



Academia Română

Institutul de Chimie Fizică

“Ilie Murgulescu”

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

OXIZI CU PROPRIETĂȚI DE SENZORI DE GAZE

Conducător științific:

Dr. Măriuca Gartner

Doctorand:

Paul Cristian Chesler

București 2017

Cuprins

1. Introducere și date de literatură.....	6
1.1 Senzori chimici - Noțiuni generale.....	7
1.2 Tipuri de senzori chimici și aplicații ale acestora.....	8
1.3 Senzori de gaze - noțiuni generale.....	10
1.3.1 Scurt istoric. Primul senzor de gaze comercial	10
1.3.2 Senzori de gaze moderni	12
1.4 Metode uzuale de depunere a materialului sensibil	14
1.5 Detecția gazelor cu ajutorul senzorilor – noțiuni generale	17
1.5.1 Principiul de detecție al senzorilor de tip rezistiv	17
1.5.2 Metode clasice de optimizare a selectivității senzorilor	20
1.5.3 Factori ce influențează rezistența electrică a unui senzor.....	21
2. Partea originală	28
2.1 Obiectivele tezei	29
2.1.1 Premize.....	29
SnO ₂	30
ZnO.....	30
TiO ₂	31
2.1.2 Obiectivele principale ale tezei:	31
2.2 Studiu privind materialele sensibile de tip pulbere pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze	32
2.2.1. Metoda de lucru.....	34
2.2.2 Utilizarea unei pulberi comerciale de TiO ₂ pentru detecția CO într-o atmosferă anoxică	36
2.2.3 Detecția CO într-o atmosferă anoxică folosind o pulbere de oxid mixt de SnO ₂ - CeO ₂ preparat prin coprecipitare.....	46
2.3 Studiu privind materialele sensibile de tip pastilă pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze	63
2.3.1 Metoda de lucru.....	66
2.3.2 Ceramice compozite de tip SnO ₂ -ZnO (pastilă) pentru detecția selectivă a CO în condiții ambientale	67
2.4 Studiu privind folosirea materialelor sensibile de tip film subțire pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze	82
2.4.1 Detecția CO în condiții ambientale folosind filme de TiO ₂ dopate cu Nb	82
2.5 Senzori de gaze miniaturizați bazați pe traductori ceramici	94
2.5.1 Obținerea traductorilor ceramici miniaturizați	96
2.5.2 Testarea preliminară a prototipurilor.....	103
2.5.3 Microsenzori pe bază de filme nanostructurate de SnO ₂ -ZnO și traductori de alumină poroasă pentru detecția selectivă a CO în condiții ambientale	106
3. Concluzii generale.....	123
Direcții de cercetare ulterioară.....	130
4. Diseminarea rezultatelor	132
4.1 Lista lucrărilor ISI publicate.....	133
4.2 Lista comunicărilor susținute.....	133
5. Proiecte (membru în echipa de cercetare).....	135
Bibliografie.....	136
Lista de abrevieri	149

Introducere

În cadrul unui laborator investigarea unei specii gazoase necunoscute sau determinarea compoziției amestecurilor gazoase este realizată cu precizie prin mijloace analitice cum ar fi: spectrometria de masă, cromatografia, rezonanța magnetică nucleară, tehnicile IR sau de raze X sau prin combinarea acestor tehnici. Din păcate aceste tehnici sunt costisitoare și implică folosirea de personal calificat. Cu atât mai mult, unele aplicații nu necesită un set atât de complet de date despre proba analizată. În astfel de cazuri, senzorii de gaze sunt o soluție potrivită. Senzorii au dimensiuni mici, pot fi fabricați la scară largă și au costuri reduse [1].

Senzorii de gaz prezintă o gamă largă de aplicații, în diverse domenii: industria auto, medicină, siguranța personalului, alimentație, controlul calității aerului, controlul parametrilor mediului înconjurător [2].

Există multe tipuri de senzori chimici ce au la bază diverse materiale și mecanisme de detecție. Cele mai cunoscute tipuri de senzori chimici întâlnite în practică sunt: senzorii amperometrici/voltametrici, senzorii potențiometrici, senzorii rezistivi/conductivi/de impedanță, senzorii optici, senzorii de masă, senzorii biochimici [1].

Senzorii rezistivi sunt studiați *exclusiv* în această teză de doctorat, iar *proprietatea ce se modifică* la interacția substanței sensibile cu gazul de interes prezent în atmosfera analizată este *rezistența electrică a stratului sensibil*.

Senzorii utilizați la scară largă *în prezent* sunt în general *senzori rezistivi* cu materialul sensibil depus pe un *traductor*.

Acest tip de senzori prezintă o serie de avantaje față de senzorii clasici: dimensiuni mici, consum mic de energie, costuri reduse de fabricație precum și posibilitatea producției la scară largă. Circuitul electronic de măsură și control poate fi de asemenea inclus în microsenzor, realizându-se astfel o *portabilitate* a întregului ansamblu compus din senzor, sistemul de achiziție de date și sistemul de control.

Deși senzorii rezistivi au fost studiați intens în ultimele decenii [3], există unele aspecte ce pot fi îmbunătățite: metoda de preparare/depunere a stratului sensibil (din punct de vedere al costului și tehnologiei implicate), sensibilitatea senzorilor la anumite specii gazoase, selectivitatea senzorului în detecția unei anumite specii gazoase - pentru evitarea declanșării alarmelor false, gradul de miniaturizare al senzorilor și dispozitivelor de control.

Până în prezent s-au publicat foarte multe lucrări științifice privind oxizii ce îndeplinesc rolul de substanță sensibilă în cadrul unui senzor. Oxizii cei mai studiați din această categorie au fost: SnO_2 , ZnO și TiO_2 . Alegerea lor a fost determinată de faptul că aceștia sunt foarte răspândiți în natură - ceea ce determină un cost redus al acestor materiale. Pe de altă parte proprietățile lor de semiconductori electrici au fost intens studiate în trecut, fiind bine definite în prezent.

Senzorii de gaz comerciali ce conțin doar unul dintre acești componenți prezintă însă o serie de dezavantaje printre care putem enumera [3]: temperatura de lucru înaltă (un puternic dezavantaj economic), tehnici de preparare scumpe (CVD, PVD), specificitate scăzută pentru un anumit gaz (senzorii sunt neselectivi) – fapt ce poate genera alarme false și panică la nivel de end-user (utilizator), lipsa de fiabilitate și stabilitate în timp.

Această teză a avut ca **obiectiv general studiul diverselor sisteme oxidice cu proprietăți de senzori de gaze**. Pentru îndeplinirea acestui obiectiv s-au construit și optimizat mai multe tipuri de instalații experimentale pentru determinări senzoristice. Instalațiile experimentale utilizate sunt capabile de achiziții de date în **curent alternativ (AC)** și în **curent continuu (DC)**, fiind foarte versatile în lucrul cu probe oxidice de diverse morfologii: **pulberi, pulberi comprimate (pastile)** precum și **filme depuse pe diverși suportați** (pornind de la plăcuțe de sticlă sau siliciu, până la traductori miniaturizați). Scopul acestei teze a fost studiul materialelor sensibile de tip oxizi, urmând o tendință generală de miniaturizare a senzorilor. Astfel de-a lungul părții experimentale a tezei cantitatea de material sensibil utilizată pentru detecția diverselor gaze s-a micșorat gradual de la o morfologie la alta: pulberi>pastile>filme.

Obiectivele principale ale tezei:

- a) **Sinteza** materialelor oxidice pe bază de **TiO₂, SnO₂ și ZnO**, utilizând căi de preparare chimice ieftine și ecologice (coprecipitare, metoda **sol-gel**).
- b) **Caracterizarea** structurală, morfologică, optică și chimică a materialelor oxidice obținute prin analize specifice: Difracție de raze X (XRD), Microscopie electronică de baleiaj (SEM), Rezonanță electronică de spin (RES), Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS) și Microscopie de forță atomică (AFM).
- c) **Testarea** materialelor oxidice pentru verificarea proprietăților de senzori în cazul gazelor toxice și inflamabile sau pentru umiditate: **CO, C₃H₈, CH₄, CO₂, H₂O**.
- d) **Elaborarea mecanismelor senzoristice** pentru sistemele pe bază de TiO₂, SnO₂ și ZnO.

Teza de față este structurată în 5 *Capitole* care urmăresc și verifică împlinirea obiectivelor propuse.

Capitolul 1 conține o *trecere în revistă a progresului recent* din domeniul senzorilor rezistivi. Au fost definite noțiunile de bază privind senzorii chimici, aplicațiile acestora precum și mecanismele de detecție implicate în procesul senzoric. Au fost analizate cele mai importante metode de depunere ale materialelor oxidice sensibile din cadrul unui senzor rezistiv, avantajele și dezavantajele acestora. S-au identificat apoi factorii care influențează răspunsul electric al unui senzor chimic.

