

УДК 541.1.5.6+535.33+546.682.814+543.272

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК Pd, Pt И Au НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА SnO₂ И In₂O₃ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРОВ АЦЕТОНА

Е. А. ОВОДОК¹⁾, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹⁾, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾,
В. В. КОРМОШ²⁾, В. С. БИЛАНИЧ³⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт средств аналитической техники
Ужгородского национального университета, ул. Мукачевская, 25, 88000, г. Ужгород, Украина

³⁾Ужгородский национальный университет, пл. Народная, 3, 88000, г. Ужгород, Украина

Исследованы свойства планарных сенсоров на основе синтезированных нанопорошков диоксида олова и оксида индия при определении паров ацетона. Полученные сенсоры показали высокую чувствительность к низким концентрациям ацетона во влажной среде, моделирующим выдох человека, что необходимо для экспресс-контроля и диагностики заболевания диабетом. Введение каталитически активных металлов в виде Pd(II), Pt(IV) и Au(III)

Образец цитирования:

Оводок ЕА, Ивановская МИ, Гаевская ТВ, Кормош ВВ, Биланич ВС. Влияние модифицирующих добавок Pd, Pt и Au на сенсорные свойства SnO₂ и In₂O₃ при определении паров ацетона. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:3–12.
EDN: BFZBKA

For citation:

Ovodok EA, Ivanovskaya MI, Gaevskaya TV, Kormosh VV, Bilanych VS. Effect of Pd, Pt and Au modifying additives on the sensory properties of SnO₂ and In₂O₃ materials in detection of acetone vapors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:3–12. Russian.
EDN: BFZBKA

Авторы:

Евгений Андреевич Оводок – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Валентина Васильевна Кормош – научный сотрудник.

Виталий Степанович Биланич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры прикладной физики физического факультета.

Authors:

Evgeni A. Ovodok, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin solid films.

ovodok@bsu.by

Maria I. Ivanovskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin solid films.

ivanovskaya@bsu.by

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin solid films.

gaevskayav@bsu.by

Valentina V. Kormosh, researcher.

kormosh_v@ukr.net

Vitaly S. Bilanych, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of applied physics, faculty of physics.
vbilanych@gmail.com

по-разному влияет на чувствительность при определении паров ацетона. Добавление небольшого количества ионов Au(III) (0,5 мас. %) в золь гидроксида индия или нанесение Pt(IV) (1,0 мас. %) на поликристаллический диоксид олова повышает как пороговую чувствительность, так и отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$. Высокая чувствительность полученных сенсоров обусловлена особенностями структуры, состоянием поверхности оксидов и наночастиц металлов, которые определяются условиями синтеза образцов.

Ключевые слова: сенсоры; ацетон; SnO_2 ; In_2O_3 ; Au; Pt; Pd.

Благодарность. Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы 2.1.04.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганомия» на 2021–2025 гг. и совместного белорусско-украинского проекта (грант № 0121U14006) (Украина).

EFFECT OF Pd, Pt AND Au MODIFYING ADDITIVES ON THE SENSORY PROPERTIES OF SnO_2 AND In_2O_3 MATERIALS IN DETECTION OF ACETONE VAPORS

E. A. OVODOK^a, M. I. IVANOVSKAYA^a, T. V. GAEVSKAYA^a,
V. V. KORMOSH^b, V. S. BILANYCH^c

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bResearch Institute of Analytical Technique Means, Uzhhorod National University,
25 Mukachivska Street, Uzhhorod 88000, Ukraine

^cUzhhorod National University, 3 Narodna Square, Uzhhorod 88000, Ukraine

Corresponding author: E. A. Ovodok (ovodok@bsu.by)

Properties of planar sensors based on the synthesised nanopowders of tin dioxide and indium oxide for detection of acetone vapors have been studied. The sensors were characterised by a high sensitivity to low concentrations of acetone vapors in a humid environment, which simulates human exhalation. Addition of catalytically active metals in the form of Pd(II), Pt(IV) and Au(III) affected the sensitivity of the sensors in different ways. The addition of a small amount of Au(III) ions (0.5 wt. %) into the indium hydroxide sol or the deposition of Pt(IV) (1.0 wt. %) on polycrystalline tin dioxide increased both the threshold sensitivity and the response of the $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ and $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$ sensors. The high sensitivity of the prepared sensors was due to the structural features, the state of the surface of oxides and metal nanoparticles, which are determined by the conditions of sample synthesis.

Keywords: sensors; acetone; SnO_2 ; In_2O_3 ; Au; Pt; Pd.

Acknowledgements. This work has received funding in frame of research work 2.1.04.02 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 and a joint Belarusian-Ukrainian project (grant No. 0121U14006) (Ukraine).

Введение

В последние годы наряду с традиционными областями применения металлооксидных резистивных сенсоров интенсивно проводятся исследования, направленные на установление возможности их использования для определения ряда органических веществ, являющихся биомаркерами некоторых заболеваний [1; 2]. В частности, широко исследуются возможности определения веществ в выдохе человека при стоматологических заболеваниях и диабете [3; 4]. Анализ дыхания является безболезненным диагностическим методом, который может дополнять классические методы диагностики.

Одно из направлений исследований в этой области связано с определением ацетона в выдохе человека как биомаркера заболевания диабетом, поскольку концентрация других сопутствующих веществ значительно ниже. Однако не решен вопрос о достаточности одного маркера для диагностики различных форм и стадий заболевания.

