

УДК 621.3

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРОВ ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОКРЫТЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДВУОКИСИ ОЛОВА**

З.Н. АДАМЯН<sup>1\*</sup>, А.Г. САЮНЦ<sup>1</sup>, Э.А. ХАЧАТУРЯН<sup>1</sup>,  
В.М. АРАКЕЛЯН<sup>1</sup>, В.М. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>, В. JOOST<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Institute for Pharmaceutical Technology, Muttenz, Switzerland

\*e-mail: zad@ysu.am

(Поступила в редакцию 5 октября 2018 г.)

В работе приводятся результаты исследований MWCNTs/SnO<sub>2</sub> нанокompозитных сенсоров паров пероксида водорода. Разработана технология изготовления этих сенсоров. В результате измерений температурных характеристик выявлена оптимальная рабочая температура исследуемых сенсоров, равная 100°C. Кривые отклика и восстановления сенсоров исследованы при наличии различных концентраций паров перекиси водорода в атмосфере. Достаточно высокий отклик зарегистрирован уже при близких к пороговым низким концентрациях целевого газа, присутствующих в воздухе. Линейная зависимость отклика сенсоров от концентрации паров пероксида водорода в двойном логарифмическом масштабе наблюдалась в определенном диапазоне концентраций. Минимальная зарегистрированная концентрация паров пероксида водорода менее, чем 1 ppm.

### **1. Введение**

Пары пероксида водорода стали обычным дезинфицирующим средством из-за их выраженных бактерицидных свойств [1,2]. Перекись водорода характеризуется широким спектром антибактериальных свойств и низкой токсичностью. Однако пары перекиси водорода относятся к категории опасных веществ. Для людей, находящихся в рабочем помещении, установлена определенная предельно допустимая концентрация паров перекиси водорода. Следовательно, существует необходимость в защите персонала от случайной утечки паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в помещениях, не подлежащих дезинфекции. При значительном давлении (1.2 кПа при 50°C) пары пероксида водорода потенциально взрывоопасны. В последнее время легко перерабатываемые взрывчатые вещества на основе перекиси

водорода наиболее активно используются группами террористов [3–5], поэтому как разработка датчиков для обнаружения паров  $H_2O_2$ , так и определение их концентрации в окружающей среде очень актуальны и важны.

На сегодняшний день предложено несколько методов обнаружения перекиси водорода: хемилюминесцентный, спектрофотометрический, флуориметрический, калориметрический, оптической интерферометрии. Все эти методы сложны, дороги и требуют значительного времени для получения результата. Кроме того, эти методы не всегда позволяют измерять низкие концентрации  $H_2O_2$  в диапазоне предельной концентрации 1 ppm. Это представляется возможным и перспективным при обнаружении паров  $H_2O_2$  с использованием полупроводниковых газовых сенсоров на основе металлооксидов [6-8] и их нанокompозитов, включая углеродные нанотрубки, различные катализаторы, металл-фталоцианины [4,9–11] и другие.

Наши предыдущие работы [12-15] продемонстрировали, что газовые сенсоры, основанные на многослойных углеродных нанотрубках, покрытых наночастицами оксида олова ( $MWCNTs/SnO_2$ ), обладают хорошей чувствительностью к различным газам и парам органических соединений. Улучшению чувствительных характеристик способствует большая удельная площадь поверхности этих нанокompозитов. С другой стороны, наличие наноканалов для газовой диффузии в виде полых углеродных нанотрубок (УНТ) [16] также способствует улучшению газочувствительных характеристик такого нанокompозита. Кроме того, известно, что на границе между наночастицами оксида олова и углеродными нанотрубками формируются n-p гетеропереходы, поскольку  $SnO_2$  является полупроводником n-типа, тогда как углеродные нанотрубки являются материалом p-типа [17]. Адсорбция молекул газа влияет как на обедненные слои на поверхности наночастиц  $SnO_2$ , так и на гетеропереходы p-MWCNTs/n- $SnO_2$ . Существование этого гетероперехода также должно способствовать увеличению сигнала сенсора. Поверхностная модификация гибридных газовых датчиков и сенсоров УНТ/металлоксид на основе компонентов нанокompозитов с благородными металлами, особенно с Ru, способствует повышению чувствительности и улучшению быстродействия работы сенсоров газа [18–20], так как эти металлы или их оксиды являются катализаторами химических реакций, происходящих на поверхности. Так, высокая чувствительность, хорошая селективность и более низкие рабочие температуры характерны для сенсоров паров различных спиртов, углеводов, изготовленных на основе рутенированных нанокompозитов  $SnO_2/MWCNTs$  [12–16,20,21].