Capitolul 2 Cuprinde partea experimentală a tezei de doctorat. Acest capitol este structurat în subcapitole și secțiuni.

Capitolul 2.1 Pe baza analizei critice efectuate în primul capitol, au fost formulate *scopul și obiectivele programului doctoral* (enumerate mai sus).

Capitolul 2.2 În cadrul acestui capitol este prezentat un studiu privind materialele sensibile de tip pulbere pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze.

Sunt prezentate instalația experimentală, celula de măsurători senzorialice precum și protocolul de lucru cu acest tip de material sensibil. În secțiunile acestui capitol este studiată detecția CO în atmosfere anoxice (gazul purtător este He), în domeniul de concentrații 250-2000 ppm folosind pulberi de TiO_2 comercial și pulberi de oxizi micști de $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$. Măsurătorile electrice sunt efectuate *in curent alternativ*.

Capitolul 2.3 prezintă un studiu privind materialele sensibile de tip pastilă pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze.

În secțiunile acestui capitol se redau măsurătorile senzorialice *în curent continuu* pe *pastile ceramice compozite* ($\text{SnO}_2\text{-ZnO}$). Protocolul de lucru este diferit, fiind utilizată o altă celulă senzorialică și sisteme diferite de dozare a gazului, față de măsurătorile în curent alternativ (se obțin concentrații ale gazului investigat de până la 5 ppm).

Capitolul 2.4 prezintă un studiu privind folosirea materialelor sensibile de tip film subțire pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze.

În secțiunile acestui capitol sunt prezentate măsurători senzorialice pe filme de TiO_2 dopate cu Nb, depuse pe un suport ceramic simplu – în curent alternativ. Celula utilizată pentru detecția gazelor este aceeași celulă senzorialică din studiul pastilelor ceramice, adaptată la o probă de tip film depus pe suport. Gazele studiate sunt CO, CH_4 și C_3H_8 , în domeniul de concentrații 5-2000 ppm, în condiții ambientale (gazul purtător este aerul).

Capitolul 2.5 este dedicat studiului în curent continuu al unor *microsenzori miniaturizați* bazați pe un traductor din alumina poroasă, cu un film sensibil conținând combinații între ZnO și SnO_2 în diverse proporții. În acest capitol se introduce un protocol de lucru special pentru o instalație experimentală diferită. Între elementele acestei instalații se numără și *celula pentru microsenzori* construită în cadrul unui proiect de cooperare, la care doctorandul este membru în echipa de cercetare. Se investighează detecția gazelor: CO, CH_4 , C_3H_8 , CO_2 și H_2O , în condiții ambientale, pe un domeniu de concentrații de 5-2000 ppm - conform cerințelor pentru un senzor comercial.

Capitolul 3 formulează *concluziile generale* ale tezei de doctorat, obținute în urma studiilor materialelor sensibile amintite. Sunt prezentate direcțiile de cercetare ulterioară ale doctorandului.

Capitolul 4 conține diseminarea rezultatelor prezentate în teza de doctorat.

Capitolul 5 prezintă granturile în cadrul cărora doctorandul este membru.

Rezultate experimentale si discutii

I. Studiu privind materialele sensibile de tip *pulbere* pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze

a) *Gradul de miniaturizare* al probelor studiate în această teză de doctorat *a crescut gradual*. Astfel, primele probe studiate au fost materialele sensibile sub formă de *pulbere*, datorită experienței doctorandului în lucrul cu acest tip de probe. Următoarele probe testate au fost sub formă de *pastile (pulberi comprimate)*, teza ajungând în final la studiul *filmelor* sensibile depuse pe diferite suporturi.

Studiile anterioare existente în literatură pentru diverse sisteme oxidice au fost utilizate de doctorand în crearea primei instalații de testare pentru senzori ([Figura 1](#)).

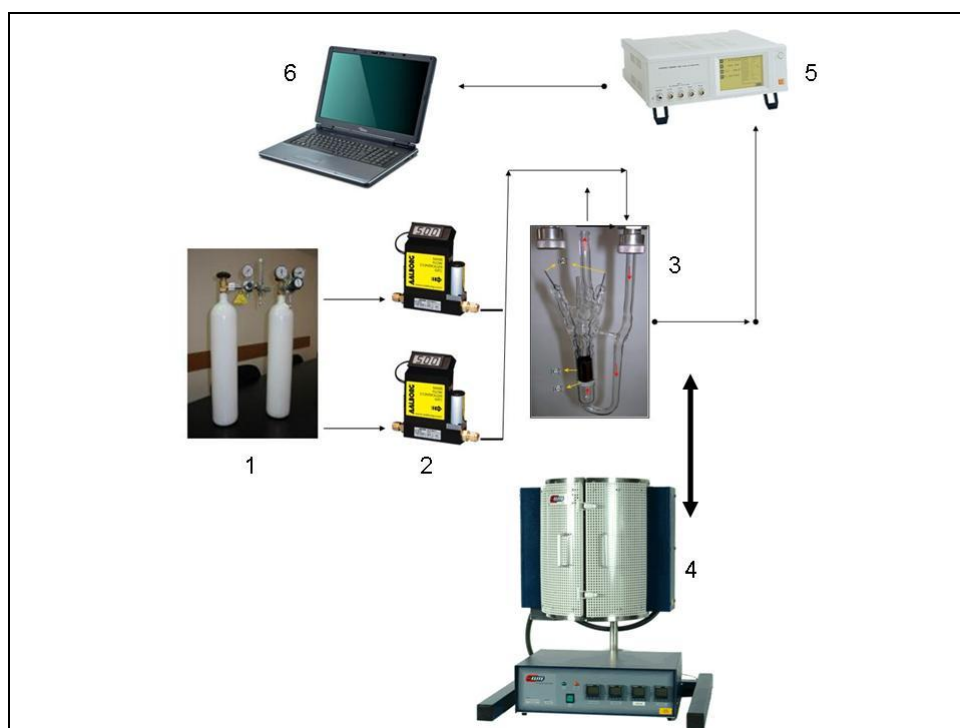


Figura 1 - Instalația folosită pentru măsurători senzoristice în AC cu:

- 1-sursele de gaz
- 2-mass-flow controllere (MFC)
- 3-celula de măsură
- 4-cuptor de încălzire programată
- 5-punte RLC Hioki
- 6-calculator pentru achiziția datelor

Prima celulă pentru măsurători senzoristice ([Figura 2](#)) a fost preluată de la o instalație folosită în prealabil la efectuarea de teste catalitice (*in situ*) în curent alternativ, la frecvența fixă, pe probe oxidice sub formă de pulberi.

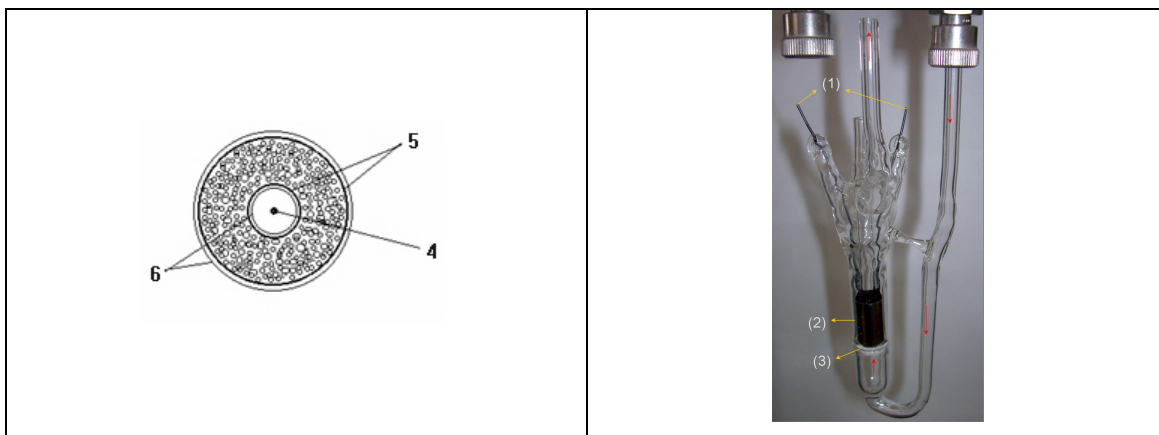
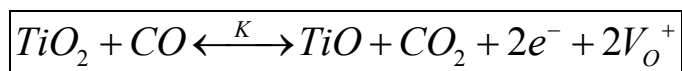


Figura 2 - Celula de măsură în AC pe pulberi [4] cu:

- 1- Contacte wolfram;
- 2- Electrozi cilindrici coaxiali de tantal;
- 3- Frită ceramică;
- 4- Termocuplu (vedere în secțiune);
- 5- Electrozi cilindrici coaxiali de tantal (vedere în secțiune);
- 6- Pereți de sticlă (vedere în secțiune);

Electronii eliberați în timpul procesului de oxidare catalitică sunt folosiți de puntea RLC din instalația experimentală pentru a evidenția prezența gazului de interes în celula de măsură.

