

12,13

Получение нанокompозитов МУНТ/ MnO_{2-x} , МУНТ/ MnO_{2-x}/CuO и исследования их газочувствительных свойств

© Ю.А. Стенькин¹, В.В. Болотов^{1,2}, Д.В. Соколов¹, В.Е. Росликов¹, К.Е. Ивлев¹

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
Омск, Россия

E-mail: stezko@obisp.oscsbras.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Получены и исследованы нанокompозиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с оксидом марганца (MnO_{2-x}) и меди (CuO). Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы морфология и элементный состав слоев МУНТ и нанокompозитов МУНТ/ MnO_{2-x} , МУНТ/ MnO_{2-x}/CuO . Определен газовый отклик слоев МУНТ и нанокompозитов к сероводороду (H_2S) и диоксиду азота (NO_2). Обнаруженный эффект увеличения проводимости при адсорбции NO_2 на исходных МУНТ и нанокompозитах показывает, что исследуемые структуры обладают поведением характерным для p -типа проводимости. Наличие оксида меди в нанокompозите заметно увеличивает газовый отклик к H_2S .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оксид марганца, оксид меди, нанокompозиты, газовый отклик.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48435.536

1. Введение

Многочисленные исследования структур на основе МУНТ показали перспективность использования данных материалов в различных областях [1–3]. Применение наноструктурированных материалов на основе углерода возможно как путем непосредственного введения в различные матрицы, из которых состоят макрообъекты (полимеры, металлические сплавы и т.д.), так и в виде порошков, либо слоев, выращенных на диэлектрических и различных других подложках. Слои многостенных углеродных нанотрубок обладают чрезвычайно развитой поверхностью. Выращенные на подложках из окисленного кремния, такие структуры с оксидами переходных металлов могут служить в качестве чувствительных газовых сенсоров с быстрым откликом в различных средах [4].

В качестве оксида металла, как компонента нанокompозита, можно использовать диоксид марганца. Введение примеси может привести к уменьшению среднего размера зерен оксида марганца и, соответственно, к повышению газовой чувствительности нанокompозита [5]. Например, в случае тонкопленочных нанокompозитов на основе диоксида олова, легированного такими оксидами как TiO_2 , CuO , ZrO_2 , Y_2O_3 , MnO_{2-x} , показано, что помимо уменьшения среднего размера зерен SnO_2 , максимальная газовая чувствительность нанокompозитов наблюдается при более низких температурах. В зависимости от соотношения компонентов в составе пленки может заметно изменяться сопротивление и газовый отклик пленок.

В настоящей работе представлены результаты исследования морфологии, структуры и газочувствительных свойств нанокompозитов МУНТ/ MnO_{2-x} , МУНТ/ MnO_{2-x}/CuO .

2. Эксперимент

Слои МУНТ выращивались методом CVD при пиролизе толуола на подложках SiO_2/Si в потоке аргона при $800^\circ C$ по методике [6]. В качестве катализатора роста использовался ферроцен в соотношении толуол-ферроцен 100:1. Формирование нанокompозитов МУНТ/ MnO_{2-x} , МУНТ/ MnO_{2-x}/CuO проводилось на слоях МУНТ, предварительно отожженных на воздухе в течение 2 h при температуре $390^\circ C$ для удаления аморфной фазы. Для увеличения гидрофильности слоев МУНТ в водных растворах, образцы обрабатывались в концентрированной азотной кислоте (56%) в течение 1–2 min. Это позволило проводить дальнейшую обработку путем выдерживания слоев в насыщенном растворе $KMnO_4$ (0.2 M) в течение 60 min при комнатной температуре. При получении нанокompозита, содержащего медь, в раствор марганцовокислого калия добавлялся медь в раствор марганцовокислого калия добавлялся $CuOHNO_3$ в количестве 0.05 M при подкислении азотной кислотой с концентрацией 56%. После обработки в растворе проводились промывка в проточной воде в течение 10 min и сушка образцов на воздухе в течение 0.5 h при температуре $45^\circ C$. Вторичный отжиг проводился также на воздухе в течение 2 h при $390^\circ C$ для удаления воды.