Все упомянутое выше способствует очувствлению и улучшению характеристик  $MWCNTs/SnO_2$  газовых сенсоров к парам пероксида водорода. В настоящей работе приведены некоторые результаты этих исследований.

## 2. Технология нанокompозитных SnO<sub>2</sub>/MWCNTs сенсоров паров пероксида водорода

Нами разработаны два типа образцов, чувствительных к парам перекиси водорода.

### 2.1. Рутенированные нанокompозитные образцы, полученные с использованием гидротермального метода

Изготовление нанокompозитных материалов с использованием гидротермального метода проводилось в два этапа. Во-первых, очищенные MWCNT диспергировались в воде путем обработки ультразвуком. Затем рассчитанное количество прекурсора SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O растворяли в другом химическом стакане в воде, после чего к раствору добавляли 3 см<sup>3</sup> HCl. Выбор воды а не, например, этанола в качестве растворителя был предпочтителен для нас с точки зрения ожидаемого улучшения характеристик газочувствительности с учетом того факта, что при этом подавляющее количество УНТ покрывается наночастицами SnO<sub>2</sub> [22]. На следующем этапе суспензию MWCNTs и раствор прекурсора смешивали и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Для получения нанокompозитов вышеупомянутые растворы выливались в автоклавы, где гидротермальный синтез проводили при 150°C в течение 1 дня. В конце этой процедуры все полученные нанокompозитные порошки фильтровали и сушили при 90°C в течение 5 часов. Конечное массовое соотношение компонентов нанокompозита MWCNTs/SnO<sub>2</sub>, полученное в этом исследовании с использованием гидротермального метода, составляло соответственно 1:200. Процесс гидротермального синтеза подробно описан в [12,13,23].

Паста для толсто пленочного осаждения, полученная смешиванием порошков с α-терпинеолом ('SigmaAldrich') и метанолом, наносилась на химически обработанную поверхность подложки из поликора поверх заранее сформированных тонко пленочных платиновых гребенчатых электродов. Тонко пленочный же платиновый нагреватель формировался на обратной стороне подложки. Полученные нанокompозитные структуры разрезались на чипы размером 3×3 мм. После этого процессы сушки и отжига нанокompозитных толстых пленок выполнялись в два этапа: первый – нагрев толстых пленок до 220°C с повышением температуры 2°C·мин<sup>-1</sup> с выдерживанием при этой температуре в течение 3 ч. Затем второй этап – увеличение температуры до 395°C со скоростью 1°C·мин<sup>-1</sup> и выдерживание в течение 3 часов. После завершения всей процедуры отжига образцы с толстой пленкой оставались в печи до их полного охлаждения со скоростью охлаждения печи.

После процессов отжига и охлаждения поверхность толстых пленок MWCNTs/SnO<sub>2</sub> рутенировалась путем погружения образцов в 0.01 М раствор

$\text{RuOHCl}_3$  в течение 20 мин, после чего проводилась сушка при  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Отжиг полученных структур с рутением проводился снова при том же режиме, который был отмечен выше. Выбор рутения в качестве катализатора определялся его некоторыми преимуществами, обсужденными в [12,13,15].

## 2.2. Нерутенированные нанокompозитные структуры, полученные золь-гель методом

Порошок для этих образцов был получен из 0.5 М водного раствора  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с добавлением карбоксилатов MWCNTs в смеси кислот  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1: 3) методом золь-гель. Толстые пленки были получены на основе нанокompозитного порошка MWCNTs/ $\text{SnO}_2$  с соотношением компонентов 1:50. Все порошки отжигались при  $395^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, а затем измельчались в агатовой ступке. В качестве подложек для нанесения суспензии MWCNTs/ $\text{SnO}_2$  для данных образцов использовались мультисенсор-платформы, приобретенные в TESLA BLATNÁ, Чешская Республика (см. Рис.1). Паста для нанесения толстой пленки была получена с использованием этиленгликоля в качестве связующего. Эти образцы после печати на подложке поверх Pd-гребенчатых электродов сушились при  $50^\circ\text{C}$  в течение 3 дней, а затем проводился процесс отжига с повышением температуры со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $234^\circ\text{C}$  и выдержке при этой температуре в течение 2 часов.

