

# REȚELE HIBRIDE ÎN BAZA ZnO PENTRU DETECTAREA SELECTIVĂ A GAZELOR

Vasile POSTICA<sup>1</sup>, Daria SMAZNA<sup>2</sup>, Fabian SCHÜTT<sup>2</sup>, Mathias HOPPE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamentul de Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

<sup>2</sup> Institutul de Științe ale Materialelor, Catedra de Nanomateriale Funcționale, Universitatea din Kiel, Germania

**Abstract:** Este bine cunoscut faptul că dezavantajele principale ale micro- și nanostructurilor de semiconductori oxizi, precum SnO<sub>2</sub> și ZnO, sunt selectivitatea și stabilitatea joasă în medii cu concentrația înaltă de vapori de apă. În lucrarea dată este prezentată sinteza rezultatelor în baza rețelelor hibride de ZnO (ZnO cu Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Zn<sub>x</sub>Me<sub>y</sub>O<sub>z</sub> și C<sub>60</sub>, unde Me = Fe, Cu Al, Bi sau Sn) pentru detectarea selectivă a gazelor și a vaporilor compușilor organici volatili, precum H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, etanol și NH<sub>3</sub>.

**Cuvinte cheie:** materiale hibride, senzor de gaz, ZnO.

## Introducere

Posibilitățile unice de a crea materiale complexe noi prin combinarea sinergetică a componentelor anorganice la scară nanometrică-micrometrică face ca clasa de materiale hibride să fie în centrul atenției pentru elaborarea materialelor multifuncționale, în special pentru senzori selectivi de gaze, specii biologice și fotodetectoare [1]. Din punct de vedere a chimiei, termenul de material hibrid se atribuie materialelor care prezintă o structură compozită la scară moleculară [1]. Conform definiției de la „Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC): ”Materialele hibride sunt compuse dintr-un amestec al materialelor organice, inorganice sau ambele” cu nota că componentele de obicei sunt interconectate la o scară mai mică de 1 μm [2], astfel acestea diferă de compozitele tradiționale la scară macrometrică. O definiție mai modernă ar fi că materialele hibride sunt compuse din minimum două componente organice sau inorganice, care sunt dispersate molecular în material [1]. Astfel, materialele hibride se împart în două clase, clasa I care au legături slabe între cele două componente, precum legăturile van der Waals, legături de hidrogen sau interacțiuni electrostatice slabe, iar clasa II sunt care au legături puternice între componente, precum legături ionice sau covalente [3]. Între termenii de nanocompozite și materiale hibride nu există un hotar bine definit, însă de obicei termenul de nanocompozit se folosește în cazul în care o componentă are mărimea cuprinsă între 1 și 100 nm [1, 3]. Termenul de nanocompozit se utilizează dacă combinația dintre unitățile structurale organice și anorganice rezultă într-un material cu proprietăți compozite [1, 4]. Aceasta înseamnă că proprietățile originale ale componentelor organice și/sau anorganice separate sunt încă prezente în compozit și că nu se modifică prin amestecarea acestor materiale [4]. Cu toate acestea, dacă o nouă proprietate apare din amestec, atunci materialul devine un material hibrid [1, 3, 4]. Mărimea componentelor individuale și natura interacțiunii acestora (covalent, electrostatic, etc.) nu intră în definiția unui material hibrid [4]. La rândul său, funcționalizarea unui material prezintă adăugarea funcțiilor sau capacităților noi unui material prin modificarea proprietăților chimice de suprafață, carea este des utilizată în chimie, știința materialelor, ingineria biologică și textilă, precum și în nanotehnologii-senzori [5]. Funcționalizarea se poate efectua prin atașarea moleculelor a nanoparticulelor la suprafața materialului prin legături chimice sau adsorbție [5].

Astfel, în cazul senzorilor de gaze o altă metodă eficientă de mărire a proprietăților senzoriale a micro- și nanostructurilor de oxizi metalici prezintă funcționalizarea/hibridizarea cu (i) metale, (ii) alți oxizi de metale și (iii) materiale organice [6]. În lucrarea dată se va prezenta sinteza rezultatelor proprii în baza rețelelor hibride de ZnO pentru detectarea selectivă a gazelor și a vaporilor de compuși organici volatili la diferite temperaturi de operare.