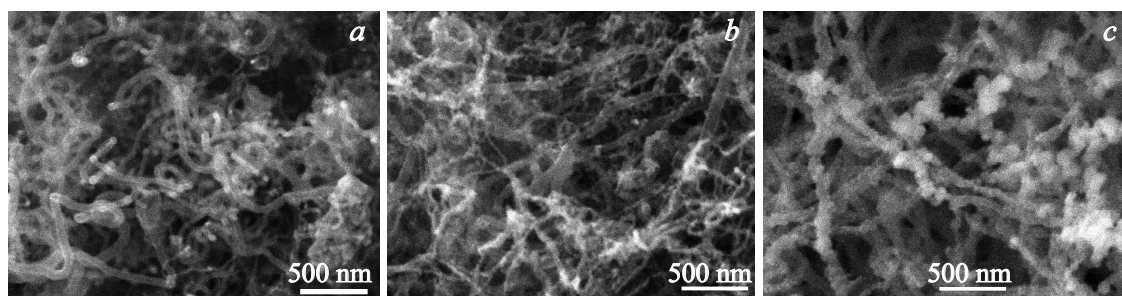


Рис. 1. РЭМ изображения нанокompозитов: *a* — исходный слой МУНТ, *b* — МУНТ/MnO_{2-x}, *c* — МУНТ/MnO_{2-x}/CuO.

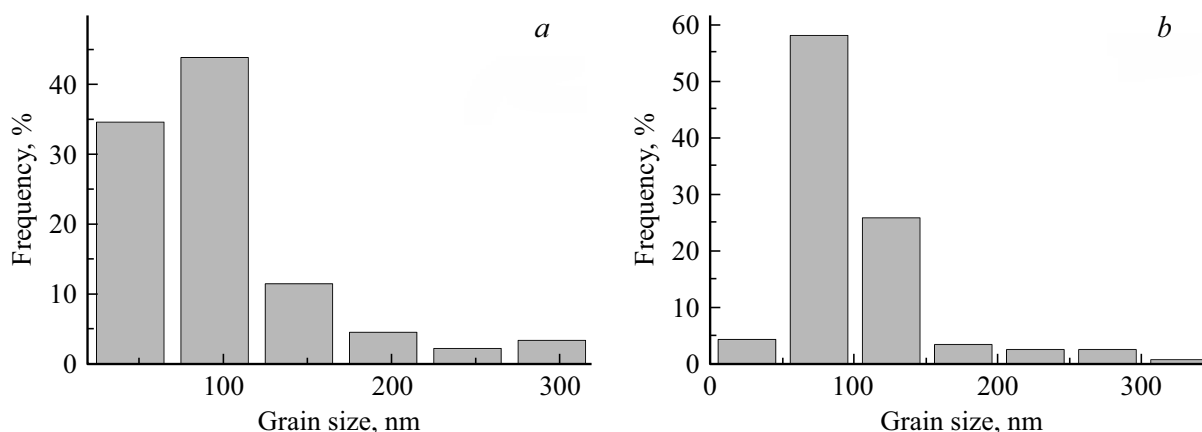


Рис. 2. Гистограммы распределения зерен оксидов в нанокompозитах по размерам: *a* — МУНТ/MnO_{2-x}, *b* — МУНТ/MnO_{2-x}/CuO.

Морфологию слоев МУНТ и нанокompозитов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV, а электронную структуру полученных образцов на комплексе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Surface Science Center (Riber). Данные об элементном составе образцов были получены с помощью энергодисперсионного анализатора Inca-X-act.