Коммерческие сенсоры определения ацетона обычно предназначены для детектирования его высоких концентраций ($5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ об. %) [5]. Для мониторинга и диагностики диабета необходимы сенсоры с высокой чувствительностью к низким концентрациям ацетона ($1,8 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-4}$ об. %) во влажной среде. В связи с этим интенсивно проводится поиск перспективных материалов для таких сенсоров ацетона [5–7]. Анализ имеющихся данных показывает, что можно выделить два основных направления

повышения чувствительности металлоксидных сенсоров к ацетону. Первое направление включает совершенствование методик синтеза в целях получения нанокристаллических оксидов металлов с активной в адсорбции и катализе поверхностью. Второе направление предполагает изменение свойств сенсоров за счет введения активирующих добавок, прежде всего каталитически активных металлов. В данной работе были реализованы оба этих направления.

Для создания сенсоров ацетона использовали широко применяемые в производстве газовых сенсоров оксиды – SnO_2 и In_2O_3 . Диоксид олова представляет наибольший практический интерес, хотя и уступает по чувствительности другим оксидам. Он является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ), достоинство которого заключается в высокой термической и химической стабильности. Применение диоксида олова вписывается в существующую машинную технологию изготовления сенсоров. В индивидуальном состоянии чувствительность SnO_2 невысокая, однако при введении активирующих или модифицирующих добавок она может быть значительно повышена [5; 6; 8]. В частности, известно модифицирующее влияние сульфат-ионов на состояние поверхности различных оксидов металлов, что благоприятно сказывается на их каталитических свойствах в реакциях окисления [9–11]. Ранее авторами была разработана оригинальная методика синтеза диоксида олова из SnSO_4 , позволяющая получать ультрадисперсный порошок SnO_2 с модифицированной сульфатными группами поверхностью [9; 11].

Оксид индия, как показано в работе [8], по чувствительности ко многим веществам превосходит диоксид олова, однако является менее химически и термически стабильным. Продемонстрирована перспективность использования оксида индия в тонкопленочных сенсорах, где важны его хорошие пленкообразующие свойства и высокая электропроводность [12].

Цель данной работы – установить влияние каталитически активных добавок на чувствительность сенсоров на основе SnO_2 и In_2O_3 к парам ацетона в воздушной среде с относительной влажностью 98 %, а также выделить составы, наиболее перспективные для изготовления сенсоров низких концентраций ацетона.

Методики синтеза материалов

Диоксид олова синтезировали по разработанной ранее методике, позволяющей получать частицы диоксида олова малых размеров ($d_{\text{cp}} \approx 5,5$ нм) с модифицированной сульфатными группами поверхностью [9]. Данная методика включает стадию предварительной обработки SnSO_4 при нагревании в концентрированной серной кислоте с последующим осаждением золь $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака, переводом его в порошок путем сушки при 50 °С и прогрева на воздухе при 600 °С.

Оксид индия ($d_{\text{cp}} \approx 20$ нм) синтезировали золь-гель методом из $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ с использованием водного раствора аммиака, полученный осадок гидроксида индия отмывали и переводили в золь обработкой ультразвуком и стабилизацией азотной кислотой [13]. Порошок In_2O_3 получали путем сушки золь при 50 °С и последующего прогрева на воздухе при 600 °С.

Электронно-микроскопические снимки порошков оксида индия и диоксида олова представлены на рис. 1.

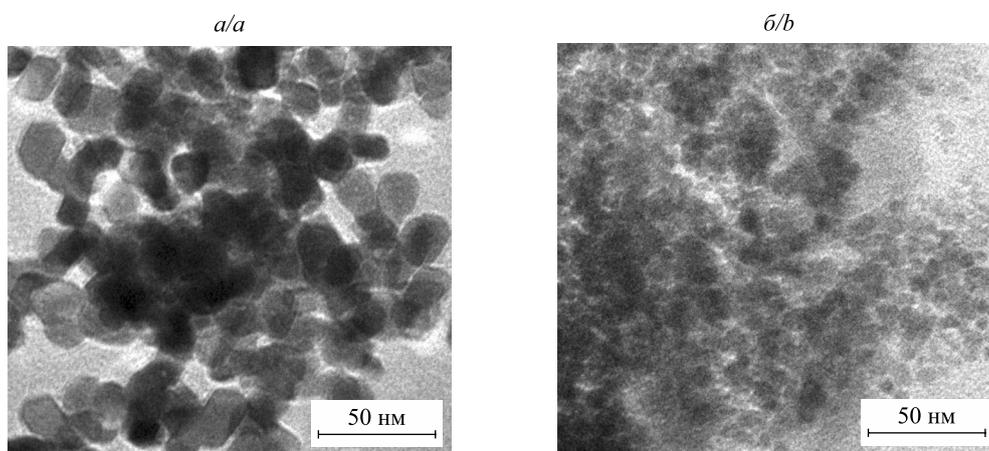


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков In_2O_3 (а) и SnO_2 (б)

Fig. 1. Electron microscopic images of the synthesised In_2O_3 (a) and SnO_2 (b) powders

Для получения SnO_2 – Pd, SnO_2 – Pt, In_2O_3 – Pd и In_2O_3 – Pt растворы $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ (Pd(II)) и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (Pt(IV)) в количестве 1 мас. % металла относительно оксида наносили на поликристаллические порошки, высушивали и прогревали при 600 °С. При таком прогреве ионы палладия и платины переходят в металлическое состояние. Однако при наличии взаимодействия с оксидной матрицей могут сохраняться

и ионные формы платины и палладия, в том числе с промежуточной степенью окисления. Нанесение каталитически активных добавок на поверхность оксидных носителей является широко распространенным методом получения активных катализаторов реакций окисления.

