготовление лабораторного образца сенсора для обнаружения паров ацетона на основе нанокompозитной структуры МСУНТ/SnO₂ (массовое соотношение 1:600), модифицированной рутением, и исследование его характеристик под воздействием разных концентраций паров ацетона и при разных рабочих температурах.

2. Методика эксперимента

2.1. Технология изготовления сенсора на основе МСУНТ/SnO₂

Нанокompозитный состав МСУНТ/SnO₂ был получен с использованием гидротермального синтеза. Вначале очищенные многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) диспергировались в дистиллированной воде в результате ультразвуковой обработки. На рис. 1 представлено полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-изображение МСУНТ. Далее к рассчитанному количеству водного раствора SnCl₂·2H₂O добавлялось определенное количество соляной кислоты. Затем диспергированные МСУНТ и раствор SnCl₂·2H₂O смешивались и подвергались повторной обработке ультразвуком в течение 30 минут.

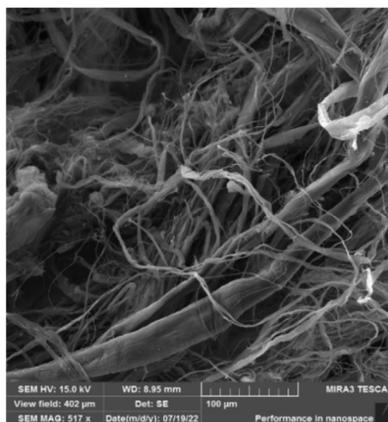


Рис.1. SEM-изображение МСУНТ.

Гидротермальный синтез нанокompозита проводился в автоклаве, куда после ультразвуковой обработки сливался раствор, при температуре 150°C в течение суток. Полученный в результате нанокompозитный порошок фильтровался и сушился при 90°C в течение 5 часов. Массовое соотношение компонентов нанокompозита МСУНТ/SnO₂ составляло 1:600.

Полученный таким образом нанокompозит имеет аморфную структуру. Для его кристаллизации и стабилизации электрических параметров синтезированный состав отжигался в печи при 450°C в течение 5 часов. После измельчения в агатовой ступке полученный состав был использован при изготовлении пасты для нанесения толстой пленки, в качестве связующего при этом был применен раствор аммония.

В качестве подложек для нанесения пасты МСУНТ/SnO₂ использовалась мультисенсорная платформа (TESLA BLATNA, Чехия), на которой созданы платиновые гребенчатые электроды, нагреватель и датчик температуры (Pt 1000). После нанесения поверх платиновых электродов пасты МСУНТ/SnO₂ образцы сушились при 80°C в течение 30 минут и отжигались при температуре 340°C (со скоростью повышения температуры 1°C/мин) в течение 3 часов.

Улучшению чувствительности и повышению быстродействия сенсора, а также его лучшему восстановлению способствует поверхностная модификация гибридных нанокompозитов благородным металлом рутением, так как он является катализатором происходящих на поверхности пленки химических реакций. Поэтому после отжига и охлаждения до комнатной температуры образцы МСУНТ/SnO₂ рутенировались погружением в 0.01 M Ru(OH)Cl₃ водный раствор в течение 5 минут. Затем проводилась сушка образцов при 80°C в течение 30 минут и их повторный отжиг при температуре 340°C (со скоростью повышения температуры 1°C/мин) в течение 3 часов.

2.2. Методика измерений

Исследования газочувствительности сенсора МСУНТ/SnO₂ были проведены при наличии в воздухе разных концентраций паров ацетона при разных температурах нагрева рабочего тела сенсора. Изготовленный сенсор МСУНТ/SnO₂

помещался в герметически закрывающуюся измерительную камеру. Используя устройство KEITHLEY DMM7510 7 ½ и его программный пакет KickStart 2, были проведены измерения сопротивления сенсора, регистрировалась временная зависимость сопротивления. Для нагрева сенсора на нагреватель подавалось соответствующее напряжение от источника питания KEITHLEY 2231A–30–3. После стабилизации температуры сенсора в измерительную камеру вводилось определенное количество водного раствора ацетона необходимой концентрации, которое сразу же выпаривалось с помощью горячей платформы. Исследования проводились при концентрации паров ацетона в измерительной камере в диапазоне от 400 ppb до 20 ppm, а температура нагрева сенсора варьировалась от комнатной до 300°C.