На заключительной стадии рутенированные MWCNTs/ $\text{SnO}_2$  структуры, также как и нерутенированные чипы, устанавливались в корпуса ТО-5, и после сварки выводов газовые сенсоры были готовы к измерениям.

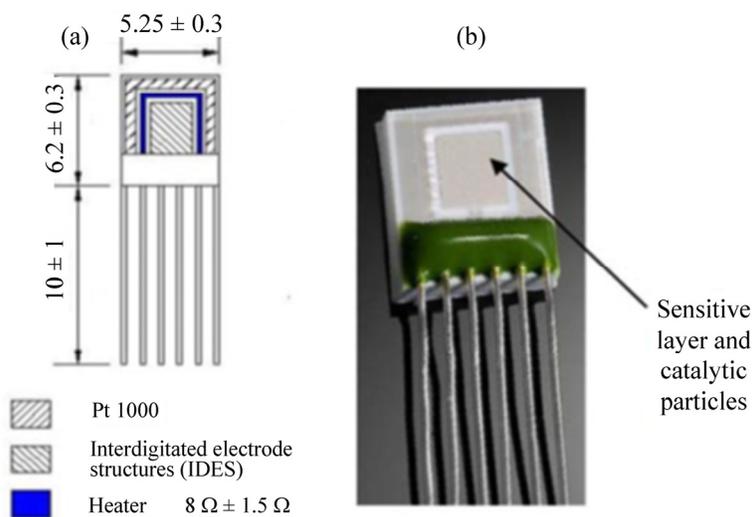


Рис.1. (a) Структура мультисенсор-платформы и (b) сенсора, установленного на ней [8].

### 3. Характеристики сенсоров паров пероксида водорода

#### 3.1. О характеристиках материала сенсоров

Морфология полученных нанокompозитных порошков SnO<sub>2</sub>/MWCNTs изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего микроскопа Hitachi S-4700 Type II FE-SEM, работающего в диапазоне 5–15 кВ. Присутствие оксидного слоя было подтверждено данными SEM-EDX. Кроме того, кристаллическая структура неорганического слоя также изучалась методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex II. Результаты этих исследований подробнее представлены в [12, 13]. Здесь мы только отметим, что средний кристаллический размер наночастиц SnO<sub>2</sub>, оцененный в результате анализа изображений сканирующего электронного микроскопа и данных рентгеновской дифракции, составляет менее 12 нм, а средний диаметр УНТ, непокрытых наночастицами SnO<sub>2</sub>, составляет около 40 нм.

#### 3.2. Характеристики рутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсоров паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Измерение и тестирование характеристик обоих типов сенсоров паров перекиси водорода были выполнены с использованием программно-управляемой автоматизированной установки [21].

Газочувствительные характеристики изучались в диапазоне рабочих температур 20–150°C. При более высоких температурах сколь-нибудь заметная газовая чувствительность не наблюдалась. Газовый отклик сенсоров определяется

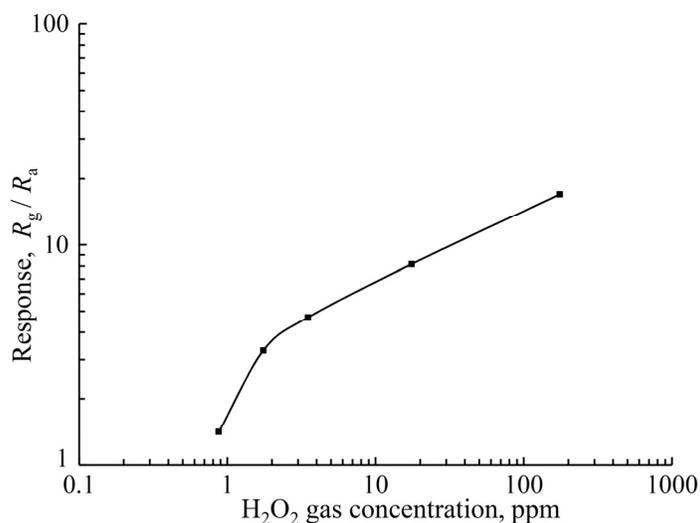


Рис.2. Зависимость отклика рутенированного MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсора от концентрации паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

как  $R_g/R_a$ , где  $R_g$  и  $R_a$  – электрические сопротивления сенсоров, находящихся в целевой атмосфере газ/воздух и в чистом воздухе соответственно. Времена отклика и восстановления определяются как времена, необходимые для достижения 90%-ного изменения сопротивления, отсчитываемого от соответствующей установившейся величины каждого сигнала.