Для получения нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Au}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ в золи $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ вводили раствор HAuCl_4 ($\text{Au}(\text{III})$) в количестве 0,5 мас. % Au относительно оксида. Затем золи с добавкой $\text{Au}(\text{III})$ высушивали и прогревали при 600 °С. Ранее было показано [14], что введение, а не нанесение золота более эффективно влияет на чувствительность $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ к газам-восстановителям. Это объясняется высокой дисперсностью золота при совместном формировании структуры оксидной матрицы и наночастиц золота.

Изготовление сенсоров и измерение их характеристик

Для изготовления чувствительных элементов сенсоров порошки тщательно диспергировали в этаноле, из пасты формировали толстопленочные слои на нагревательных микроплатформах для сенсоров. Использовали стандартные микроплатформы из подложек оксида алюминия размером $1,6 \times 1,6 \times 0,3$ мм с платиновым нагревателем и измерительными электродами. Сопротивление нагревателя при комнатной температуре составляло 16,5 Ом. Схема платформы с нагревателем и измерительными электродами приведена в работе [15]. Чувствительные элементы закрепляли в стандартных корпусах. Внешний вид сенсора и чувствительных элементов представлен на рис. 2. В статических условиях подачи напряжения проводили измерение сопротивления сенсоров на воздухе (R_0) и в ацетоно-воздушных смесях (R_g) с относительной влажностью 98 %. Выходные сигналы (G) сенсоров определяли как отношение сопротивлений:

$$G = \frac{R_0}{R_g}.$$

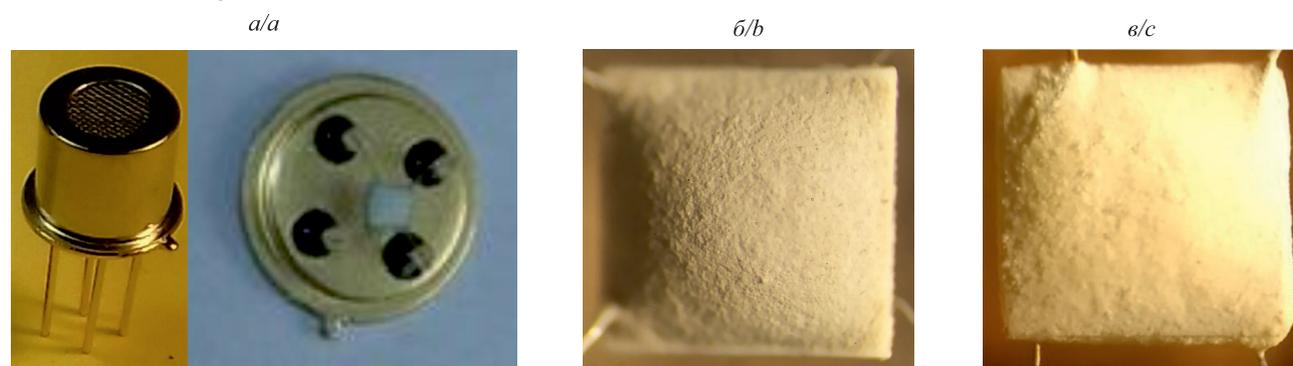


Рис. 2. Фотографические снимки сенсора (а) и чувствительных элементов на основе SnO_2 (б) и In_2O_3 (в)
Fig. 2. Photographs of the sensor (a) and sensitive elements based on SnO_2 (b) and In_2O_3 (c)

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены зависимости выходных сигналов сенсоров от минимально регистрируемой концентрации ацетона (C_{lim}) до $5 \cdot 10^{-4}$ об. %. Этот интервал концентраций ацетона представляет интерес для диагностики диабета.

Из представленных данных следует, что сенсоры на основе оксида индия и диоксида олова, синтезированные по указанным выше методикам, обладают высокой пороговой чувствительностью к парам ацетона во влажной среде. По пороговой чувствительности и величине выходных сигналов сенсоры на основе оксида индия превосходят сенсоры на основе диоксида олова.

Каталитически активные добавки по-разному влияют на свойства сенсоров на основе этих оксидов. Наиболее значительное возрастание выходных сигналов наблюдается при введении золота в оксид индия. Введение золота в диоксид олова практически не влияет на изменение параметров сенсоров. При нанесении платины на диоксид олова чувствительность повышается, тогда как при нанесении ее на оксид индия чувствительность снижается. Нанесение палладия снижает чувствительность сенсоров как на основе оксида индия, так и на основе диоксида олова.

Исходя из представленных на рис. 3 и 4 концентрационных зависимостей, определена разница между величинами выходных сигналов (ΔG) при концентрациях паров ацетона $3,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ об. %, которая отражает чувствительность сенсоров к концентрации ацетона в диапазоне, представляющем наибольший интерес для диагностики заболевания диабетом. Полученные величины ΔG приведены в табл. 1. Чувствительность сенсоров в этом диапазоне концентраций важна при оценке возможности практической реализации сенсоров в портативных устройствах для контроля содержания ацетона в выдохе человека.