С помощью устройства Wonatech Zive SP1 и его программного пакета Smart Manager 6 были исследованы частотные зависимости комплексного импеданса сенсора МСУНТ/SnO₂. Результаты этих исследований регистрировались с помощью программы Smart Manager 6 устройства Zive SP1. Измерения комплексного импеданса проводились в диапазоне частот 1–10⁶ Гц, при этом на сенсор подавалось напряжение смещения 1 В, на которое накладывался синусоидальный сигнал с амплитудой 300 мВ. Исследования проводились при рабочей температуре сенсора 250°C как до, так и после воздействия паров ацетона с концентрацией от 4 ppm до 20 ppm.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были проведены исследования чувствительности изготовленного нами нанокompозитного сенсора МСУНТ/SnO₂ (1:600) к воздействию паров ацетона с концентрацией 20 ppm при разных рабочих температурах (от комнатной до 300°C), результаты которых представлены на рис.2. Достаточно заметная газочувствительность и стабильность параметров сенсора МСУНТ/SnO₂ наблюдались при температурах выше 150°C (рис.2а). В диапазоне рабочих температур от комнатной до 100°C сопротивление сенсора при воздействии 20 ppm паров

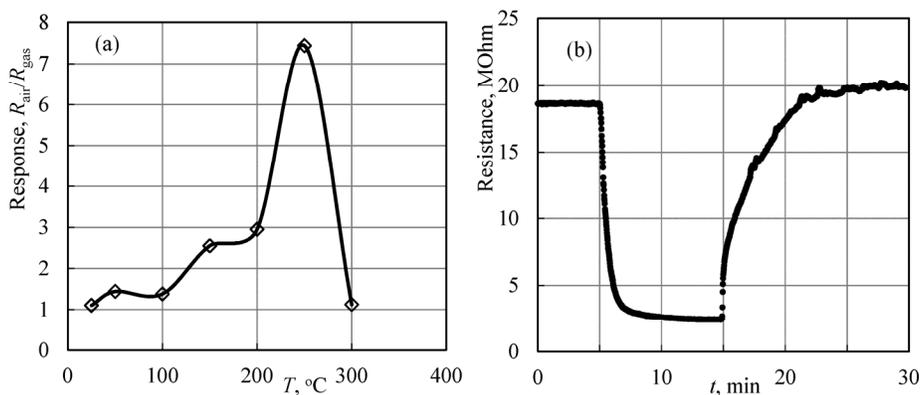


Рис.2. (а) Зависимость отклика сенсора от температуры его нагрева и (б) изменение сопротивления сенсора МСУНТ/SnO₂ под действием 20 ppm паров ацетона при рабочей температуре 250°C.

ацетона уменьшалось менее чем в два раза, а уже при 150°C было обнаружено изменение сопротивления в 2.5 раза. Максимальный отклик сенсора МСУНТ/SnO₂ наблюдался при рабочей температуре 250°C, при которой под действием 20 ppm паров ацетона сопротивление сенсора изменялось в 7.4 раза (рис.2b). При дальнейшем повышении температуры чувствительность исследуемого сенсора к парам ацетона уменьшалась, что, предположительно, обусловлено резким увеличением десорбции целевого газа. Отметим, что отклик определялся как отношение сопротивления сенсора на воздухе к его сопротивлению после воздействия паров ацетона с определенной концентрацией (R_{air}/R_{gas}).

Проведены измерения отклика сенсора МСУНТ/SnO₂ к воздействию разных концентраций паров ацетона при рабочей температуре 250°C. Даже при очень низких концентрациях паров ацетона исследуемый сенсор проявил достаточно высокую чувствительность, а также достаточно короткие времена отклика и восстановления (рис.3а). Сопротивление сенсора МСУНТ/SnO₂ даже при воздействии чрезвычайно низкой 400 ppb концентрации паров ацетона изменялось в 1.2 раза. Из результатов измерений очевидно, что независимо от концентрации паров ацетона в воздухе исследуемый сенсор имеет достаточно короткие времена отклика и восстановления (4–10 сек). Кроме того, зависимость отклика сенсора от концентрации воздействующих паров ацетона является линейной (рис.3b), что позволяет использовать изготовленный сенсор МСУНТ/SnO₂ в применяемых в реальных условиях детекторах для определения содержания паров ацетона в