Mecanism senzorial:



$$R_s = \frac{R_{gp}}{R_{ga}}$$

unde R_s reprezintă răspunsul materialului sensibil pentru gazul investigat, R_{gp} este rezistența electrică a probei în gazul purtător, R_{ga} este rezistența electrică a probei în gazul analizat. Răspunsul materialului sensibil poate fi reprezentat de asemenea funcție de conductanța probei, G (Figura 3).

$$G = \frac{1}{R}$$

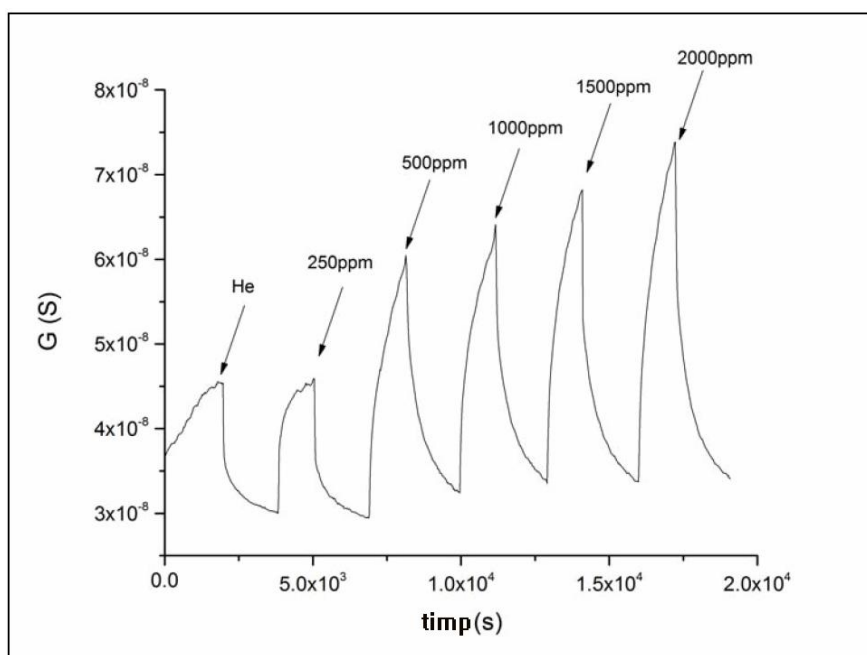


Figura 3 - Caracteristica de răspuns/recuperare a probei de TiO_2 la 400°C ($G=\text{Conductanța}$) [4]

Rezultatele obținute folosind ca material sensibil o pulbere de TiO_2 comercial, au condus la următoarele concluzii:

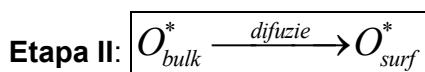
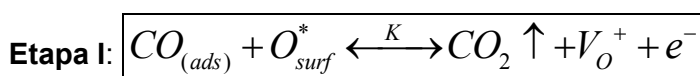
- Răspunsul materialului sensibil (Figura 3) este în bună concordanță cu rezultatele raportate anterior în literatură [5, 6].
- Prin efectuarea testelor într-o atmosferă anoxică a fost formulat un **mecanism** care să redea procesul de detecție senzorică pe suprafața materialului sensibil.
- S-a evidențiat faptul că pe suprafața TiO_2 comercial are loc o oxidare catalitică a CO la CO_2 folosindu-se oxigenul din rețeaua TiO_2 .
- Mecanismul elaborat a fost verificat prin buna corelare cu datele provenite din testele de presiune parțială a CO.

b) După testarea instalației senzorialice s-a folosit ca material sensibil o **probă oxidică compozită de SnO₂-CeO₂, sub formă de pulbere**, sintetizată prin metoda coprecipitarii. Ideea de bază a fost îmbunătățirea proprietăților senzorialice ale unui material sensibil ce conține un oxid semiconductor cu proprietăți cunoscute, prin adăugarea celui de-al doilea component oxidic cu proprietăți specifice. Materialul cu proprietăți cunoscute este în acest caz SnO₂, cu o suprafață specifică mică, trăsătură ce influențează negativ adsorbția de gaze și implicit procesul de conducție electrică/detecție. Al doilea component luat în considerare a fost CeO₂, un oxid cu suprafața specifică mare, stabil termic, poros și cu o proprietate specifică: capacitatea de a stoca oxigen în volum (se comportă ca un rezervor de oxigen). Materialul compozit preparat (**Tabelul 1**) are o suprafață specifică superioară ambilor oxizi și proprietăți de senzor de CO superioare atât SnO₂ cât și CeO₂.

Tabel 1- Compozițiile de suprafață, suprafețele specifice și datele de adsorbție obținute experimental (din referința [7])

Proba	Abreviere	S_{BET} m²/g	SnO₂ (*wt %) ICP-AES (volum)	SnO₂ (wt %) SEM-EDX	SnO₂ (wt%) XPS
CeO ₂	CeO ₂	46	-	-	-
SnO ₂	SnO ₂	13	-	-	-
5% SnO ₂ -CeO ₂	Sn5Ce	105	5,4	5,3	4,2
10% SnO ₂ -CeO ₂	Sn10Ce	99	10,7	11,3	8,4
20% SnO ₂ -CeO ₂	Sn20Ce	93	21,3	21,4	17,3

Mecanism senzorialic:



$$R_s = \frac{G_{CO}}{G_{He}}$$

unde **R_s** reprezintă răspunsul materialului sensibil pentru gazul investigat și **G** conductanța electrică a probei (**Figura 4**).

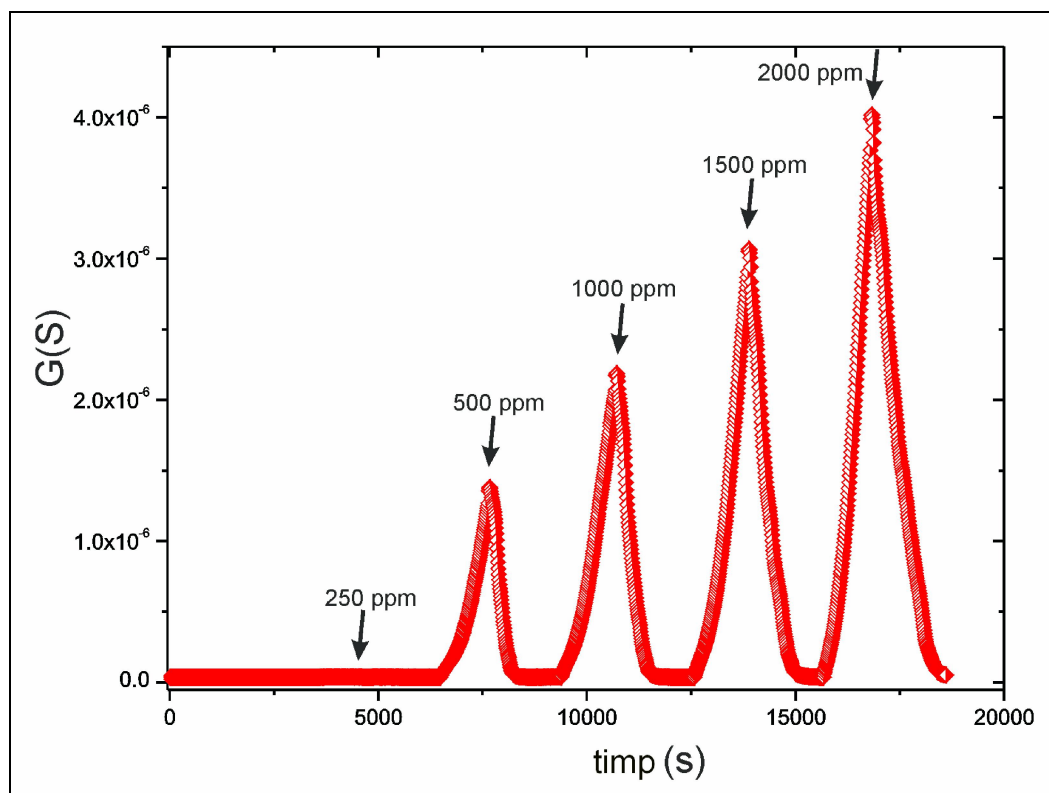


Figura 4 - Răspunsul electric al probei Sn5Ce, la temperatura de 400°C , pe toată gama de concentrații de CO testate [7]

Rezultatele obținute folosind ca material sensibil o serie de pulberi compozite de SnO_2 - CeO_2 , au condus la următoarele concluzii:

- S-a formulat un *mecanism pentru detecția* CO pe suprafața oxidului, ce a demonstrat că la baza detecției CO stă un proces de oxidare catalitică a CO la CO_2 (cu eliberare de electroni) cu ajutorul oxigenului din rețeaua CeO_2 .
- Suprafața oxidului se reface în absența oxigenului gazos prin difuzia oxigenului din volumul CeO_2 către suprafață.
- Testarea veridicității mecanismului a fost făcută folosind o serie de tehnici de analiză: XRD, RES, SEM, XPS, ce au arătat că morfologia suprafeței senzorului nu se modifică și că CeO_2 se reduce în timpul testului cu CO, la Ce_2O_3 .
- Mecanismului senzoric propus este în bună corelare cu datele obținute din experimentele de presiuni parțiale ale CO efectuate pe probe.
- Materialele sensibile compozite sub formă de pulberi prezintă o stabilitate deosebită în timp, furnizează un răspuns puternic la prezența CO și prezintă o recuperare totală (Figura 4), fiind eligibile pentru dezvoltarea unui senzor utilizat la detecția CO în atmosferă anoxică, cu aplicații de tip *celule de combustie*.