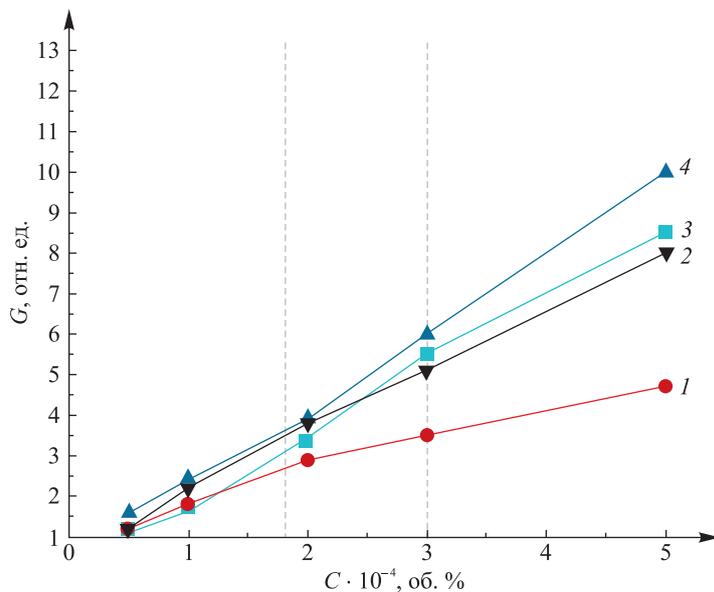


Рис. 3. Зависимость выходных сигналов сенсоров от концентрации паров ацетона во влажной воздушной среде (относительная влажность 98 %):
1 – SnO₂ – Pd; 2 – SnO₂ – Au; 3 – SnO₂; 4 – SnO₂ – Pt.
Рабочая температура сенсоров 335 °C

Fig. 3. Dependence of the output signals of the sensors on the concentration of acetone vapors in a humid air environment (relative humidity 98 %):
1 – SnO₂ – Pd; 2 – SnO₂ – Au; 3 – SnO₂; 4 – SnO₂ – Pt.
The operating temperature of the sensors was 335 °C

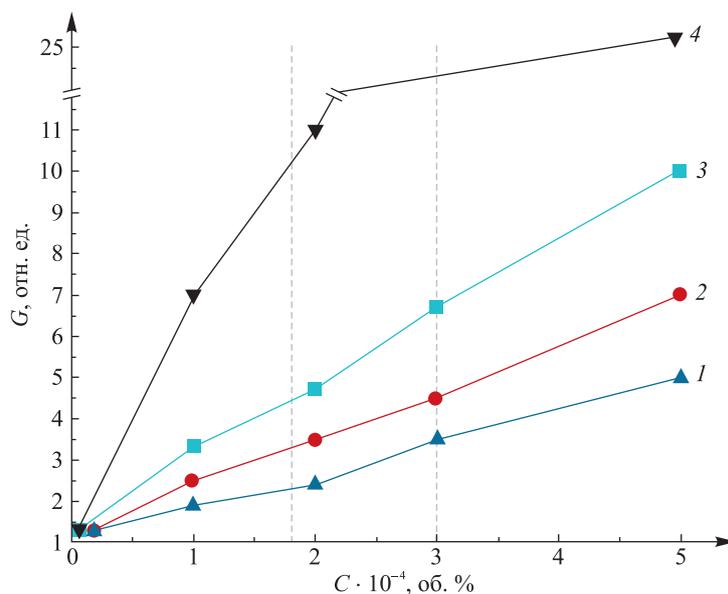


Рис. 4. Зависимость выходных сигналов сенсоров от концентрации паров ацетона во влажной воздушной среде (относительная влажность 98 %):
1 – In₂O₃ – Pt; 2 – In₂O₃ – Pd; 3 – In₂O₃; 4 – In₂O₃ – Au.
Рабочая температура сенсоров 325 °C

Fig. 4. Dependence of the output signals of the sensors on the concentration of acetone vapors in a humid air environment (relative humidity 98 %):
1 – In₂O₃ – Pt; 2 – In₂O₃ – Pd; 3 – In₂O₃; 4 – In₂O₃ – Au.
The operating temperature of the sensors was 325 °C

Таблица 1

Изменение выходных сигналов (ΔG) сенсоров на основе In_2O_3 и SnO_2 при определении паров ацетона с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ об. %

Table 1

Change in output signals (ΔG) of sensors based on In_2O_3 and SnO_2 by determining acetone vapor with concentrations of $3.0 \cdot 10^{-4}$ and $1.8 \cdot 10^{-4}$ vol. %

Сенсор	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	SnO_2	$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$
ΔG	5,3	2,1	1,3	0,8	2,5	2,0	1,8	0,8

Из данных табл. 1 следует, что наиболее предпочтительными для регистрации изменений низких концентраций ацетона являются сенсоры $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$.

Стоит отметить, что представленные выше зависимости параметров сенсоров от введенных добавок (см. рис. 3 и 4) наблюдаются только при определении низких концентраций ацетона и рабочей температуре сенсоров 325–335 °С. При повышении рабочей температуры сенсоров или увеличении концентрации ацетона до $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ об. % изменение параметров сенсоров при введении активирующих добавок становится иным. Такие различия могут быть следствием влияния влаги на параметры сенсоров при низкой концентрации ацетона. Возможна конкурирующая адсорбция молекул воды и ацетона на одних и тех же активных центрах, что и снижает чувствительность к ацетону. Ранее установлено [16], что влияние влаги на параметры сенсоров на основе In_2O_3 минимально в сенсорах $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$. Понизить влияние влаги можно повышением рабочей температуры сенсоров и увеличением концентрации анализируемого газа [16].