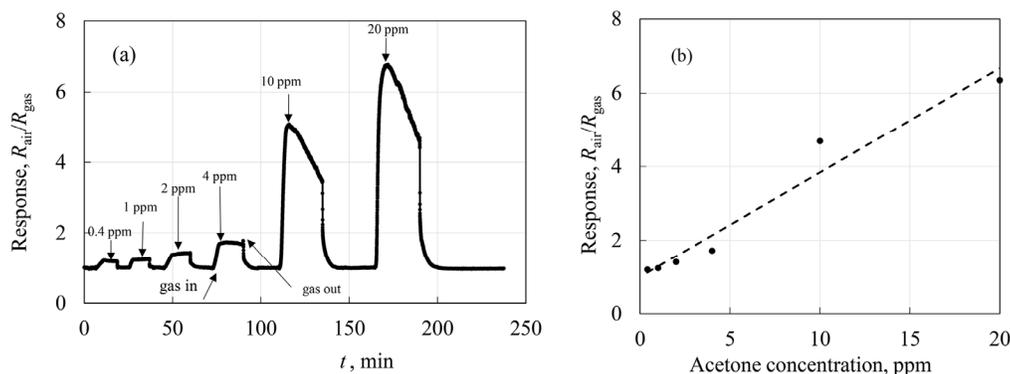


Рис.3. (а) Отклик МСУНТ/SnO₂ сенсора при воздействии разных концентраций паров ацетона (от 400 ppb до 20 ppm) и (б) зависимость отклика сенсора МСУНТ/SnO₂ от концентрации паров ацетона.

окружающей атмосфере.

Одним из важнейших условий для длительной и стабильной работы сенсора является устойчивость его параметров и воспроизводимость отклика. Поэтому при постоянных условиях были проведены циклические (повторяющиеся) измерения отклика исследуемого сенсора МСУНТ/SnO₂. При рабочей температуре 250°C в исследовательскую камеру периодически вводились пары ацетона с концентрацией 10 ppm. Каждый раз через определенное время камера открывалась для восстановления сенсора. Как видно из рис.4, изготовленный сенсор

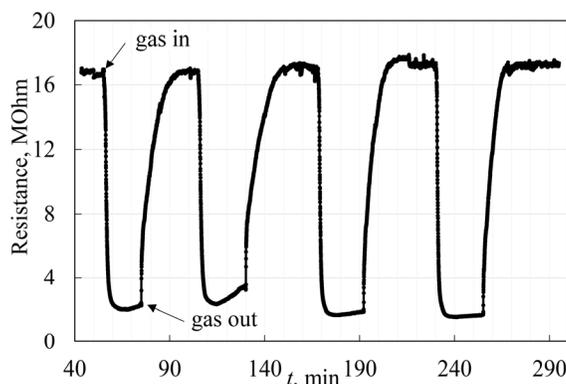


Рис.4. Изменение сопротивления сенсора МСУНТ/SnO₂ при периодическом воздействии 10 ppm паров ацетона.

МСУНТ/SnO₂ демонстрирует хорошо воспроизводимый ход кривой отклик/восстановление и почти совпадающие значения чувствительности. Времена отклика и восстановления для исследуемого сенсора в среднем составляли порядка 1 мин и 6 мин, соответственно.

Изготовленный сенсор МСУНТ/SnO₂ исследовался методом импедансной спектроскопии. Комплексный импеданс сенсора измерялся в диапазоне частот 1–10⁶ Гц при рабочей температуре 250°C в атмосфере чистого воздуха и при наличии разных концентраций паров ацетона (4 ppm, 10 ppm и 20 ppm). На рис.5а результаты импедансных измерений представлены в виде кривых Найквиста. Как видно, радиус полукруга Найквиста уменьшается под воздействием паров ацетона. Анализ полученных в результате измерений частотных зависимостей действительной и мнимой компонент комплексного импеданса позволил предположить, что исследуемую сенсорную структуру можно представить в виде эквивалентной электрической цепи, представленной на рис.5б. Представленные на эквивалентной электрической цепи сопротивление R_0 и емкость C_1 обуслов-