II. Studiu privind materialele sensibile de tip *pastilă* pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze

Următorul tip de material sensibil testat în această teză de doctorat a fost **pastila ceramică de tip compozit (pe bază de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$)**. Aceste ceramice compozite introduc în teza de doctorat o *altă metodă de lucru* și implicit o *a doua instalație de testare* (Figura 5) pentru măsurători senzorialice în condiții ambientale (gazul purtător este aerul) în curent continuu (DC), folosind o celulă standard pentru măsurători de impedanță pe probe solide. Obținerea pastilelor ceramice implică o metodă de sinteză simplă: omogenizarea umedă a oxizilor componenți, urmată de pastilarea pulberilor și tratarea termică finală a pastilelor pentru stabilizare.

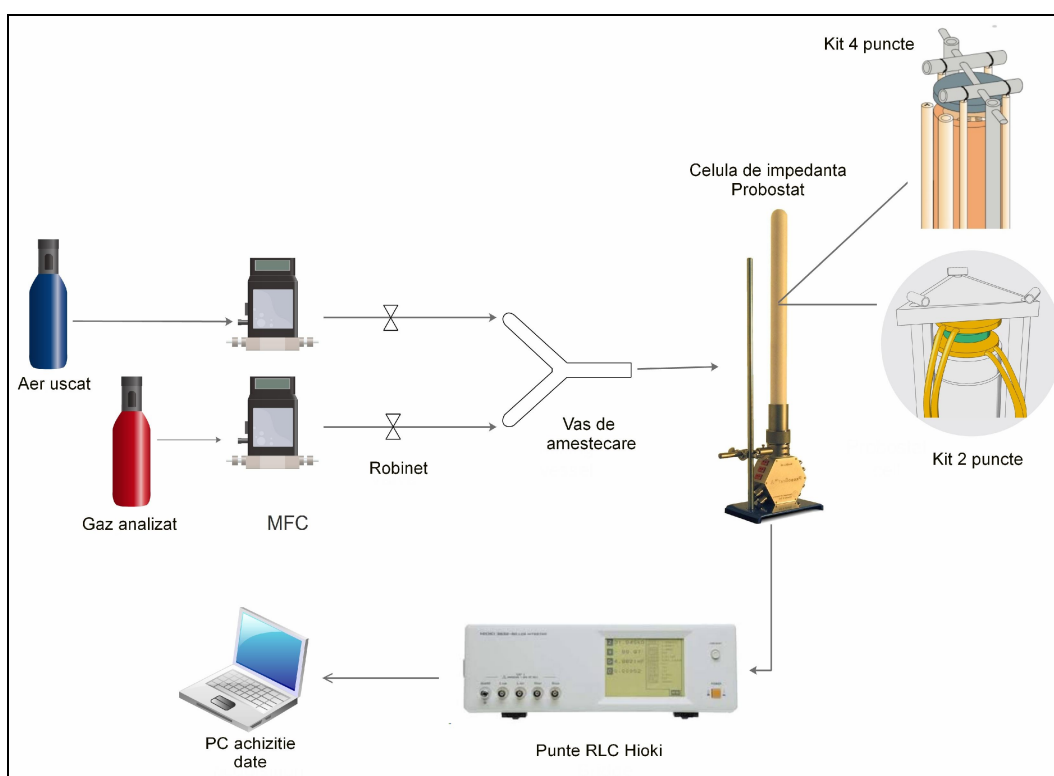


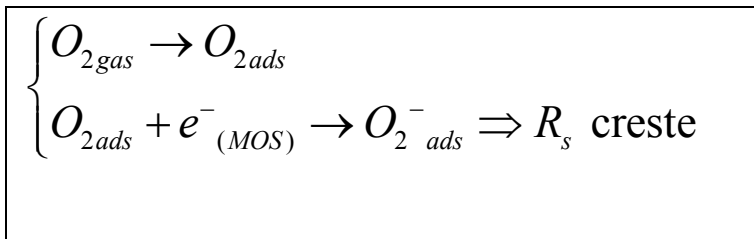
Figura 5 - Instalația experimentală de măsurători senzorialice în DC sau AC, cu celula de impedanță Probostat (celula senzorialică) dotată cu kitul de măsurare pentru filme sau pastile [8]

Tabel 2 - Compoziția probelor sintetizate de SnO₂/ZnO

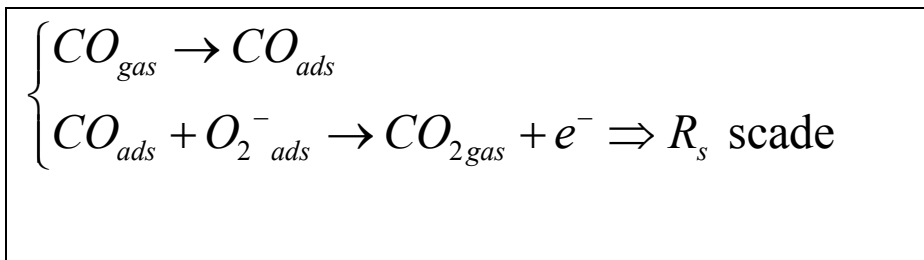
Proba	Concentrația inițială		Tratament termic (°C)	Compoziția Fazelor*	Caracteristici ceramice	
	ZnO (mol %)	SnO ₂ (mol %)			Porozitate (%)	Contrație (%)
S ₁	100	-	1100	ZnO	0.2	12
S ₂	97.5	2.5	1100	ZnO, Zn ₂ SnO ₄	2	11
S ₃			1300	ZnO, Zn ₂ SnO ₄	1.9	11
S ₄	67	33	1100	Zn ₂ SnO ₄	7.5	0
S ₅	50	50	1100	Zn ₂ SnO ₄ , SnO ₂	7	-1
S ₆			1300	Zn ₂ SnO ₄ , SnO ₂	4.5	-5.9

Mecanism senzorial:

Menținere în gazul purtător:



Injectarea gazului analizat:



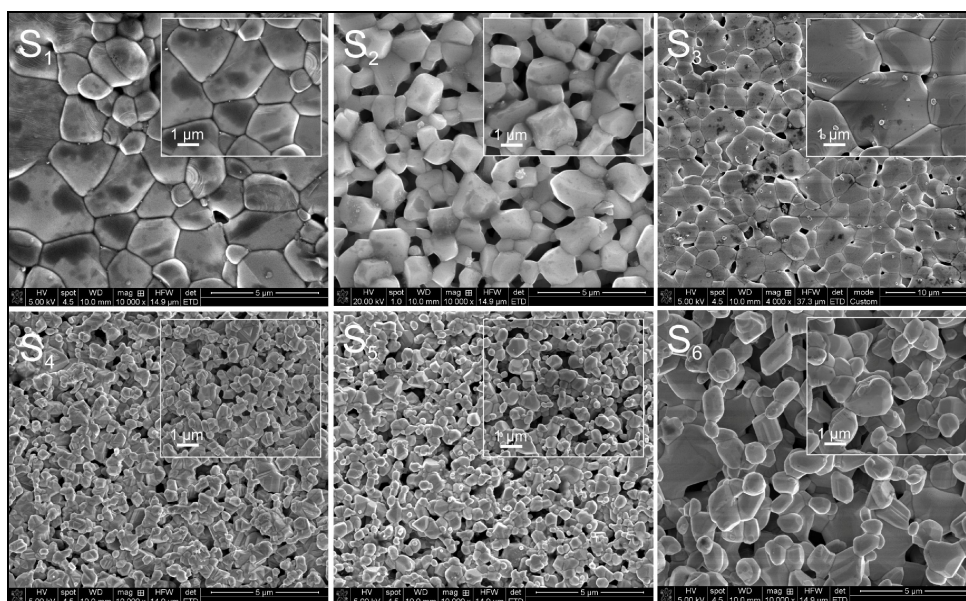


Figura 6 - Imaginile SEM ale probelor S₁₋₆ [8]

