

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ 2D-НАНОМАТЕРИАЛЫ СОСТАВОВ $x\text{ZrO}_2 - (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.С. Мокрушин*, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко,
В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Использование в качестве объёмных твердых электролитов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для детектирования кислорода берёт свое начало ещё с 70-х годов 20 века [1]. Сенсоры на кислород применяются во многих областях науки и техники, главной же нишей, в которой с большим успехом применяется диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, является автомобильная промышленность, где этот материал выступает в качестве объемного твердого электролита при детектировании кислорода при высоких температурах 600-800 °С в выхлопных газах для эффективного использования топлива в двигателе. Высокие температуры детектирования, которые достигаются помимо разогрева горячими выхлопными газами путем подачи напряжения на нагревательный элемент газового сенсора, не только энергетически невыгодны, но и значительно ограничивают область применения таких датчиков. Использование тонких наноструктурированных плёнок диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволяет снизить рабочие температуры детектирования [2-3], а также решить проблему миниатюризации датчиков на кислород. Таким образом, целью данной работы было получение тонких наноструктурированных плёнок $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с разным содержанием оксида иттрия в системе золь-гель методом и изучение их газочувствительных свойств.

Тонкие плёнки заданного состава формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем. Растворы алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия наносили методом dip-coating (скорость извлечения подложки 1 мм/сек). Кристаллизация всех оксидных плёнок осуществлялась при 750 °С в течение 1 ч на воздухе. После термообработки на сенсорный элемент наносились и кристаллизовались еще 2 слоя (общее количество нанесенных слоев равно 3). Составы полученных плёнок представлены в таблице 1.

По данным РФА (рентгеновский дифрактометр D8 Advance, Bruker) на фоне рефлексов оксида алюминия и платины (подложка) для плёнок с содержанием Y_2O_3 5-20 % наблюдается рефлекс при $2\Theta \sim 30,4^\circ$, характеризующий тетрагональную фазу диоксида циркония. При увеличении содержания оксида иттрия в системе рефлексы, характеризующие Zr- либо Y-содержащие фазы, не удалось зафиксировать, что может быть связано с

образованием уширенных рефлексов высокодисперсной фазы (что подтверждается данными СЭМ, см. таблицу 1), и малой толщиной пленок.

Таблица 1. Свойства электролитных 2D-наноматериалов.

Состав плёнки	$D_{\text{ср.}}$, нм, СЭМ	$R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$, 3 слоя		R плёнок при 450 °C, МΩ		
		400 °C	450 °C	1 слой	2 слоя	3 слоя
$0.05\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.95\text{ZrO}_2$	19.4 ± 2.9	1,03	1,03	65	48	12
$0.1\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.9\text{ZrO}_2$	18.8 ± 1.9	1	1,07	160	37	5
$0.15\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.85\text{ZrO}_2$	17.1 ± 2.3	1,04	1,04	230	100	34
$0.2\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.8\text{ZrO}_2$	16.9 ± 1.8	1,04	1,04	200	90	25
$0.33\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.67\text{ZrO}_2$	13.9 ± 1.6	1,04	1,04	120	90	65
$0.4\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.6\text{ZrO}_2$	15.7 ± 2.1	1,04	1,04	220	250	200
$0.5\text{Y}_2\text{O}_3 — 0.5\text{ZrO}_2$	13.2 ± 1.4	1,08	1,08	115	110	22

Микроструктура и дисперсность полученных электролитных 2D-наноматериалов изучались на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. При увеличении содержания оксида иттрия в системе наблюдается уменьшение среднего размера частиц (за исключением состава $0,33\text{Y}_2\text{O}_3 — 0,64\text{ZrO}_2$) с $19,4 \pm 2,9$ до $13,2 \pm 1,4$ нм (таблица 1).

Электрическое сопротивление оксидных плёнок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter). Газочувствительные свойства оксидных плёнок изучались на специальной установке. Газовую среду создавали в специальной кварцевой ячейке с помощью двух газовых контроллеров Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 200 и 100 мл/мин. Отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на кислород (где R_{O_2} – сопротивление оксидной плёнки в токе кислорода при заданной концентрации, R_{Ar} – в токе аргона) записывался при рабочих температурах 25-450 °C, в качестве базовой линии использовалось сопротивление в среде высокочистого аргона (99,99995%). Нагрев сенсорного элемента осуществлялся с помощью платинового микронагревателя на оборотной стороне подложки, датчики предварительно откалиброваны.