## 1. Senzori selectivi în baza rețelelor hibride

Fabricarea rețelelor tri-dimensionale (3-D) de tetrapode de ZnO (ZnO-T) a devenit un pas important pentru progresul ingineriei, științei și a nanotehnologiilor [7-11]. ZnO-T formează rețele 3-D cu un raport suprafață-la-volum enorm și multe canale de difuzie a speciilor gazoase, astfel fiind candidați excelenți pentru aplicații de detectare a gazelor [10, 12]. Recent, a fost elaborată o metodă simplă de sinteză al rețelelor interconectate de ZnO-T cu o porozitate înaltă prin transportul de flacără utilizând creuzeta (C-FTS) și arderea (B-FTS) [7-11]. Metoda B-FTS poate fi caracterizată printr-o sinteză rapidă în 3 – 5 s ale rețelelor de ZnO-T interconectate [7]. Astfel de rețele au demonstrat proprietăți multifuncționale excelente, precum detecția rapidă a razelor de UV și a gazului de hidrogen, la fel și o activitate catalitică semnificativă [7, 9]. Datorită mecanismului specific ale brațelor interconectate, un răspuns rapid la iluminarea cu radiație UV se poate detecta [7, 9]. Totuși, dimensiunile mai mari ale tetrapodelor sintetizate prin metoda C-FTS (ZnO-T cu

grosimea piciorușelor de  $\sim 1 \mu\text{m}$  și lungimea de  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) conduc la proprietăți senzoriale relativ slabe [7, 9]. În baza rețelelor de ZnO-T deja au fost elaborați senzori de etanol [12-15], acetaldehidă și gazul de  $\text{H}_2\text{S}$  [16]. Formarea heterojoncțiunilor în rețelele date pare a fi o metodă eficientă de îmbunătățire în continuare a proprietăților senzoriale ale rețelelor de ZnO-T [17].

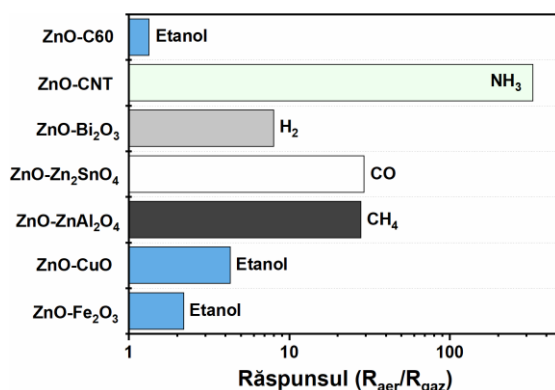


Fig. 1. Răspunsul la gazele rețelelor hibride în baza ZnO.

Astfel, au fost obținute și rețele 3-D hibride în baza ZnO-T cu o porozitate înaltă, care au fost combinate cu  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$  și  $\text{C}_{60}$  ( $\text{ZnO-T-Me}_x\text{O}_y$  și  $\text{ZnO-T-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ ). În cazul dat rețelele de ZnO-T (produse prin metoda FTS) au fost mixate în diferite rapoarte cu microparticule de metale ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Bi}$  și  $\text{Sn}$ ) și fulerene  $\text{C}_{60}$ , urmată de un tratament termic în aer la  $1150^\circ\text{C}$  timp de 5 ore [10, 11, 18]. Rețelele de ZnO-T au fost mixate cu microparticulele de  $\text{Me}$  în diferite rapoarte ale greutateii (30:1, 20:1, 15:1, 10:1), apoi compresate în formă de disc cu o densitate de  $0.3 \text{ g/cm}^3$  urmată de un tratament termic în aer la  $1150^\circ\text{C}$  timp de 5 ore [9, 10]. Astfel prin mixarea cu microparticule metalice de  $\text{Sn}, \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Cu}$  și  $\text{Al}$  s-au obținut faze cristaline adăugătoare în rețele hibride și anume  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  și  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , respectiv [11, 18].

Măsurările la gazele rețelelor hibride, prezentate în lucrările precedente [11, 18], au demonstrat clar o modificare în selectivitate de la gazul de hidrogen. Rezultatele sunt sumarizate în Figura 1. A fost calculat răspunsul la gaz ( $R_{aer}/R_{gaz}$ , unde  $R_{aer}$  și  $R_{gaz}$  prezintă rezistența structurii la expunerea în aer și la introducerea gazelor în camera de test) pentru fiecare caz la temperatura de operare optimă, determinată experimental. Figura 2 demonstrează imaginile rețelelor hibride efectuate cu ajutorul microscopului electronic cu balieaj pentru fiecare tip de rețele hibride. În baza Figurilor 1 și 2 se pot face următoarele concluzii. În baza rețelelor hibride de:

- ZnO-T- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (20:1) cu structura de tip miez (ZnO-T)-înveliș ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) demonstrează un răspuns de tip *p* selectiv la gazul de  $\text{H}_2$  ( $S_{\text{H}_2} \sim 8$ ) la temperatura de operare de  $400^\circ\text{C}$  [19];
- ZnO-T- $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (30:1) demonstrează o selectivitate excelentă la gazul de CO ( $S_{\text{CO}} \sim 29.3$ ) la temperatura de operare de  $275^\circ\text{C}$ . Modificarea în selectivitate a fost atribuită formării heterojoncțiunilor de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{ZnO-T}$  înalt sensibile la gazul de CO, și care măresc numărul de bariere de potențial în rețea, și deci respectiv sensibilitatea rețelelor [19];
- ZnO-T- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (20:1), ZnO-T-CuO (20:1) și fulerene  $\text{C}_{60}$  demonstrează răspunsul mai mic dar selectiv la vaporii de etanol. În cazul ZnO-T- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  răspunsul este de  $S_{\text{etanol}} \sim 2.2$  la temperatura de operare de  $250^\circ\text{C}$ , iar pentru ZnO-T-CuO răspunsul este de  $S_{\text{etanol}} \sim 4.3$  la temperatura de operare de  $350^\circ\text{C}$ . Modificarea selectivității a fost atribuită proprietăților catalitice excelente a oxizilor de fier și cupru de a oxida moleculele de etanol [18];
- ZnO-T-  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (10:1) demonstrează posibilitatea de modificare a selectivității la gazul de  $\text{CH}_4$ , obținând un răspuns de  $S_{\text{CH}_4} \sim 28$  la temperatura de operare de  $250^\circ\text{C}$ . Răspunsul înalt a fost atribuit formării heterojoncțiunilor de ZnO-T/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  iar modificarea selectivității a fost atribuită proprietăților catalitice a  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  de a oxida complet gazul de  $\text{CH}_4$  la temperaturi relativ înalte [18];
- Prin atașarea pe suprafața rețelelor de ZnO-T ale nanotuburilor de carbon (2.0 wt% CNT) s-a obținut o detecție ultrasenzitivă și ultraspecifică al  $\text{NH}_3$  la temperatura camerei ( $S_{\text{NH}_3} \sim 330$ ). Îmbunătățirea proprietăților senzoriale a fost explicată prin proprietățile excelente ale nanotuburilor de carbon de adsorbi moleculele de  $\text{NH}_3$  la temperatura camerei, iar sarcinile eliberate se transmit la rețelele de ZnO-T pentru a modula mai eficient barierele de potențial. Astfel s-a demonstrat posibilitatea de a combina în mod simplu și eficient structura 3-D a rețelelor de ZnO-T cu proprietățile senzoriale excelente ale CNT pentru detecția  $\text{NH}_3$  [20].

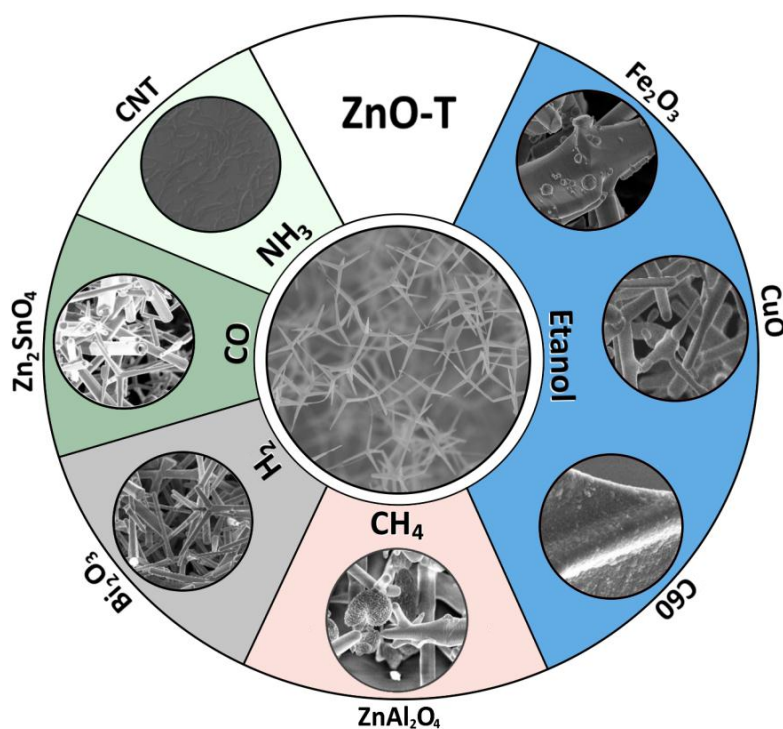


Fig. 2. Prezentarea generală ale rețelelor hibride în baza ZnO 3-D cu ilustrarea imaginilor SEM respective și selectivitatea la gaze.