Исследования газочувствительных свойств МУНТ и нанокompозитов проводилось в специальной газовой камере путем оценки изменения сопротивления с помощью LCR Meter Agilent E4980A. Сопротивление нанокompозитов и слоев оксидов определялось из вольт-амперных характеристик, имеющих линейный характер, в диапазоне от -1 до $+1$ В. Влияние адсорбции газов на сопротивление полученных слоев исследовалось путем введения 10 и 830 ppm диоксида азота (NO₂) и сероводорода (H₂S) соответственно в течение 20 min для каждой дозы. Газовый отклик определялся по формуле:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100\%,$$

где R_g — сопротивление слоя после адсорбции газа, R_a — исходное сопротивление слоя (до запуска газа).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Исследование структуры

По анализу РЭМ изображений, поверхность исходных МУНТ характеризуется гладкой структурой рис. 1, *a*. На рис. 1, *b, c* видно, что в случае нанокompозитов на поверхности МУНТ имеются зерна оксидов марганца, либо оксида марганца и меди.

Для нанокompозитов, содержащих медь, чаще встречаются более крупные зерна оксидов марганца-меди, покрытие стенок МУНТ более плотное. По данным энергодисперсионного анализа концентрация марганца составляет порядка 2 at.% в нанокompозитах без меди и до 10 at.% при добавлении Cu, концентрация меди составляет ~ 1 at.%. Диаметр МУНТ лежит в пределах от 20 до 70 nm. Средний размер зерен оксида марганца составляет порядка 100 nm, конгломератов оксида марганца и оксида меди — 110 nm. На гистограмме распределения зерен по размерам видно, что в нанокompозитах без меди (рис. 2, *a*) более 30% зерен имеют размер менее 50 nm, в то время как в нанокompозитах, содержащих медь (рис. 2, *b*), эта доля составляет всего около 5%.

На рис. 3, *a* представлены РФЭС спектры Mn 2p нанокompозитов МУНТ/MnO_{2-x} и МУНТ/MnO_{2-x}/CuO

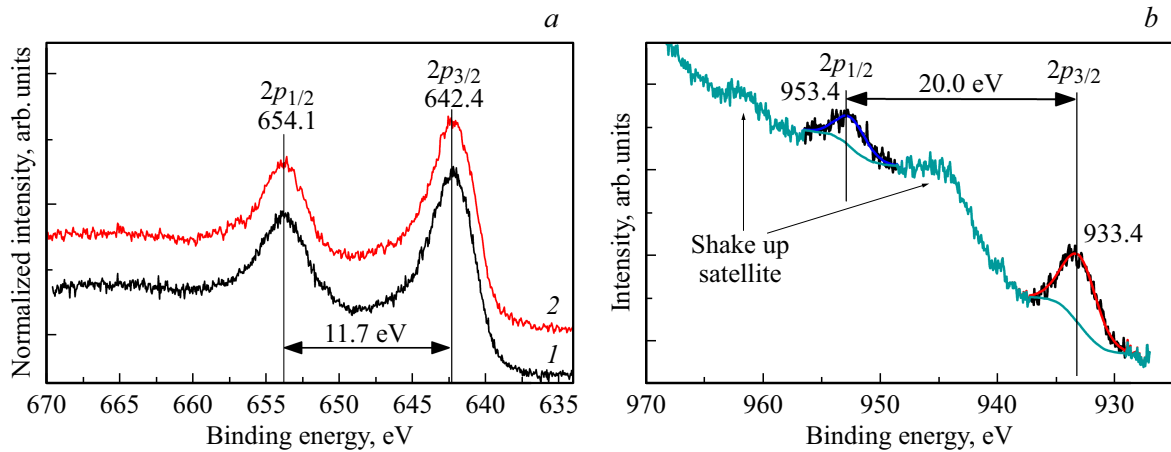


Рис. 3. *a* — РФЭС спектры Mn 2p: 1 — нанокompозита МУНТ/MnO_{2-x}, 2 — нанокompозита МУНТ/MnO_{2-x}/CuO; *b* — РФЭС спектр Cu 2p нанокompозита МУНТ/MnO_{2-x}/CuO.