В результате измерений параметров сенсоров при разных температурах была выявлена оптимальная рабочая температура сенсоров  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Зависимость отклика рутенированного MWCNTs/SnO<sub>2</sub> (1:200) сенсора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от концентрации паров, измеренная при рабочей температуре 100°C, представлена на Рис.2.

Газочувствительные характеристики рутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> структур – величина отклика, времена реакции и восстановления – в присутствие различных концентраций паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в воздухе, измеренные при рабочей температуре 100°C представлены в Табл.1.

Табл.1. Величины отклика, а также времена реакции и восстановления рутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> структур в зависимости от концентрации паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в воздухе

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ppm	$R_g/R_a$	$\tau_{\text{res}}$ , min	$\tau_{\text{rec}}$ , min
175	17	0.5	–
17.5	8.17	2.68	76.5
3.5	4.86	3.7	34.7
1.75	3.3	5.85	41.75
0.875	1.41	4.16	–

### 3.3. Характеристики нерутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсоров паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

На рис.3 представлена зависимость отклика нерутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> (1:50) нанокompозитных сенсоров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от концентрации газа, измеренная при рабочей температуре 100°C.

Очевидно, что для нерутенированных образцов, полученных золь-гель технологией, характерен сигнал высокого уровня – около трех порядков по величине и выше. Линейная часть кривой отклика находится в диапазоне концентраций газа около 3–30 ppm. С увеличением концентрации газа зависимость отклика нерутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсоров от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> пара выходит на насыщение. Последнее, скорее всего, указывает на то, что сам пар H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> достигает насыщения (точка росы), после чего пар H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> переходит в жидкое состояние в виде аэрозоля в воздухе или начинает конденсироваться на любом поверхностном слое.

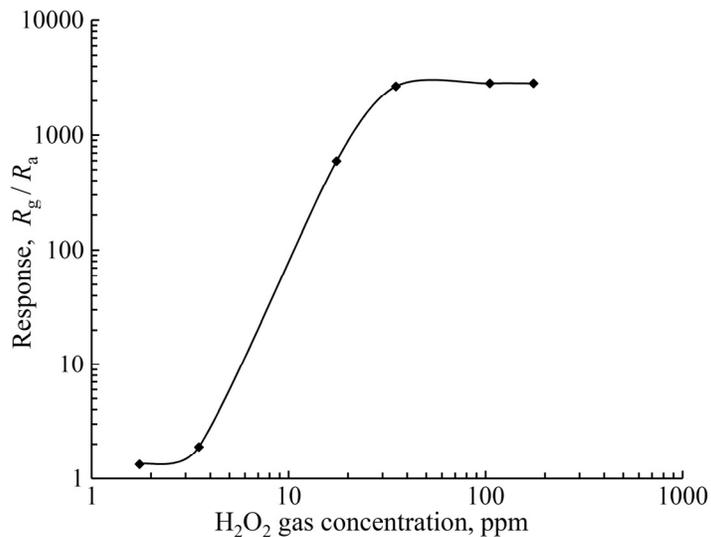


Рис.3. Зависимость отклика нерутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсоров от концентрации паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В качестве примера на Рис.4 представлена кривая отклика/восстановления нерутенированного сенсора паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которая получена при рабочей температуре 100°C и при наличии 17.5 ppm концентрации газа в воздухе.

Данные по величинам отклика и временам реакции и восстановления нерутенированных сенсоров, полученные в результате воздействия разных концентраций паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в воздухе, объединены в Табл.2.

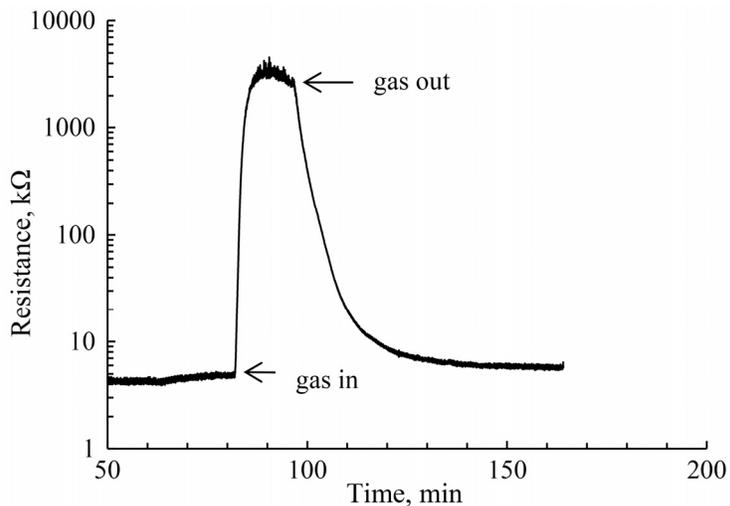


Рис.4. Кривая отклика/восстановления нерутенированного MWCNTs/SnO<sub>2</sub> сенсора паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, измеренная при концентрации газа 17.5 ppm.