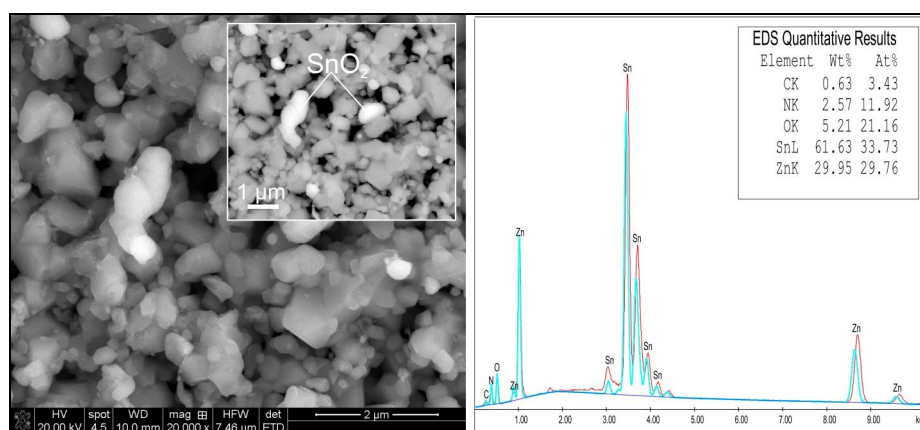
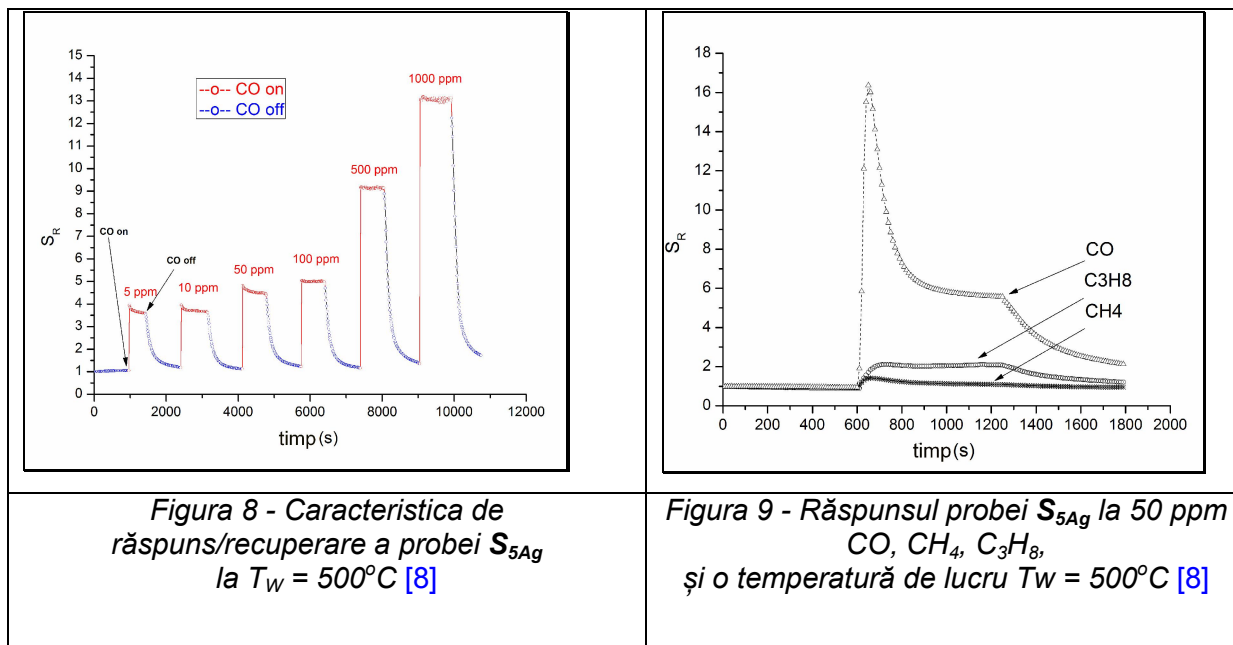


Figura 7 - Analiza SEM-EDX a probei S₅ [8]

$$S_R = \frac{R_{aer}}{R_{CO}}$$



Rezultatele obținute folosind ca material sensibil o serie de probe compozite de SnO_2 - ZnO , au condus la următoarele concluzii:

- Materialele sensibile obținute prin combinarea celor doi oxizi componenți în diferite proporții prezintă un amestec diferit de faze: ZnO , SnO_2 , Zn_2SnO_4 , ce au fost identificate folosind tehnicile XRD și SEM-EDX (Figura 7). Aceste faze influențează răspunsul senzorilor pentru diverse concentrații de CO testate.
- Suprafața probelor este diferită, acestea având un grad diferit de porozitate identificat prin SEM (Figura 6), în funcție de cantitatea de SnO_2 prezentă în probă.
- Probele compozite mai bogate în SnO_2 s-au dovedit a fi mai buni conductori electrici. Aceste probe sunt mai poroase, dovedindu-se în final ca sunt materiale sensibile îmbunătățite față de materialele ce conțin un singur oxid.
- Prin introducerea contactelor de tip metal-metal între pastilă și electrozii celulei de măsură s-a obținut o sensibilitate sporită de detecție, de la 250 ppm la 5 ppm CO (Figura 8).
- A fost dovedită **detecția selectivă a CO** prin testarea materialului sensibil pentru detecția mai multor gaze: CH_4 , C_3H_8 și CO (Figura 9).

- Probele au fost **extrem de stabile**, proprietățile de senzor păstrându-se chiar și la 3 ani după procesul de obținere al pastilelor, o proprietate rar întâlnită pentru orice material sensibil folosit la detecția de gaze.

III. Studiu privind folosirea materialelor sensibile de tip *film* subțire pentru aplicații practice în domeniul senzorilor de gaze

Următoarea etapă experimentală a acestei teze de doctorat a constat în studiul **filmelor de TiO_2 dopate cu Nb**, depuse pe un suport de sticlă. Ideea care a stat la baza acestui studiu a pornit de la faptul că în literatură [9-11] sunt prezentate doar date preliminare privind sensibilitatea la CO a filmelor de TiO_2 dopate cu Nb, și un studiu aprofundat al acestei probleme ar fi necesar și deosebit de util în detecția performantă de gaze. Dopajul este una din metodele de îmbunătățire a proprietăților de senzori ale filmelor de TiO_2 , Nb^{5+} jucând rolul de stabilizator al fazei anatas (preferată în detecția de gaze datorită rezistenței electrice mai mici față de faza rutil) și de donator de electroni ce stimulează procesul senzoric. O altă idee a fost faptul că în literatură filmele de TiO_2 dopate cu Nb sunt obținute prin metode dezavantajoase din punct de vedere economic, în această teză fiind prezentată o metodă de preparare/depunere alternativă a filmelor sensibile, mai ieftină și ecologică și anume sol-gel & dip-coating.

Rezultatele senzorstice (Figura 11) au fost obținute folosind aceeași celula de impedanță folosită la studiul pastilelor ceramice compozite, dotată cu un kit de acomodare a probelor de tip film depus pe suport ceramic.

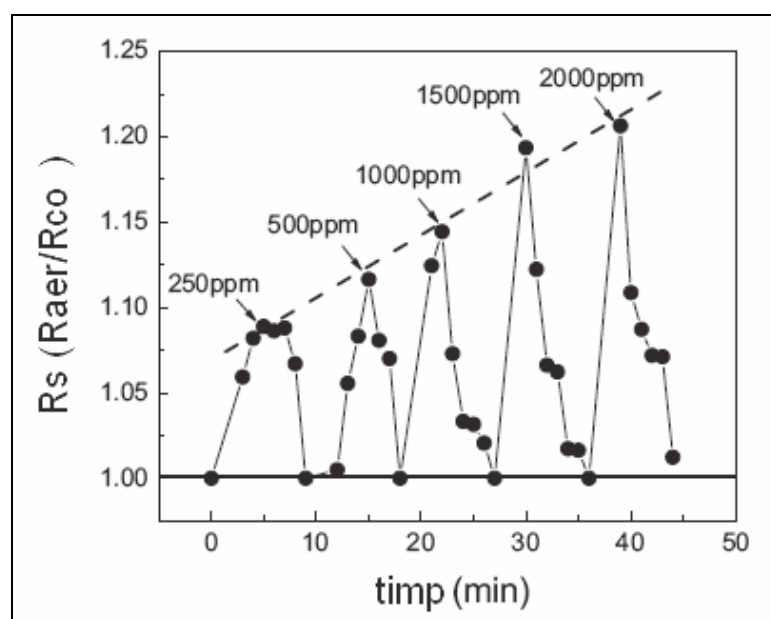


Figura 11 - Răspunsul/recuperarea filmului $10\text{TiO}_2\text{:Nb}$ pentru diferite concentrații de CO, la $T_w = 400^\circ\text{C}$ [12]