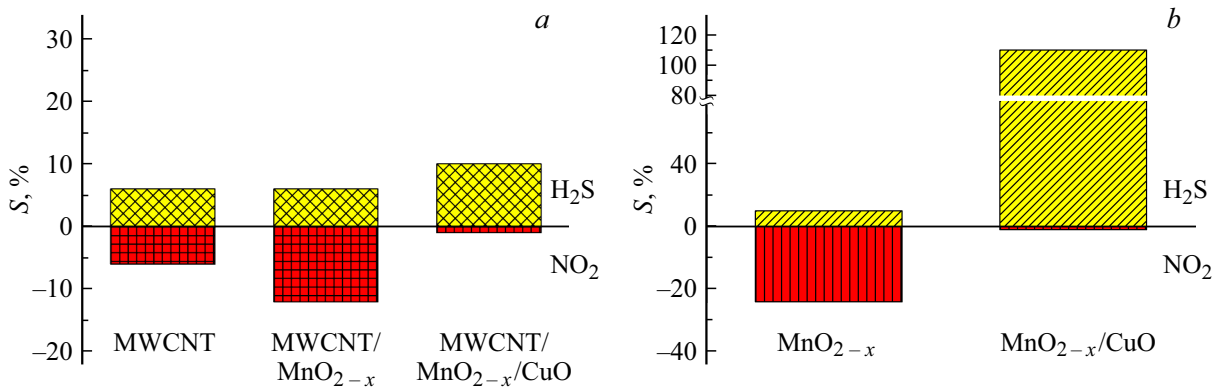


Рис. 4. Диаграммы газового отклика слоев МУНТ, оксидов и их нанокompозитов: *a* — слои нанотрубок и нанокompозитов, *b* — слои MnO_{2-x} и MnO_{2-x}/CuO.

(кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что спектры нанокompозитов обладают близкой формой, Mn 2p_{3/2} и Mn 2p_{1/2} совпадают. Это указывает на близкое химическое состояние марганца нанокompозитах. При этом энергетические положения максимумов и энергетический зазор между ними указывают, что марганец в поверхностных слоях нанокompозитах представлен высшим оксидом MnO₂ [7].

На рис. 3, *b* представлен РФЭС спектр линии Cu 2p нанокompозита МУНТ/MnO_{2-x}/CuO. Положение максимумов линий Cu 2p_{3/2} (энергия связи ~ 933.4 eV) и Cu 2p_{1/2} (энергия связи ~ 953.4 eV), а также энергетическое расстояние между максимумами в спектре соответствует оксиду CuO. На присутствие высшего оксида меди указывает также наличие интенсивных спутников на энергиях связи ~ 963 и ~ 945 eV (shake up) [8].

3.2. Анализ газочувствительных свойств

На рис. 4, *a* приведены диаграммы газового отклика слоев МУНТ и нанокompозитов при воздействии на них NO₂ и H₂S. В первом случае видно, что воздействие NO₂

приводит к уменьшению сопротивления, что свидетельствует о проводимости слоев МУНТ, характерном для *p*-типа. Наличие неспаренного электрона в молекуле NO₂ может приводить к захвату электронов нанотрубки, что, возможно и является причиной увеличения проводимости слоя МУНТ.

Увеличение сопротивления слоев МУНТ при экспозиции в среде H₂S во втором случае может быть связано с уменьшением концентрации дырок за счет адсорбции молекул H₂S, которые являются источниками электронов, вследствие чего проводимость слоя уменьшается [9].

При воздействии NO₂ и H₂S на слои нанокompозитов МУНТ/MnO_{2-x}, МУНТ/MnO_{2-x}/CuO, наблюдается более заметное, по сравнению с исходными нанотрубками, изменение проводимости (рис. 4, *a*). Это может быть связано со значительным влиянием металлоксидной компоненты, газовый отклик которых показан на рис. 4, *b*. Так как NO₂ является акцептором электронов [10], а проводимость нанокompозитов в NO₂ растет, то основными носителями в оксиде марганца являются дырки. Это связано с наличием Mn₂O₃, обладающим проводимостью