Параметры сенсоров, полученные при определении различных концентраций ацетона, представлены в табл. 2. Эти измерения выполнены в целях сравнения свойств полученных сенсоров со свойствами известных аналогов, описанных в литературе (см. табл. 2). Во многих публикациях приводятся значения выходных сигналов для концентрации ацетона $5 \cdot 10^{-3}$ об. %.

Таблица 2

Параметры сенсоров, полученные при определении различных концентраций ацетона

Table 2

Sensor parameters obtained by determining various acetone concentrations

Сенсор	$C_{\text{lim}} \cdot 10^{-4}$, об. %	G , отн. ед., при $C_{\text{ацетон}} = 5 \cdot 10^{-3}$ об. %	G , отн. ед./ $C_{\text{ацетон}} \cdot 10^{-4}$, об. %	Тип сенсора	Источник
SnO_2	0,5	12,0	10,0/10	Планарный	Данная работа
$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$	0,3	35,0	7,7/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	0,6	80,0	24,5/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	0,2	16,0	16,0/10	»	»
In_2O_3	0,07	32,0	23,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	0,06	26,0	18,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	0,05	75,0	38,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	0,02	80,0	38,0/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	5,0	30,0	–	Тубусный	[17]
SnO_2	1,0	12,0	–	Планарный	[18]
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	1,0	71,0	27,0/20	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$	1,0	42,0	10,0/20	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	0,6	–	23,0/1	»	[19]
In_2O_3	1,0	29,8	–	Тубусный	[20]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	–	–	42,0/5	»	[21]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	0,01	–	6,2/1; 15,2/5	»	[22]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	1,0	–	30,6/100	»	[23]

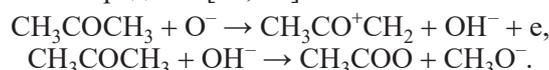
Из представленных в табл. 2 данных следует, что при повышении концентрации ацетона модифицирующие добавки влияют на выходной сигнал сенсоров иным образом в сравнении с рассмотренными выше результатами для низких концентраций ацетона. В случае с диоксидом олова все добавки повышают выходной сигнал сенсоров при определении паров ацетона. В то же время нанесение палладия не повышает выходной сигнал сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$. Отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ возрастает примерно в той же мере, что и отклик наиболее чувствительного сенсора $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$. Сенсоры на основе оксида индия с добавками Au и Pt становятся наиболее перспективными для определения концентраций ацетона в диапазоне $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ об. %. По параметрам сенсоры $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ превосходят известные коммерческие сенсоры на основе $\text{SnO}_2 - \text{Pd}$ [5].

Исходя из сравнительных данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что, несмотря на существенные различия в методиках синтеза материалов, свойства разработанных сенсоров на основе диоксида олова и оксида индия с добавками по величине выходного сигнала сопоставимы с известными из литературы аналогами. Однако корректное сравнение характеристик сенсоров с модифицирующими добавками Au, Pt, Pd затруднено вследствие неполных данных, приведенных в литературе, а также из-за неодинаковых типов использованных сенсоров.

Наблюдаемые зависимости в изменении свойств изготовленных сенсоров не всегда можно объяснить исходя из имеющихся данных о свойствах оксидов и механизмах детектирования ацетона. Экспериментальные данные часто дают более сложные зависимости, чем это вытекает из элементарных электронных представлений о поверхности, что снижает прогнозирующую способность электронной теории в отношении закономерностей подбора оптимальных составов и структуры материалов. Однако можно высказать некоторые предположения о влиянии химической природы оксида и активирующей добавки на свойства сенсоров при определении ацетона.

Учитывая сходство механизмов детектирования этанола и ацетона [24; 25], высокую чувствительность оксида индия к ацетону можно объяснить на основании тех данных, которые получены при детектировании этанола. Газочувствительные свойства оксида индия определяются двумя структурными факторами. Первый фактор – легкость изменения степени окисления атомов индия в значительных пределах без структурной перестройки и протекания электронного обмена между ними: $\text{In}^{2+} \leftrightarrow \text{In}^+ + \text{In}^{3+}$ [26]. Второй фактор – наличие в оксиде индия, полученном золь-гель методом, комплексных дефектов структуры в виде кислородных вакансий, взаимодействующих с частично восстановленными состояниями индия (In^{2+} , In^+) [14; 15; 27].

Подобные дефекты являются эффективными центрами адсорбции и катализа, протекающего по ассоциативному механизму через образование промежуточных комплексов из адсорбированных молекул газа и кислорода [28]. Такой механизм каталитического окисления на оксидах характерен для молекул многих органических веществ [29; 30]. По такому механизму происходит детектирование ацетона [5–7; 24]. Доказано теоретическими расчетами и подтверждено экспериментально, что первоначально происходит координация молекул кетона на ионах олова кислородом карбонильной группы [28; 29], за которой следует нуклеофильная атака соседней гидроксильной группы на атом карбонильного углерода или окисление с участием активного кислорода O^- [24; 29]:



Показано, что активация кислорода в случае с оксидом индия возможна на ионах In^{2+} в координации с кислородными вакансиями [27].