Табл.2. Кривая отклика/восстановления нерутенированного MWCNTs/ SnO<sub>2</sub> сенсора паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, измеренная при концентрации газа 17.5 ppm

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ppm	R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub>	τ <sub>res</sub> , min	τ <sub>rec</sub> , min
175	2856	4.4	8
105	2855	3	13
35	2688	2	4.5
17.5	595	3.5	5.7
3.5	1.89	1.5	4
1.75	1.33	0.8	4

Зависимости времен отклика обоих типов исследуемых сенсоров от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в воздухе представлены на Рис.5. Как видно из Рис.5 и Таблиц 1 и 2, время отклика обоих типов сенсоров изменяется в диапазоне 0,8–5 мин. Времена же восстановления нерутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> (1:50) сенсоров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> значительно меньше, чем у рутенированных MWCNTs/SnO<sub>2</sub> (1:200) сенсоров.

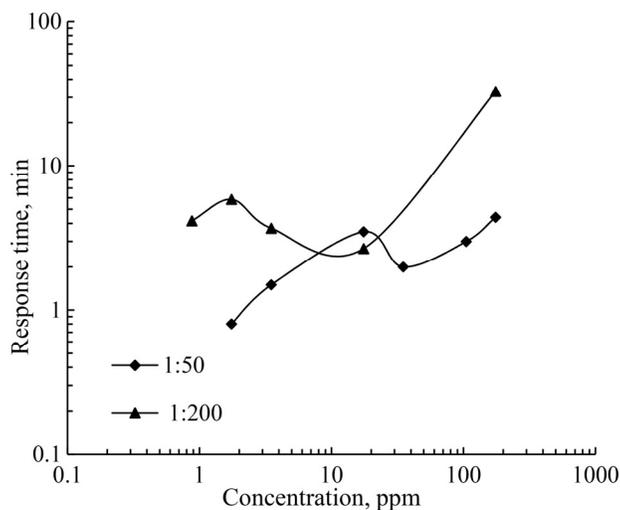


Рис.5. Зависимости времен отклика обоих типов исследуемых сенсоров от концентрации паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в воздухе, измеренные при рабочей температуре 100°C.

#### 4. Заключение

Таким образом, разработаны два типа нанокompозитных MWCNTs/ SnO<sub>2</sub> сенсоров перекиси водорода, обеспечивающих отклик достаточно большой амплитуды в присутствии низких концентраций целевого газа в воздухе.

Минимальная зарегистрированная сенсорами концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  газа составляет менее 1 ppm.

Линейные части зависимостей отклика от концентрации паров пероксида водорода, измеренных для рутенированных и нерутенированных нанокompозитных сенсоров, расположены в диапазонах 2–120 ppm и 3–30 ppm соответственно. Отклик нерутенированных сенсоров значительно превышает отклик рутенированных сенсоров. Так, с ростом концентрации паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  всего лишь на один порядок по величине отклик нерутенированных сенсоров возрастает на три порядка по величине, достигая  $2.5 \times 10^3$  и выше.