p-типа [11]. Присутствие этого компонента может быть связано с проведенными отжигами образцов при 350°C. В результате термического воздействия, стехиометрия оксида марганца может изменяться в широких пределах вплоть до образования чистого *p*-Mn₂O₃ при 585°C. Таким образом, MnO_{2-x} вносит заметные изменения в проводимость нанокompозита. Присутствие оксида меди заметно увеличивает газовый отклик слоев нанокompозита МУНТ/MnO_{2-x}/CuO к H₂S. Одновременно газовый отклик к NO₂ значительно уменьшается, по сравнению с нанокompозитом МУНТ/MnO_{2-x}. Таким образом, нанокompозиты МУНТ/MnO_{2-x}/CuO могут использоваться в газовых сенсорах, обладающих избирательностью.

Добавление оксида меди значительно увеличивает газовый отклик для пленки MnO_{2-x}/CuO к H₂S, что по всей видимости связано с уменьшением размера кристаллитов MnO_{2-x}/CuO [12], одновременно отклик к NO₂ практически отсутствует. Возможно, оксид меди, как полупроводник *n*-типа, может влиять на концентрацию основных носителей заряда в MnO_{2-x}, что приводит к наблюдаемому эффекту.

4. Заключение

Получены нанокompозиты МУНТ/MnO_{2-x} и МУНТ/MnO_{2-x}/CuO. Проведены исследования морфологии, элементного состава и химического состояния компонентов данных структур. Показано, что наличие меди в нанокompозитах уменьшает долю зерен с размером менее 50 nm.

При определении газового отклика к NO₂ и H₂S было обнаружено, что нанокompозиты по сравнению со слоями МУНТ обладают большим откликом к этим газам. Добавление оксида меди приводит к заметному увеличению избирательности нанокompозитов МУНТ/MnO_{2-x}/CuO к H₂S в сравнении с NO₂. Также преимуществом полученных нанокompозитов по сравнению с пленками оксидов является развитая поверхность, что перспективно для миниатюризации газовых сенсоров.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.Н. Несову и П.М. Корусенко за измерения РФЭС спектров.

Финансирование

Исследование выполнено по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 г. по направлению П.9, проект № П.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8) в части исследования газочувствительных свойств нанокompозитов, и при частичной финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ

Омской области в рамках научного проекта № 18-48-550009 р_а в части получения нанокompозитов и исследования их морфологии методом РЭМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Iijima. Lett. Nature **354**, 56 (1991).
- [2] P.J.F. Harris. Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge University Press (1999). 279 p.
- [3] M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus. Carbon Nanotubes. Pergamon Press (1996). 198 p.
- [4] В.М. Арутюнян. Изв. НАН Армении. Физика **50**, 4, 448 (2015).
- [5] Е.С. Рембеза. Вестн. ВГУ. Сер. Физика. Математика **1**, 74 (2006).
- [6] А.Г. Куреня, Д.В. Городецкий, В.Е. Архипов, А.В. Окотруб. Письма в ЖТФ **39**, 5, 61 (2013).
- [7] M.A. Stranick. Surf. Sci. Spectra **6**, 1, 31 (1999).
- [8] K. Munawar, M.A. Mansoor, W.J. Basirun, M. Misran, N.M. Huang, M. Mazhar. RSC Adv. **7**, 26, 15885 (2017).
- [9] Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Соколов, В.В. Болотов, И.А. Лобов. XXVII рос. конф. „Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов“. Тез. докл. **1**, 121 (2018).
- [10] P.V. Shinde, Q.X. Xia, B.G. Ghule, N.M. Shinde, J. Seonghee, H.K. Kwang, R.S. Mane. Appl. Surf. Sci. **442**, 178 (2018).
- [11] C.N.R. Rao, B. Raveau. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramics oxides. Wiley-VCH, NY. (1998). P. 873.
- [12] S. Bhuvaneshwari, S. Papachan, N. Gopalakrishnan. AIP Conf. Proc. **1832**, 050126 (2017).

Редактор К.В. Емцев