Повышение чувствительности при введении золота в оксидные материалы связано с его участием в активации адсорбции и катализа, а также влиянием на состояние поверхности оксида, в том числе на содержание гидроксильных групп [13]. Влияние структуры, электронного состояния поверхности оксида и наночастиц золота на газовую чувствительность по отношению к этанолу исследовано в работах [15; 26]. Активность золота проявляется при стабилизации в наноразмерном состоянии [31]. Сильное связывание наночастиц Au с оксидной матрицей создает активные в адсорбции места по периметру Au/MeO_x [13; 14; 27]. Такое взаимодействие наночастиц Au с оксидом индия сильнее, чем с диоксидом олова, что объясняется особенностями кристаллической структуры оксидов. Платина также может стабилизироваться на поверхности оксида индия в различных степенях окисления [32], что обуславливает повышение чувствительности сенсоров к парам ацетона.

Заключение

Результаты исследования показали, что сенсоры на основе синтезированных золь-гель методом оксидов SnO_2 и In_2O_3 имеют высокую чувствительность к низким концентрациям ацетона во влажной среде. Добавление небольшого количества ионов Au(III) (0,5 мас. %) в золь гидроксида индия или

нанесение Pt(IV) (1,0 мас. %) на поликристаллический диоксид олова повышает как пороговую чувствительность, так и отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$ в широком интервале концентраций ацетона. Повышение чувствительности сенсоров при введении добавок золота и платины обусловлено стабилизацией центров Au и Pt по периметру контакта с оксидной матрицей, которые активны в адсорбции и каталитическом окислении ацетона. Высокая чувствительность указанных сенсоров позволяет надежно регистрировать изменение концентрации ацетона в интервале $1,8 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4}$ об. %, что необходимо для диагностики заболевания диабетом.

Библиографические ссылки

1. Hill D, Binions R. Breath analysis for medical diagnosis. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 2012;5(2):401–440. DOI: 10.21307/ijssis-2017-488.
2. Buszewski B, Kęsy M, Ligor T, Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*. 2007;21(6):553–566. DOI: 10.1002/bmc.835.
3. Saasa V, Malwela T, Beukes M, Mokgotho M, Liu C-P, Mwakikunga B. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring. *Diagnostics*. 2018;8(1):12. DOI: 10.3390/diagnostics8010012.
4. Righettoni M, Tricoli A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *Journal of Breath Research*. 2011;5(3):037109. DOI: 10.1088/1752-7155/5/3/037109.
5. Masikini M, Chowdhury M, Nemraoui O. Review. Metal oxides: application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020;167(3):037537. DOI: 10.1149/1945-7111/ab64bc.
6. Alizadeh N, Jamalabadi H, Tavoli F. Breath acetone sensors as non-invasive health monitoring systems: a review. *IEEE Sensors Journal*. 2020;20(1):5–31. DOI: 10.1109/jsen.2019.2942693.
7. Оводок ЕА, Ивановская МИ, Гаевская ТВ, Кормош ВВ, Биланч ВС. Свойства сенсоров на основе оксидов олова и индия для определения паров ацетона. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Артемьев МВ, Аршанский ЕЯ, Василевская ЕИ, Кунцевич ЗС и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 18 = Sviridov readings. Issue 18*. Минск: СтройМедиаПроект; 2022. с. 42–53.
8. Ivanovskaya M. Ceramic and film metaloxide sensors obtained by sol-gel method: structural features and gas-sensitive properties. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):108–112.
9. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Alyakshiev I. The structure and the gas sensing properties of nanocrystalline tin dioxide synthesized from tin(II) sulphate. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, chemistry and applications of nanostructures: reviews and short notes. Proceedings of International conference nanomeeting – 2015; 2015 May 26–29; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2015. p. 313–316. DOI: 10.1142/9789814696524_0078.
10. Kustov LM, Kazansky VB, Figueras F, Tichit D. Investigation of the acidic properties of ZrO_2 modified by SO_4^{2-} anions. *Journal of Catalysis*. 1994;150(1):143–149. DOI: 10.1006/jcat.1994.1330.
11. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Pylyp P, Bilanych V. Structural characterization and gas sensing properties of nanosized tin dioxide material synthesized from tin(II) sulfate. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021;66(9):803–810. DOI: 10.15407/ujpe66.9.803.
12. Gurlo A, Ivanovskaya M, Pfau A, Weimar U, Göpel W. Sol-gel prepared In_2O_3 thin films. *Thin Solid Films*. 1997;307(1–2):288–293. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00295-2.
13. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Sol-gel synthesis and features of the structure of $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2011;37(5):560–567. DOI: 10.1134/S1087659611050051.
14. Ивановская МИ, Оводок ЕА, Котиков ДА. Газочувствительные свойства наноразмерных $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ материалов. *Журнал общей химии*. 2011;81(10):1621–1626.
15. Ivanovskaya M, Ovodok E, Gaevskaya T, Kotsikau D, Kormosh V, Bilanych V, et al. Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO_2 . *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123858–123866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123858.
16. Ivanovskaya M, Bogdanov P, Bårsan N, Kappler J. The influence of humidity to a sensitive behavior of In_2O_3 -based sensors. In: de Reus R, Bouwstra S, editors. *Euroensors XIV. The 14th European conference on solid-state transducers; 2000 August 27–30; Copenhagen, Denmark*. Copenhagen: Mikroelektronik Centret; 2000. p. 170–173.
17. Li Yangen, Qiao Liang, Yan Dong, Wang Lili, Zeng Yi, Yang Haibin. Preparation of Au-sensitized 3D hollow SnO_2 microspheres with an enhanced sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;586:399–403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.147.
18. Li Gaojie, Cheng Zhixuan, Xiang Qun, Yan Liuming, Wang Xiaohong, Xu Jiaqiang. Bimetal PdAu decorated SnO_2 nanosheets based gas sensor with temperature-dependent dual selectivity for detecting formaldehyde and acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;283:590–601. DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.117.
19. Jeong Yong Jin, Koo Won-Tae, Jang Ji-Soo, Kim Dong-Ha, Kim Min-Hyeok, Kim Il-Doo. Nanoscale PtO_2 catalysts-loaded SnO_2 multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(2):2016–2025. DOI: 10.1021/acsami.7b16258.
20. Xing Ruiqing, Li Qingling, Xia Lei, Song Jian, Xu Lin, Zhang Jiahuan, et al. Au-modified three-dimensional In_2O_3 inverse opals: synthesis and improved performance for acetone sensing toward diagnosis of diabetes. *Nanoscale*. 2015;7(30):13051–13060. DOI: 10.1039/c5nr02709h.
21. Karmaoui M, Leonardi SG, Latino M, Tobaldi DM, Donato N, Pullar RC, et al. Pt-decorated In_2O_3 nanoparticles and their ability as a highly sensitive (<10 ppb) acetone sensor for biomedical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;230:697–705. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.100.
22. Liu Wei, Xu Lin, Sheng Kuang, Zhou Xiangyu, Dong Biao, Lu Geyu, et al. A highly sensitive and moisture-resistant gas sensor for diabetes diagnosis with $\text{Pt}@\text{In}_2\text{O}_3$ nanowires and a molecular sieve for protection. *NPG Asia Materials*. 2018;10(4):293–308. DOI: 10.1038/s41427-018-0029-2.
23. Gong Feilong, Liu Huanzhen, Liu Chunyuan, Gong Yuyin, Zhang Yonghui, Meng Erchao, et al. 3D hierarchical In_2O_3 nano-architectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances. *Materials Letters*. 2016;163:236–239. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.106.