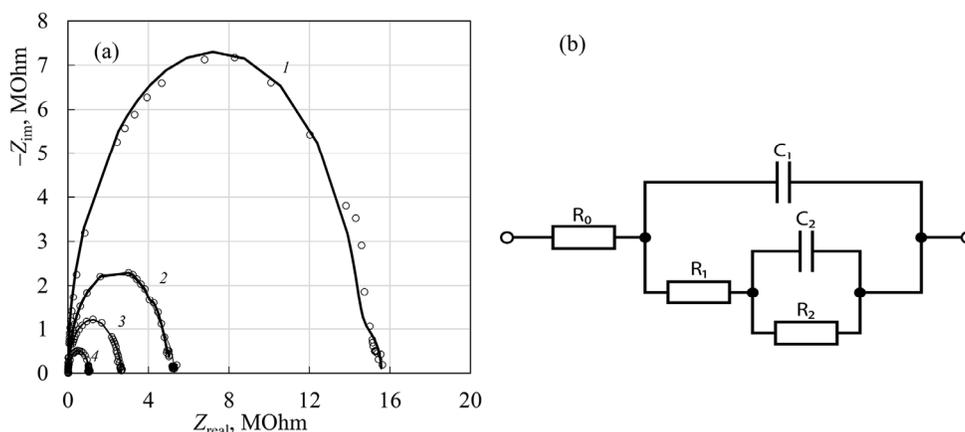


Рис.5. (а) Кривые Найквиста сенсора МСУНТ/SnO₂ при рабочей температуре 250°C: 1 – воздух, 2 – 4 ppm, 3 – 10 ppm, 4 – 20ppm; (б) предлагаемая эквивалентная электрическая схема.

лены сложной структурой подложки сенсора и практически не меняются при воздействии паров ацетона [22]. Сопротивление R_1 и параллельно соединенная цепь R_2-C_2 характеризуют процессы, непосредственно протекающие в пленке МСУНТ/SnO₂, и их значения зависят от содержания паров ацетона в воздухе.

С помощью пакета программ ZMan 2.3 были определены параметры элементов предложенной эквивалентной электрической цепи и рассчитаны аппроксимирующие кривые. Наблюдается достаточно хорошее соответствие между экспериментальными и аппроксимирующими зависимостями.

Сравнение результатов исследований характеристик изготовленного нами образца сенсора паров ацетона с имеющимися в литературе данными позволяет утверждать, что преимуществом рутенированного сенсора МСУНТ/SnO₂ является чувствительность к более низким концентрациям паров ацетона при более низких рабочих температурах [13,14,23].

4. Заключение

На основе композитного соединения МСУНТ/SnO₂ (1:600), модифицированного рутением, изготовлен и исследован сенсор, позволяющий обнаруживать низкие концентрации паров ацетона в атмосфере. С помощью сканирующего электронного микроскопа получено SEM- изображение МСУНТ. Изготовленный сенсор МСУНТ/SnO₂ проявляет чувствительность к парам ацетона, начиная с температуры 50°C, максимальный отклик сенсора наблюдался при рабочей температуре 250°C. При этой температуре минимальный порог чувствительности исследуемого сенсора МСУНТ/SnO₂ на пары ацетона составлял 400 ppb. Используя метод импедансной спектроскопии, предложена эквивалентная электрическая схема для сенсорной структуры МСУНТ/SnO₂ и рассчитаны аппроксимирующие импедансные зависимости. Полученные результаты могут быть использованы для создания сенсоров паров ацетона с улучшенными характеристиками.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21Т–2J062.