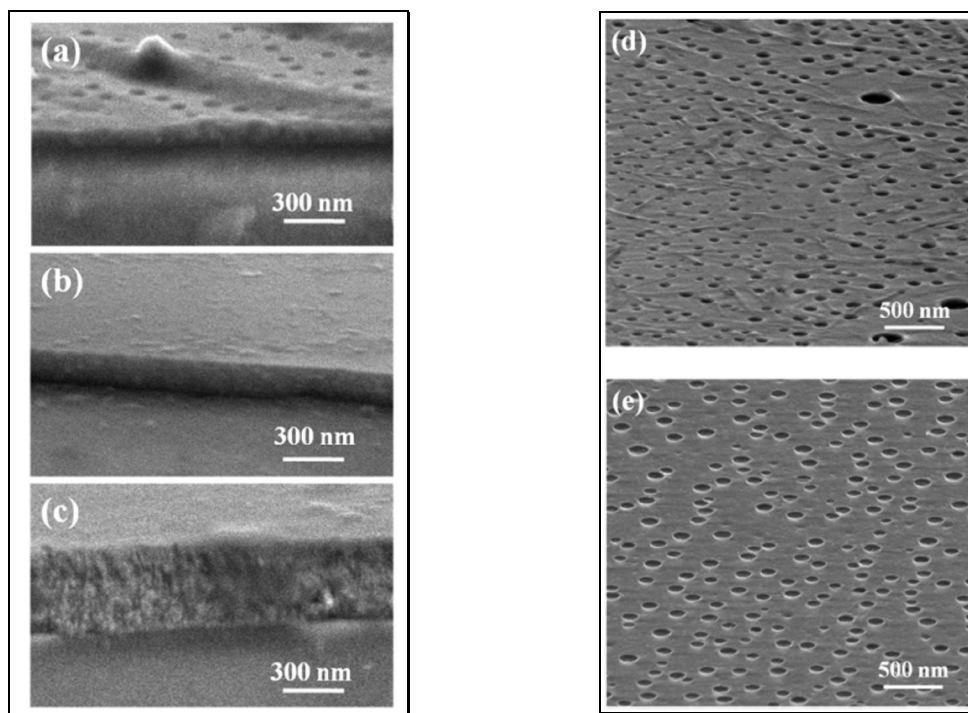
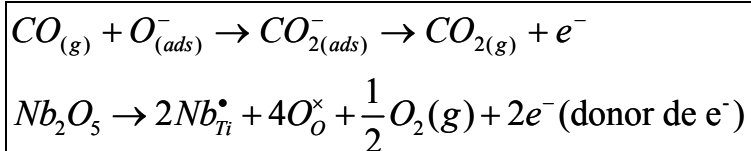


Figura 10 - Imaginile SEM ale filmelor: a) $2\text{TiO}_2\text{:Nb}$, b) $5\text{TiO}_2\text{:Nb}$, c) $10\text{TiO}_2\text{:Nb}$, d) $2\text{TiO}_2\text{:Nb}$, e) $10\text{TiO}_2\text{:Nb}$ [12]

Mecanism senzoric:



S-a evidențiat că:

- Dopajul influențează pozitiv detecția CO în condiții ambientale, filmele dopate cu Nb fiind mai sensibile la CO decât cele nedopate.
- Numărul de straturi sensibile depuse nu influențează foarte mult sensibilitatea filmelor la CO, morfologia și structura filmelor cu diverse grosimi (2, 5, 10 straturi) fiind identică.
- Toate filmele sensibile obținute au un caracter nanostructurat, evidențiat cu ajutorul tehnicilor SEM (s-au identificat filme subțiri cu grosime de maxim 370 nm - Figura 10) și AFM (s-a obținut o dimensiune medie a particulei de 13 nm).
- Filmele cu 2, 5 și 10 straturi sensibile depuse conțin doar faza de anatase a TiO_2 , fiind astfel obținut un material sensibil îmbunătățit datorită rezistenței electrice mai mici, comparativ cu faza rutil.

Valorile bune ale răspunsului filmului sensibil la prezența CO în condiții de lucru ambientale ($R_s = 1,25$), recuperarea totală a materialului sensibil într-un timp relativ scurt (5 minute) și stabilitatea filmelor în timp sunt factori deosebit de importanți ce asigură dezvoltarea ulterioară a unui senzor comercial folosind ca material sensibil filmele subțiri de TiO_2 dopate cu Nb, obținute prin metoda alternativă sol-gel.

IV. **Microsenzori** pe bază de filme nanostructurate de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ și traductori de alumina poroasă pentru detecția selectivă a CO în condiții ambientale

Ultimul capitol experimental al acestei teze de doctorat a fost dedicat studiului **microsenzorilor rezistivi pe bază de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$** , obținuți prin depunerea unui film sensibil prin metoda sol-gel/dip-coating pe un traductor ceramic poros (Tabel 3), ce include electrozi interdigitali de Au și un circuit rezistiv de încălzire din Pt. Această secțiune experimentală a inclus mai multe etape:

- crearea unui prototip funcțional de traductor (Figura 13)
- găsirea unei metode adecvate de depunere a stratului sensibil
- designul și optimizarea unui prototip de celulă de măsurători senzoristice care să acomodeze microsenzorii obținuți
- modificări efectuate asupra traseului de gaze pentru a conecta noua celulă senzorică (Figura 12)
- crearea unui protocol de lucru specific pentru achiziția de date și interpretarea acestora (Figura 14-17)

Tabel 3 - Abrevierile senzorilor obținuți și compoziția lor

Proba	Compoziția filmului sensibil	
	ZnO (wt %)	SnO_2 (wt %)
S ₁	100	-
S ₂	98	2
S ₃	50	50
S ₄	2	98
S ₅	-	100

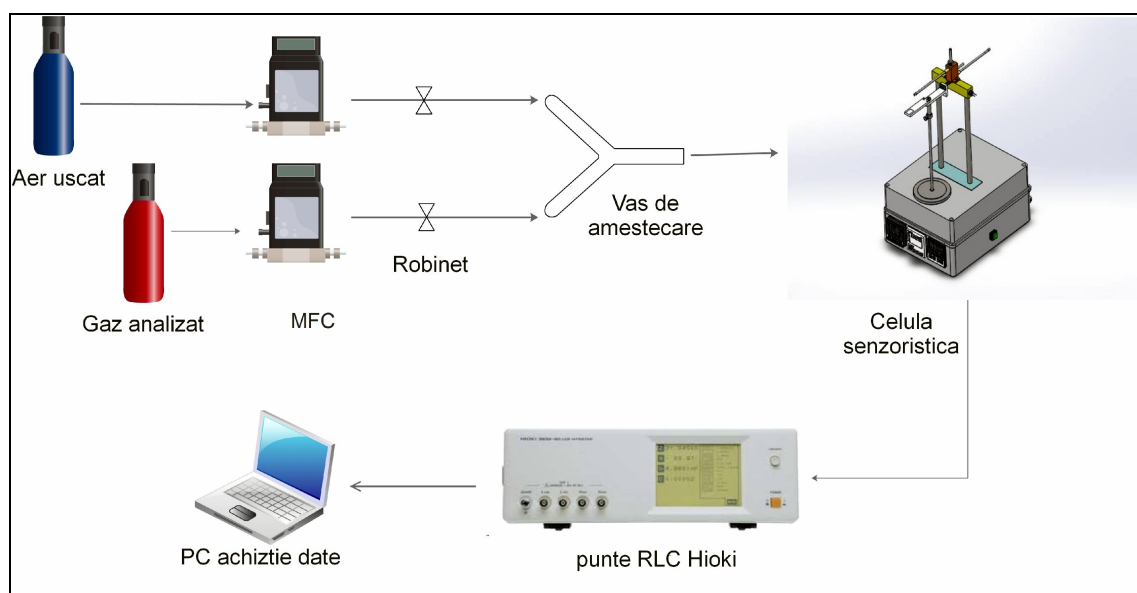


Figura 12 -Instalația de determinări experimentale pentru microsenzori cu: liniile de gaz, celula senzorială, puntea de achiziție a semnalului și calculatorul de prelucrare a datelor [13]