После нанесения 1 слоя плёнки $x\text{ZrO}_2 — (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$ сенсорные элементы всех составов показали отсутствие откликов на кислород, а также другие газы-аналиты (1% H_2 , 1% CH_4 , 1% CO_2 , 200 ppm CO , 100 ppm NO_2) в диапазоне рабочих температур 25-450 °C. После нанесения и кристаллизации 2 слоя оксидных плёнок наблюдается незначительное снижение сопротивления по сравнению с однослойными образцами. Тем не менее, в результате измерения газочувствительных свойств удалось зафиксировать отклик на 20% кислород: $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ для образцов всех составов при рабочих температурах 350-450 °C равен 1,04 (за исключением самых электропроводящих составов $0,1\text{Y}_2\text{O}_3 — 0,9\text{ZrO}_2$ и $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 — 0,5\text{ZrO}_2$, для них $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}=1,07$). После нанесения 3 слоя наблюдается значительное снижение R оксидных плёнок по сравнению с однослойными датчиками (табл. 1). Наиболее электропроводящими оказались плёнки составов

0,1Y₂O₃ — 0,9ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ — 0,5ZrO₂. Зависимость R от содержания оксида иттрия в системе при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С представлена на рисунке 2.

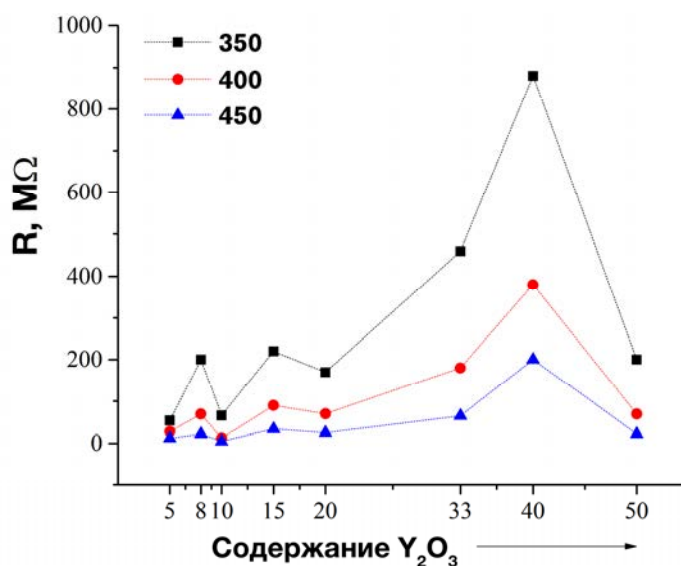


Рисунок 2. Зависимость сопротивления оксидных плёнок xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃ от содержания Y₂O₃ в системе при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С.

После нанесения и кристаллизации 3 слоя отклик R_{O_2}/R_{Ar} на 20% O₂ не увеличился и остался равным 1,04 (для составов 0,1Y₂O₃ — 0,9ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ — 0,5ZrO₂ $R_{O_2}/R_{Ar}=1,07$). Отклики на 20%O₂ плёнок составов 0,2Y₂O₃ — 0,8ZrO₂ и 0,33Y₂O₃ — 0,64ZrO₂ при рабочих температурах 450 и 350 °С соответственно представлены на рисунке 3(a-b). При увеличении количества оксида иттрия в системе (начиная с 33% Y₂O₃), как и для двухслойных покрытий, удалось зафиксировать отклик на 1% водород при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С. Несмотря на то, что в экспериментах концентрация водорода меньше, чем концентрация кислорода, значение отклика R_B/R_{H_2} (где R_B – сопротивление оксидной плёнки в токе воздуха, R_{H_2} – в токе 1% H₂) оказалось выше (1,1, 1,07 и 1,14 для плёнок состава 0,5Y₂O₃ – 0,5ZrO₂, 0,4Y₂O₃ – 0,6ZrO₂ и 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂, соответственно). Отклики на 1%H₂ плёнок составов 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ – 0,5ZrO₂ при рабочих температурах 350 и 450°С представлены на рисунке 3(c-d).

Таким образом, золь-гель методом получены тонкие наноструктурированные плёнки составов xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃, которые имеют отклик на 20% кислород при рабочих температурах 350-450 °С (что ниже аналогов описанных в литературе). Впервые обнаружено, что составы xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃ с высоким содержанием Y₂O₃ (≥33 % Y₂O₃) имеют отклик на 1% водород, причем в литературе отсутствуют данные о чувствительности исследуемых оксидных систем на водород. Исследована температурная зависимость сопротивления оксидных плёнок разного состава. Изучено также влияние содержания оксида иттрия в системе на электрическое сопротивление.