ЛИТЕРАТУРА

1. **G. Johanson.** *Patty's Toxicology*, **3**, 735 (2012).
2. **V. Amiri, H. Roshan, A. Mirzaei, G. Neri, A.I. Ayesh.** *Sensors*, **20**, 3096 (2020).
3. **J.S. Do, S.H. Wang.** *Sens. Actuators B Chem.*, **185**, 39 (2013).
4. **V.M. Aroutiounian.** *J. Contemp. Phys.*, **56**, 117 (2021).
5. **N.H. Hanh, L. van Duy, C.M. Hung, C.T. Xuan, N. van Duy, N.D. Hoa.** *J. Alloys Compd.*, **886**, 161284 (2021).
6. **P. Zhang, H. Qin, W. Lv, H. Zhang, J. Hu.** *Sens. Actuators B Chem.*, **246**, 9 (2017).
7. **G. Korotcenkov.** *Materials Science and Engineering, B*, **139**, 1 (2007).
8. **G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov.** *Sens. Actuators B Chem.*, **98**, 41 (2004).
9. **N. Yamazoe.** *Sens. Actuators B Chem.*, **108**, 2 (2005).
10. **P.P. Sahay.** *J. Mater. Sci.*, **40**, 4383 (2005).

11. S. Cao, N. Sui, P. Zhang, T. Zhou, J. Tu, T. Zhang. *J. Colloid. Interface Sci.*, **607**, 357 (2022).
12. X. Fan, Y. Xu, C. Ma, W. He. *J Alloys Compd.*, **854**, 157234 (2021).
13. X. Kou, F. Meng, K. Chen, T. Wang, P. Sun, F. Liu, X. Yan, Y. Sun, F. Liu, K. Shimano, G. Lu. *Sens. Actuators B Chem.*, **320**, 128292 (2020).
14. F. Li, T. Zhang, X. Gao, R. Wang, B. Li. *Sens. Actuators B Chem.*, **252**, 822 (2017).
15. M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal. *Mater. Des.*, **115**, 158 (2017).
16. M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, V.M. Aroutiounian, G.E. Shahnazaryan, G.H. Shahkhatuni. *J. Contemp. Phys.*, **56**, 109 (2021).
17. P. Cheng, L. Lv, Y. Wang, B. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Lei, L. Xu. *Sens. Actuators B Chem.*, **332**, 129212 (2021).
18. D. Han, M. Zhao. *J. Alloys Compd.*, **815**, 152406 (2020).
19. Z.N. Adamyan, A.G. Sayunts, E.A. Khachaturyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, B. Joost. *J. Contemp. Phys.*, **54**, 57 (2019).
20. X. Kou, N. Xie, F. Chen, T. Wang, L. Guo, C. Wang, Q. Wang, J. Ma, Y. Sun, H. Zhang, G. Lu. *Sens. Actuators B Chem.*, **256**, 861 (2018).
21. X. Fan, Y. Xu, C. Ma, W. He. *J. Alloys Compd.*, **854**, 157234 (2021).
22. G.E. Shahnazaryan, G.A. Shahkhatuni, M.S. Aleksanyan, Z.G. Simonyan, V.M. Aroutiounian, A.G. Sayunts. *J. Contemp. Phys.*, **57**, 254 (2022).
23. N.H. Hanh, L. van Duy, C.M. Hung, C.T. Xuan, N. van Duy, N.D. Hoa. *J. Alloys Compd.*, **886**, 161284 (2021).

INVESTIGATION OF THE MWCNT/SnO₂ SENSOR FOR THE DETECTION OF ACETONE VAPORS

M.S. ALEKSANYAN, G.H. SHAHKHATUNI, E.A. KHACHATURYAN,
G.E. SHAHNAZARYAN, A.G. SAYUNTS, H.R. HOVHANNISYAN, D.A. KANANOV

A sensor for the detection of acetone vapors based on the nanocomposite multi-walled carbon nanotubes/tin oxide (MWCNT/SnO₂) material was manufactured by the hydrothermal synthesis method. The response of the MWCNT/SnO₂ sensor toward acetone vapors from room temperature to 300°C was investigated. The gas sensing characteristics of the MWCNT/SnO₂ sensor were investigated in the presence of different concentrations of acetone vapors (400 ppb–20 ppm) at 250°C. At the same temperature, the impedance characteristics of the MWCNT/SnO₂ sensor were investigated both with and without acetone vapors. An equivalent electrical circuit for the MWCNT/SnO₂ sensor structure was proposed. The presented results indicate that the MWCNT/SnO₂ structure can be used to detect very low concentrations of acetone.