24. Abokifa AA, Haddad K, Fortner J, Lo CS, Biswas P. Sensing mechanism of ethanol and acetone at room temperature by SnO₂ nano-columns synthesized by aerosol routes: theoretical calculations compared to experimental results. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(5):2053–2066. DOI: 10.1039/C7TA09535J.
25. Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. *Sensors and Actuators*. 1989;18(1): 71–113. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
26. Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, Nelli P. Influence of chemical composition and structural factors of Fe₂O₃/In₂O₃ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003;96(3):498–503. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00624-5.
27. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Interaction of carbon monoxide with In₂O₃ and In₂O₃ – Au nanocomposite. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012;78(6):842–847. DOI: 10.1007/s10812-012-9542-1.
28. Kiselev VF, Krylov OV. *Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides*. Berlin: Springer-Verlag; 1989. Chapter 4, Adsorption and catalysis on oxides of transition metals; p. 136–265 (Ertl G, Gomer R, editors. Springer series in surface sciences; volume 9). DOI: 10.1007/978-3-642-73887-6_4.
29. Thoren W, Kohl D, Heiland G. Kinetic studies of the decomposition of CH₃COOH and CH₃COOD on SnO₂ single crystals. *Surface Science*. 1985;162(1–3):402–410. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90927-6.
30. Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surfaces. Part 11, Infrared study of the chemisorption of ketones on tin(IV) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1329–1340. DOI: 10.1039/f19848001329.
31. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1):293–346. DOI: 10.1021/cr030698+.
32. Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In₂O₃ ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999;56(1–2):31–36. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00018-0.