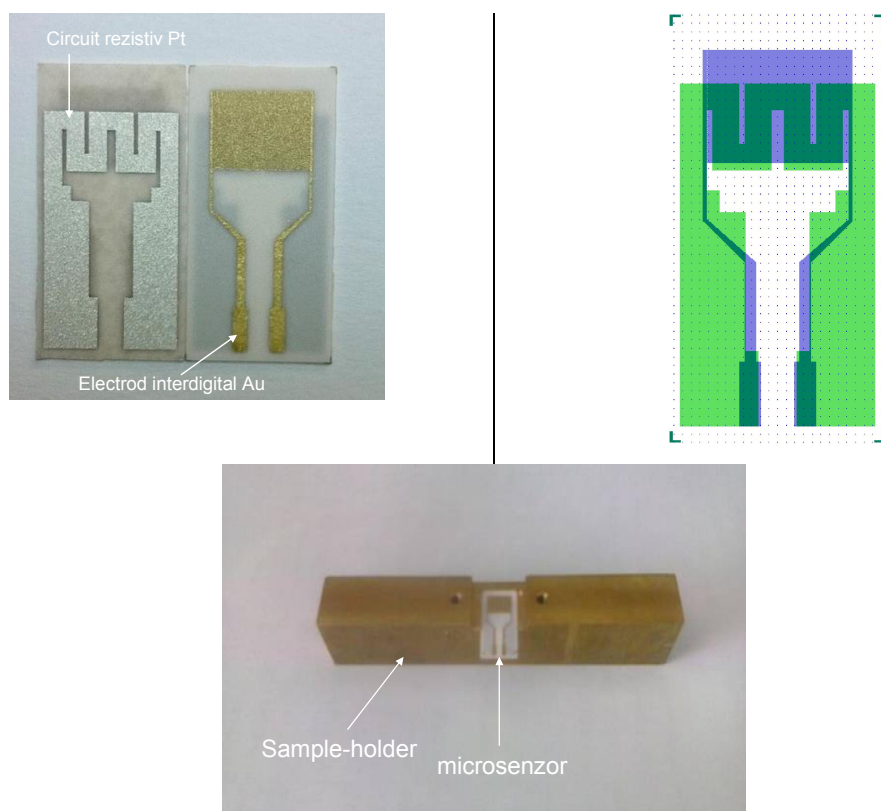


Figura 13 - Fotografie verso/față a traductorului fabricat (versiunea V) - circuitul rezistiv de platină si micro-electrozii interdigitali de aur [13, 14]

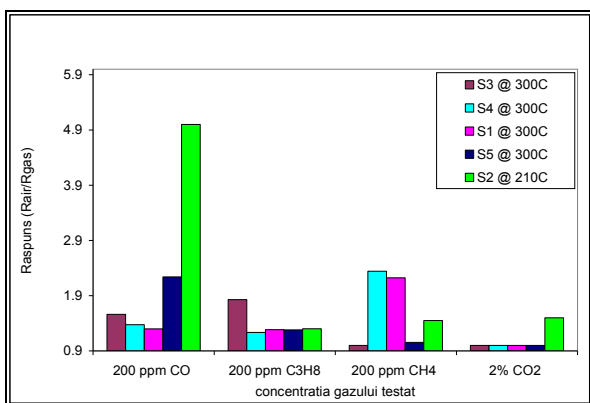


Figura 14 - Răspunsul senzorilor la diverse concentrații de gaze, la T_w aferentă [13]

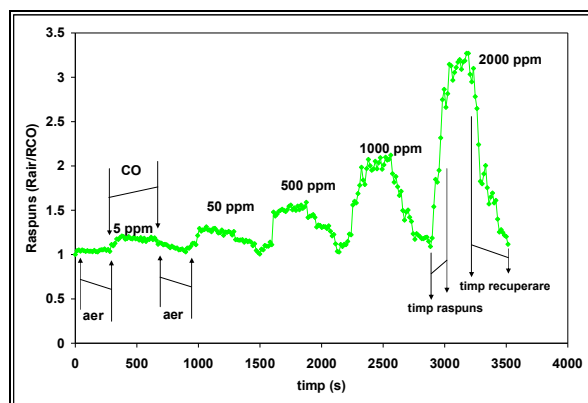


Figura 15 - Caracteristica de răspuns/recuperare a senzorului S_2 înregistrată în luna iunie – 2016 la $T_w = 300^\circ\text{C}$ [13]

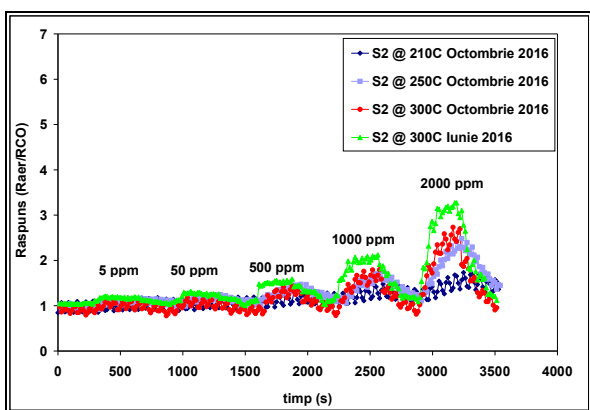


Figura 16 – Răspunsul senzorului S_2 la diverse temperaturi de lucru pe perioada efectuării testărilor [13]

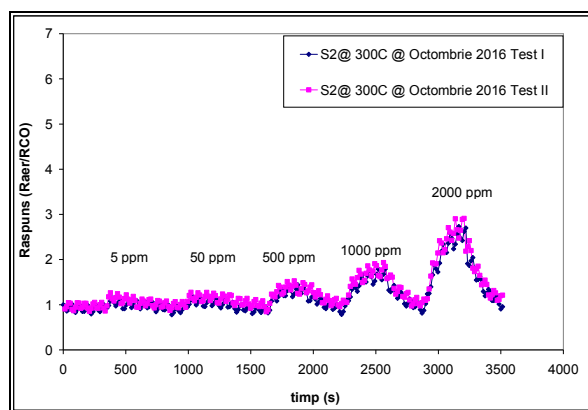


Figura 17 – Testare repetată a senzorului S_2 în condiții identice [13]

Rezultatele au arătat că :

- prin metoda sol-gel/dip-coating se obțin filme cu un grad ridicat de transparență și porozitate
- dimensiunea particulelor nu a fost pusă în evidență prin SEM datorită transparenței filmelor, dar aceasta s-a putut identifica prin investigații AFM: s-au obținut dimensiuni de aproximativ de 31 nm pentru granulele filmului sensibil (dovada că filmele sunt nanostructurate)
- porozitatea filmelor promovează adsorbția gazului pe suprafața filmelor, promovând procesul senzoric per ansamblu
- compoziția filmelor este factorul determinant în comportamentul de senzori al materialelor investigate. În funcție de proporția oxizilor componenți (ZnO și SnO_2) se pot obține detecții selective sau neselective pentru gazele investigate (CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , H_2O)

Concluzii generale

1. Substanțele sensibile sub formă de pulbere prezintă un răspuns electric intens la prezența concentrațiilor mici de CO (250 ppm) într-o atmosferă anoxică. Mecanismul senzorial are la baza oxidarea CO la CO₂ pe suprafața oxidului, folosindu-se oxigenul din rețeaua materialului sensibil, proces în care se eliberează electroni ce modifică rezistența electrică a acestui material.
2. Materialele sensibile oxidice sub formă de pulberi prezintă o stabilitate deosebită în timp.
3. Folosind ca material sensibil o pastilă ceramică obținută prin comprimarea pulberilor se obține o detecție selectivă a unor cantități foarte mici de CO (5 ppm), în condiții de lucru ambientale.
4. Mecanismul de detecție în cazul pastilelor ceramice are la baza oxidarea gazului pe suprafața oxidului, folosindu-se oxigenul prezent în mediul gazos investigat.
5. Proprietățile de senzor variază în funcție de compoziția fazelor.
6. Pastilele ceramice compozite prezintă o stabilitate excepțională de-a lungul timpului, proprietățile de senzor păstrându-se chiar după 3 ani.
7. S-au obținut filme nanostructurate prin metode alternative ieftine/ecologice (sol-gel/dip-coating) capabile să detecteze CO în condiții ambientale. Răspunsul electric și selectivitatea variază (pentru o anumită specie gazoasă investigată) funcție de compoziția filmului sensibil investigat. Obiectivele principale ale tezei au fost atinse:
 - a) S-au sintetizat materiale sensibile oxidice pe bază de **TiO₂**, **SnO₂** și **ZnO** sub forma de pulberi, pastile, filme depuse pe diversi suporturi, utilizând rute chimice ieftine și ecologice (**coprecipitare**, metoda **sol-gel**).
 - b) Materialele sensibile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, optic și chimic prin analize specifice: Difracție de raze X (XRD), Microscopie electronică de baleiaj (SEM), Rezonanță electronică de spin (RES), Spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS) și Microscopie de forță atomică (AFM), cu ajutorul acestor caracterizări fiind realizate diverse corelații de tip structura-proprietăți senzoriale pentru materialele oxidice investigate.
 - c) Au fost efectuate cu succes teste pentru verificarea proprietăților de senzori în cazul gazelor toxice și inflamabile sau pentru umiditate: **CO**, **C₃H₈**, **CH₄**, **CO₂**, **H₂O**.
 - d) Au fost elaborate mecanismele senzoriale pentru sistemele pe bază de TiO₂, SnO₂ și ZnO.