### Concluzii

În lucrarea dată au fost sistematizate datele experimentale despre rețelele hibride de ZnO-T 3-D combinate cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  și fulerene  $\text{C}_{60}$  care demonstrează că sunt selective la vaporii de etanol, rețelele hibride ZnO-T combinate cu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sunt selective la gazul de  $\text{CH}_4$ , rețelele de ZnO combinate cu  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  la gazul de CO, rețelele de ZnO-T combinate cu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  și rețelele de ZnO-T combinate cu CNT la  $\text{NH}_3$ . Rezultatele obținute demonstrează clar noile posibilități/direcții de a modifica/controla sensibilitatea rețelelor de nano- și microstructuri de ZnO într-o cale rațională în baza formării heterojuncțiunilor, structurilor de tip miez-înveliș cu oxizi de metale sau compuși ternari cu proprietăți catalitice excelente la anumite gaze. Materialele sensibile de tipul dat pot fi în viitor asamblați pe un singur chip în calitate de nas-electronic pentru a monitoriza în timp real calitatea aerului în încăperi, în industrie sau în mediu.

### Mulțumiri

Postica Vasile, doctorand la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduce sincere mulțumiri prof. univ., dr. hab. Lupan Oleg, conducător la teza de doctor, pentru suport, încurajare și îndrumare în timpul studiilor la UTM, precum și pentru discuțiile fructuoase în cadrul doctoratului. Cercetările au fost parțial finanțate de UTM. Smazna D., Schütt F. și Hoppe M aduc sincere mulțumiri prof. R. Adelung, conducător la tezele de doctor, pentru suport, încurajare și îndrumare în timpul studiilor la Universitatea din Kiel.

### Bibliografie

1. G. Kikelbick, Hybrid Materials, 1(2014).
2. J.V. Alemán, A.V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto, Pure and Applied Chemistry 2007, p. 1801.
3. G. Kikelbick, Hybrid Materials, (2007).
4. G.L. Drisko, C. Sanchez, European Journal of Inorganic Chemistry, 2012(2012) 5097-5105.
5. P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41(2010) 1345-1367.
6. D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris, Sensors and Actuators B: Chemical, 204(2014) 250-272.
7. D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, O. Lupan, S. Wille, G. Haidarschin, Y.K. Mishra, R. Adelung, Advanced Materials, 26(2013) 1541-1550.
8. I. Hölken, G. Neubüser, V. Postica, L. Bumke, O. Lupan, M. Baum, Y.K. Mishra, L. Kienle, R. Adelung, ACS Applied Materials & Interfaces, 8(2016) 20491-20498.

9. Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, R. Adelung, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(2015) 14303-14316.
10. J. Gröttrup, I. Paulowicz, A. Schuchardt, V. Kaidas, S. Kaps, O. Lupan, R. Adelung, Y.K. Mishra, *Ceramics International*, 42(2016) 8664-8676.
11. V. Postica, I. Hölken, V. Schneider, V. Kaidas, O. Polonskyi, V. Cretu, I. Tiginyanu, F. Faupel, R. Adelung, O. Lupan, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49(2016) 20-33.
12. J.-J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada, *Materials Chemistry and Physics*, 104(2007) 141-145.
13. L.M. Li, Z.F. Du, T.H. Wang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2010) 165-169.
14. N. Van Hieu, N. Duc Chien, *Physica B: Condensed Matter*, 403(2008) 50-56.
15. C. Xiangfeng, J. Dongli, A.B. Djurišić, Y.H. Leung, *Chemical Physics Letters*, 401(2005) 426-429.
16. D. Calestani, R. Mosca, M. Zanichelli, M. Villani, A. Zappettini, *Journal of Materials Chemistry*, 21(2011) 15532-15536.
17. A. Katoch, Z.U. Abideen, H.W. Kim, S.S. Kim, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(2016) 2486-2494.
18. O. Lupan, V. Postica, J. Gröttrup, A.K. Mishra, N.H. de Leeuw, J.F.C. Carreira, J. Rodrigues, N. Ben Sedrine, M.R. Correia, T. Monteiro, V. Cretu, I. Tiginyanu, D. Smazna, Y.K. Mishra, R. Adelung, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(2017) 4084-4099.
19. V. Postica, J. Gröttrup, R. Adelung, O. Lupan, A.K. Mishra, N.H. de Leeuw, N. Ababii, J.F.C. Carreira, J. Rodrigues, N.B. Sedrine, M.R. Correia, T. Monteiro, V. Sontea, Y.K. Mishra, *Advanced Functional Materials*, 27(2017) 1604676.
20. F. Schütt, V. Postica, R. Adelung, O. Lupan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(2017) 23107-23118.