Работа проведена при поддержке Швейцарского национального научного фонда в рамках проекта SCOPES DecoComp.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **W.T. Hess**, Hydrogen Peroxide in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 13, Wiley, New York, 1995, p. 961.
2. **I. Taizo, A. Sinichi, K. Kawamura**. PDA J. Pharm. Sci. Tech, **52**, 13 (1998).
3. **F. Dubnikova, R. Kosloff, et al.** J. Amer. Chem. Soc., **27**, 1146 (2005).
4. **S. Banerjee, S.K. Mohapatra, et al.** Nanotechnology, **20**, 075502 (2009).
5. **W. Xu, Y. Fu, Y. Gao, et al.** Chem. Commun., **51**, 10868 (2015).
6. **S. Reisert, B. Schneider, et al.** Phys. Stat. Sol. A, **210**, 5, 898 (2013).
7. **S. Reisert, H. Geissler, et al.** Phys. Stat. Sol. A, **208**, 6, 1351 (2011).
8. **V.M. Aroutiounian, V. Araqelyan, M. Aleksanyan, et al.** JSSS, **7**, 281 (2018).
9. **D.-J. Lee, S.-W. Choi, Y.T. Byun.** Sens. Actuators B, **256**, 744 (2018).
10. **A.L. Verma, S. Saxena, G.S.S. Saini, et al.** Thin Solid Films, **519**, 8144 (2011).
11. **F.I. Bohrer, C.N. Colesniuc, J. Park, et al.** J. Amer. Chem. Soc., **130**, 3712 (2008).
12. **V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, et al.** Sens. Actuators B, **177**, 308 (2013).
13. **V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts, et al.** IJETST, **1**, 8, 1309 (2014).
14. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, et al.** Sensors & Transducers, **213**, 6, 38 (2017).
15. **З.Н. Адамян, А.Г. Саюнц, и др.** Изв. НАН РА, Физика, **51**, 192 (2016).
16. **N. Sinha, J. Ma, J.T.W. Yeow.** J. Nanoscience and Nanotechnology, **6**, 573 (2006).
17. **R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, E. Llobet.** Thin Solid Films, **520**, 966 (2011).
18. **M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, et al.** Sens. Actuators B, **135**, 289 (2008).
19. **M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, et al.** Appl. Phys. Lett., **90**, 173123-1 (2007).
20. **M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, et al.** Sens. Actuators B, **122**, 357 (2007).
21. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, et al.** JSSS, **7**, 31 (2018).
22. **Z. Nemeth, B. Reti, Z. Pallai,** Phys. Stat. Sol. (B) Basic Research, **251**, 2360 (2014).
23. **Z. Nemeth, Z. Pallai, B. Reti, et al.** J. Coating Sci. Tech., **1**, 137 (2014).

ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐՈՎ ՊԱՏՎԱԾ ԱԾԽԱԾՆԻ  
ՆԱՆՈՒՈՂՈՎԱԿՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ  
ԳՈՒՈՐՇԻՆԵՐԻ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ջ.Ն. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՅ, Ե.Ա. ԽԱԶԱՏՈՒՐՅԱՆ,  
Վ.Մ. ԱՐԱՔԵԼՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Բ. ՋՈՒՍՏ

Տվյալ աշխատանքում ներկայացվում են նանոկոմպոզիտային MWCNTs/SnO<sub>2</sub> ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների հետազոտությունների արդյունքները: Մշակված է այդ սենսորների պատրաստման տեխնոլոգիան: Ջերմաստիճանային բնութագրերի հետազոտման արդյունքում հայտնաբերվել է սենսորների օպտիմալ շխատանքային 100°C ջերմաստիճանը: Հետազոտվել են սենսորների արձագանքի և վերականգման փոփոխությունների կորերը ըստ ժամանակի մթնոլորտում տարբեր կոնցենտրացիաների ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների առկայության պայմաններում: Դիտվում է բավականին բարձր արձագանք, երբ օդում առկա է շեմայինին մոտ թիրախային գազի փոքր կոնցենտրացիա: Ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների կոնցենտրացիաների որոշակի տիրույթում կրկնակի լոգարիթմական մասշտաբում դիտվում է գազի կոնցենտրացիայից սենսորի արձագանքի գծային կախվածություն: Գրանցված մինիմալ գազի կոնցենտրացիան է 1 ppm կամ դրանից ցածր:

STUDY OF HYDROGEN PEROXIDE VAPORS SENSORS  
MADE ON THE BASE OF CARBON NANOTUBES  
COATED WITH TIN OXIDE NANOPARTICLES

Z.N. ADAMYAN, A.G. SAYUNTS, E.A. KHACHATURYAN,  
V.M. ARAKELYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, B. JOOST

In this work, we present the results of studies of the nanocomposite MWCNTs/SnO<sub>2</sub> hydrogen peroxide vapor sensors. The technology of manufacturing of these sensors has been developed. 100°C optimal operating temperature of the studied sensors has been found as a result of the measurements of the temperature characteristics. The response and recovery curves of the sensors were investigated in the presence of different concentrations of hydrogen peroxide vapor in the atmosphere. Sufficiently high response is observed when low concentrations of the target gas present in the air. The linear dependence of the response of the sensor on the concentration of hydrogen peroxide vapor is observed in a double logarithmic scale in a certain concentration range. The minimal registered gas concentration is 1 ppm or less.