References

1. Hill D, Binions R. Breath analysis for medical diagnosis. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 2012;5(2):401–440. DOI: 10.21307/ijssis-2017-488.
2. Buszewski B, Kęsy M, Ligor T, Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*. 2007;21(6):553–566. DOI: 10.1002/bmc.835.
3. Saasa V, Malwela T, Beukes M, Mokgotho M, Liu C-P, Mwakikunga B. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring. *Diagnostics*. 2018;8(1):12. DOI: 10.3390/diagnostics8010012.
4. Righettoni M, Tricoli A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *Journal of Breath Research*. 2011; 5(3):037109. DOI: 10.1088/1752-7155/5/3/037109.
5. Masikini M, Chowdhury M, Nemraoui O. Review. Metal oxides: application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020;167(3):037537. DOI: 10.1149/1945-7111/ab64bc.
6. Alizadeh N, Jamalabadi H, Tavoli F. Breath acetone sensors as non-invasive health monitoring systems: a review. *IEEE Sensors Journal*. 2020;20(1):5–31. DOI: 10.1109/jnsen.2019.2942693.
7. Ovodok EA, Ivanovskaya MI, Gaevskaya TV, Kormosh VV, Bilanych VS. [Properties of sensors based on tin and indium oxides for the determination of acetone vapors]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Artem'ev MV, Arshanskii EYa, Vasilevskaya EI, Kuntsevich ZS, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 18*. Minsk: StroiMediaProekt; 2022. p. 42–53. Russian.
8. Ivanovskaya M. Ceramic and film metaloxide sensors obtained by sol-gel method: structural features and gas-sensitive properties. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):108–112.
9. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Alyakshv I. The structure and the gas sensing properties of nanocrystalline tin dioxide synthesized from tin(II) sulphate. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, chemistry and applications of nanostructures: reviews and short notes. Proceedings of International conference nanomeeting – 2015; 2015 May 26–29; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2015. p. 313–316. DOI: 10.1142/9789814696524_0078.
10. Kustov LM, Kazansky VB, Figueras F, Tichit D. Investigation of the acidic properties of ZrO₂ modified by SO₄²⁻ anions. *Journal of Catalysis*. 1994;150(1):143–149. DOI: 10.1006/jcat.1994.1330.
11. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Pylyp P, Bilanych V. Structural characterization and gas sensing properties of nanosized tin dioxide material synthesized from tin(II) sulfate. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021;66(9):803–810. DOI: 10.15407/ujpe66.9.803.
12. Gurlo A, Ivanovskaya M, Pfau A, Weimar U, Göpel W. Sol-gel prepared In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*. 1997;307(1–2): 288–293. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00295-2.
13. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Sol-gel synthesis and features of the structure of Au – In₂O₃ nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2011;37(5):560–567. DOI: 10.1134/S1087659611050051.
14. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. [Gas-sensitivity properties of nanoscale Au – In₂O₃ materials]. *Zhurnal obshchei khimii*. 2011;81(10):1621–1626. Russian.
15. Ivanovskaya M, Ovodok E, Gaevskaya T, Kotsikau D, Kormosh V, Bilanych V, et al. Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO₂. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123858–123866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123858.
16. Ivanovskaya M, Bogdanov P, Bårsan N, Kappler J. The influence of humidity to a sensitive behavior of In₂O₃-based sensors. In: de Reus R, Bouwstra S, editors. *Euroensors XIV. The 14th European conference on solid-state transducers; 2000 August 27–30; Copenhagen, Denmark*. Copenhagen: Mikroelektronik Centret; 2000. p. 170–173.
17. Li Yangen, Qiao Liang, Yan Dong, Wang Lili, Zeng Yi, Yang Haibin. Preparation of Au-sensitized 3D hollow SnO₂ microspheres with an enhanced sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;586:399–403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.147.
18. Li Gaojie, Cheng Zhixuan, Xiang Qun, Yan Liuming, Wang Xiaohong, Xu Jiaqiang. Bimetal PdAu decorated SnO₂ nanosheets based gas sensor with temperature-dependent dual selectivity for detecting formaldehyde and acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;283:590–601. DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.117.
19. Jeong Yong Jin, Koo Won-Tae, Jang Ji-Soo, Kim Dong-Ha, Kim Min-Hyeok, Kim Il-Doo. Nanoscale PtO₂ catalysts-loaded SnO₂ multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(2):2016–2025. DOI: 10.1021/acsami.7b16258.

20. Xing Ruiqing, Li Qingling, Xia Lei, Song Jian, Xu Lin, Zhang Jiahuan, et al. Au-modified three-dimensional In_2O_3 inverse opals: synthesis and improved performance for acetone sensing toward diagnosis of diabetes. *Nanoscale*. 2015;7(30):13051–13060. DOI: 10.1039/c5nr02709h.
21. Karmaoui M, Leonardi SG, Latino M, Tobaldi DM, Donato N, Pullar RC, et al. Pt-decorated In_2O_3 nanoparticles and their ability as a highly sensitive (<10 ppb) acetone sensor for biomedical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;230:697–705. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.100.
22. Liu Wei, Xu Lin, Sheng Kuang, Zhou Xiangyu, Dong Biao, Lu Geyu, et al. A highly sensitive and moisture-resistant gas sensor for diabetes diagnosis with Pt@ In_2O_3 nanowires and a molecular sieve for protection. *NPG Asia Materials*. 2018;10(4):293–308. DOI: 10.1038/s41427-018-0029-2.
23. Gong Feilong, Liu Huanzhen, Liu Chunyuan, Gong Yuyin, Zhang Yonghui, Meng Erchao, et al. 3D hierarchical In_2O_3 nano-architectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances. *Materials Letters*. 2016;163:236–239. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.106.
24. Abokifa AA, Haddad K, Fortner J, Lo CS, Biswas P. Sensing mechanism of ethanol and acetone at room temperature by SnO_2 nano-columns synthesized by aerosol routes: theoretical calculations compared to experimental results. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(5):2053–2066. DOI: 10.1039/C7TA09535J.
25. Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices. *Sensors and Actuators*. 1989;18(1):71–113. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
26. Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, Nelli P. Influence of chemical composition and structural factors of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003;96(3):498–503. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00624-5.
27. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Interaction of carbon monoxide with In_2O_3 and In_2O_3 – Au nanocomposite. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012;78(6):842–847. DOI: 10.1007/s10812-012-9542-1.
28. Kiselev VF, Krylov OV. *Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides*. Berlin: Springer-Verlag; 1989. Chapter 4, Adsorption and catalysis on oxides of transition metals; p. 136–265 (Ertl G, Gomer R, editors. Springer series in surface sciences; volume 9). DOI: 10.1007/978-3-642-73887-6_4.
29. Thoren W, Kohl D, Heiland G. Kinetic studies of the decomposition of CH_3COOH and CH_3COOD on SnO_2 single crystals. *Surface Science*. 1985;162(1–3):402–410. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90927-6.
30. Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surfaces. Part 11, Infrared study of the chemisorption of ketones on tin(IV) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1329–1340. DOI: 10.1039/f19848001329.
31. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1):293–346. DOI: 10.1021/cr030698+.
32. Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In_2O_3 ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999;56(1–2):31–36. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00018-0.

Получена 24.03.2023 / исправлена 29.05.2023 / принята 12.06.2023.
Received 24.03.2023 / revised 29.05.2023 / accepted 12.06.2023.