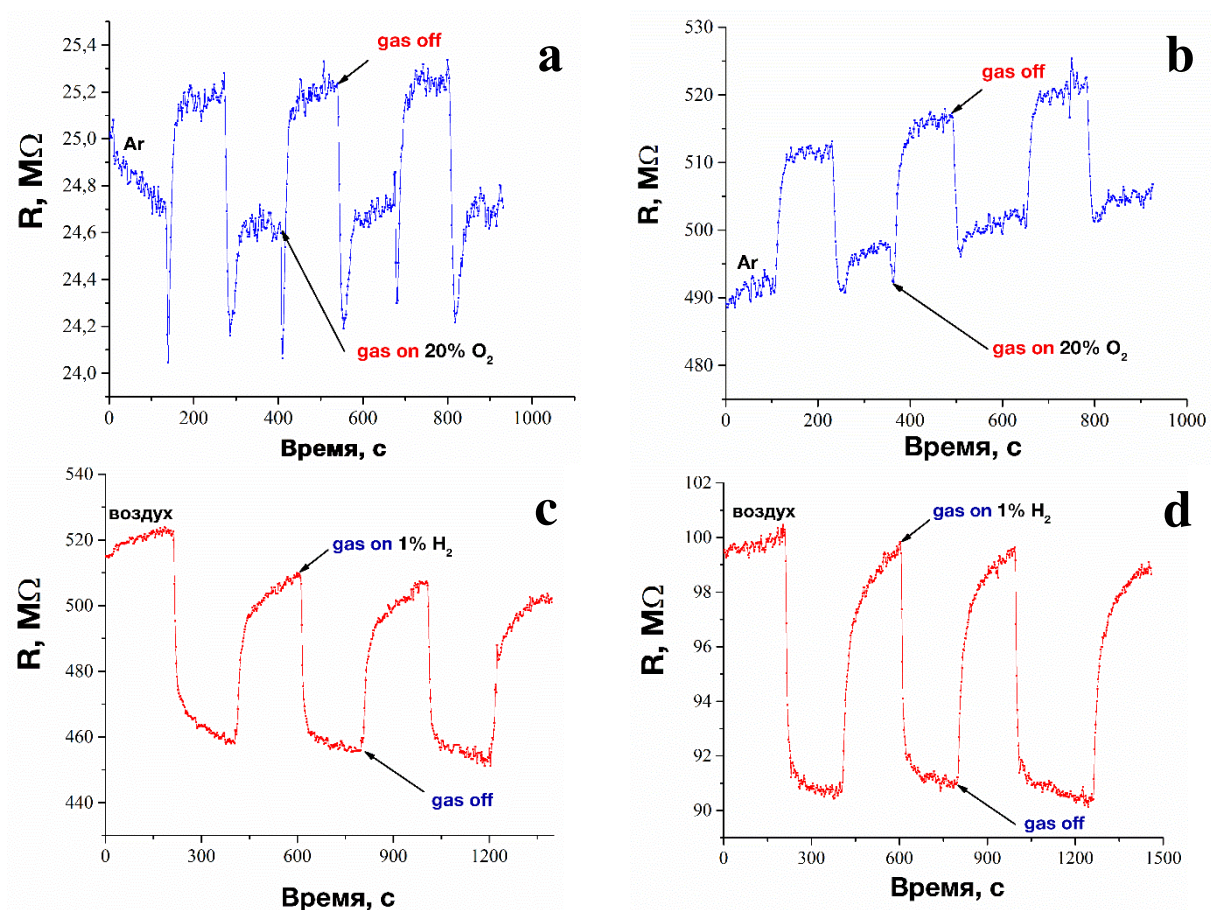


Рисунок 3. Отклики на 20% O_2 плёнок состава $0,2Y_2O_3 - 0,8ZrO_2$ при рабочей $T=450^\circ C$ (a) и состава $0,33Y_2O_3 - 0,64ZrO_2$ при рабочей $T=350^\circ C$ (b), а также отклики на 1% H_2 плёнок состава $0,33Y_2O_3 - 0,64ZrO_2$ при рабочей $T=350^\circ C$ (c) и состава $0,5Y_2O_3 - 0,5ZrO_2$ при рабочей $T=450^\circ C$ (d).

Разработанный подход показал свою применимость в получении тонких наноструктурированных электропроводящих оксидных покрытий заданного состава, способных детектировать кислород и водород при относительно низких рабочих температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-29-01213 офи_м).

Список литературы

1. Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A. // J. Mater. Sci., 2003, 38, 4271-4282.
2. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem., 2015, 60(7), 795–803.
3. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Popov V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem., 2017, 62(6), 695–701.