Corelația între proprietățile materialelor sensibile studiate și senzorii obținuți este prezentată în [Figura 18](#):

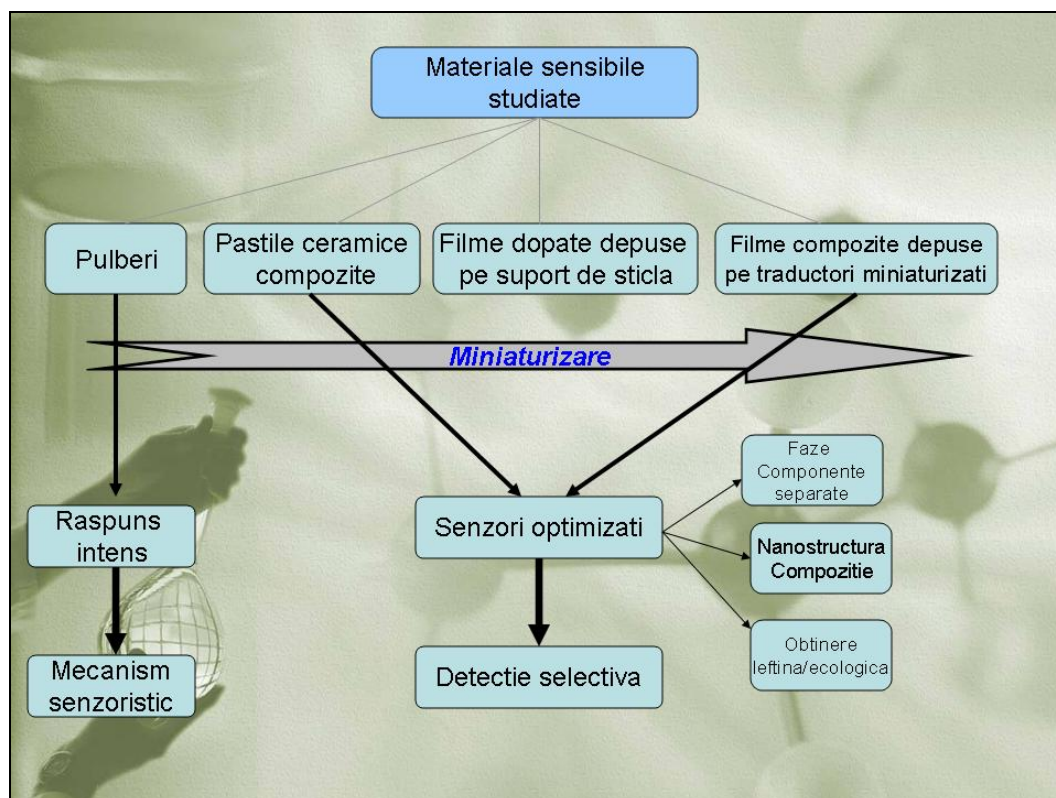


Figura 18 – Corelații pentru materialele sensibile studiate și senzorii obținuți

Tabel 4 - Sumarizarea rezultatelor obținute

Tipul materialului sensibil	Compoziția materialului sensibil	Gaze detectate	Limita inferioară de detecție (ppm)	Timp de răspuns (s)	Selectivitate la CO
pulbere	TiO ₂	CO	250	1500	-
pulbere	SnO ₂ -CeO ₂	CO	250	1500	-
pastilă	SnO ₂ -ZnO	CO, CH ₄ , C ₃ H ₈	5	60	DA
Film subțire/lamelă sticlă	TiO ₂ :Nb	CO	250	300	-
Film subțire/traductor	SnO ₂ -ZnO	CO, CH ₄ , C ₃ H ₈ , CO ₂ , H ₂ O	5	120	DA

În concluzie, se poate observa că scopul programului doctoral a fost atins prin împlinirea tuturor obiectivelor.

Contribuții originale

Ținând cont de rezultatele obținute în cadrul tezei doctorale și facându-se o paralelă la nivelul cunoștințelor actuale în domeniul senzorilor chimici rezistivi de gaz, contribuțiile originale aduse de această teză sunt următoarele:

- Conceptul utilizării unor celule senzorialice concepute în cu totul alt scop, în testarea materialelor sensibile de tip pulbere, pastile și film depus pe un suport ceramic simplu.
- Protocolul de măsură elaborat pentru lucrul cu materiale sensibile sub formă de pulbere și mecanismul care redă procesul de detecție senzorialică pe suprafața acestui tip de probe.
- Detecția CO în atmosfere anoxice folosind oxizi micști de $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$.
- Detecția selectivă a concentrațiilor mici de CO în condiții ambientale folosind pastile ceramice compozite, obținute printr-o metodă de sinteză facilă și testate senzorialic cu ajutorul unei celule de impedanță precum și protocolul de lucru utilizat.
- Detecția CO în condiții ambientale folosind filme de TiO_2 dopate cu Nb, precum și efectuarea de corelații structură-proprietăți senzorialice pentru acest tip de filme.
- Instalația de testare senzorialică pentru microsenzori
- Protocolul de lucru pentru senzorialica pe traductori ceramici poroși
- Detecția selectivă a CO în condiții de lucru ambientale folosind un microsenzor rezistiv cu film sensibil compozit ce conține o mică cantitate de SnO_2 (2%) adăugată la ZnO (98%)

Dirrecții de cercetare ulterioară

Doctorandul își propune pe viitor continuarea cercetărilor în domeniul microsenzorilor prin:

- aprofundarea sistemelor pe bază de nanostructuri
- studiul altor sisteme oxidice și a altor suporți (tehnologia siliciului este în general preferată pentru miniaturizare).
- coborârea limitei de detecție a microsenzorilor de la 5 ppm la 1 ppm.
- realizarea unui studiu statistic al stabilității senzorilor în timp
- realizarea unui sensor-array (nas electronic sau e-nose) pentru detecția specifică de gaze poluante-toxice-explozive.

Bibliografie selectiva

1. J. Fraden, Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications. Springer Science & Business Media, Fourth edition, 2010.
2. Jurgen Kappler, *“Characterisation of High-performance SnO_2 Gas Sensors for CO Detection by in Situ Techniques (Berichte Aus Der Chemie)”*, Shaker Verlag GmbH, Germany, 2001;

Jurgen Kappler, "Characterisation of high-performance SnO_2 gas sensors for CO detection by *in situ* techniques", Dissertation, Faculty of Chemistry and Pharmacy of the Eberhard-Karls University of Tübingen, 2001

3. G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3–4, pp. 111–188, Jul. 2004.

4. P. Chesler, C. Hornoïu, V. Brătan, C. Munteanu, M. Gartner, and N. I. Ionescu, "CARBON MONOXIDE SENSING PROPERTIES OF TiO_2 ," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 60, no. 2–3, pp. 227–232, 2015.

5. P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwierothe, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills, and S. Akbar, "Interaction of Carbon Monoxide with Anatase Surfaces at High Temperatures: Optimization of a Carbon Monoxide Sensor," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4412–4422, May 1999.

6. Marla Lea Frank, NOVEL STRATEGIES FOR DESIGN OF HIGH TEMPERATURE TITANIA-BASED GAS SENSORS FOR COMBUSTION PROCESS MONITORING, dissertation, The Ohio State University, 2003

7. P. Chesler, C. Hornoïu, V. Brătan, C. Munteanu, G. Postole, N. I. Ionescu, T. Juzsakova, A. Redey, and M. Gartner, "CO sensing properties of SnO_2 – CeO_2 mixed oxides," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 117, no. 2, pp. 551–563, 2016.

8. P. Chesler, C. Hornoïu, S. Mihaiu, C. Munteanu, and M. Gartner, "Tin–Zinc oxide composite ceramics for selective CO sensing," *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 16677–16684, Sep. 2016

9. L. Gan, C. Wu, Y. Tan, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, "Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO_2 thin film with porous structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 729–733, Feb. 2014.

10. A. V Manole, M. Dobromir, M. Gîrtan, R. Mallet, G. Rusu, and D. Luca, "Optical properties of Nb-doped TiO_2 thin films prepared by sol–gel method," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 4771–4776, Jul. 2013.

11. G. Q. Wang, W. Lan, G. J. Han, Y. Wang, Q. Su, and X. Q. Liu, "Effect of Nb doping on the phase transition and optical properties of sol–gel TiO_2 thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 10, pp. 4150–4153, Mar. 2011.

12. M. Duță, L. Predoană, J. M. Calderon-Moreno, S. Preda, M. Anastasescu, A. Marin, I. Dascălu, P. Chesler, C. Hornoïu, and M. Zaharescu, "Nb-doped TiO_2 sol–gel films for CO sensing applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 397–404, 2016.

13. P. Chesler, C. Hornoïu, S. Mihaiu, C. Vlăduț, J. M. Calderon Moreno, M. Anastasescu, C. Moldovan, B. Firtat, C. Brasoveanu, G. Muscalu, I. Stan and M. Gartner, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016, 7, 2045–2056. doi:10.3762/bjnano.7.195

14. C. Moldovan, B. Firtat, C. Brasoveanu, G. Muscalu, S. Dinulescu, M. Gartner, M. Zaharescu, P. Chesler, C. Hornoïu, S. Mihaiu, C. Vlăduț, I. Dascălu, V. Georgescu, I. Stan, "E-Nose microsystem for pollutant and explosive gases detection", *Sensors Actuators B Chem.*, *depus pentru publicare - 2016*