



## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призеров II степени

**Название работы – Синтез и исследование сенсорных свойств нанопорошков  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .**

**Авторы – Карасёва Вероника Игоревна, Спиридонова Ксения Сергеевна (11 класс, МБОУ – лицей № 2, г.Тула).**

**Руководитель – Владимирова Светлана Александровна, аспирант, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова.**

### Основная идея работы, цели, задачи

*Цель работы:* Провести синтез и измерение величин сенсорного сигнала по отношению к СО в сухом и влажном воздухе нанопорошков оксида кобальта, полученных 4 различными способами.

### Задачи работы:

1. Синтезировать 4 образца  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , используя различные соли кобальта (из нитрата, оксалата, карбоната и ацетата). Оптимальную температуру отжига определить с помощью термогравиметрии.
2. Установить размер частиц и площади поверхности образцов, используя метод рентгеновской дифракции и метод низкотемпературной адсорбции азота.
3. Измерить зависимость величины сопротивления полученных материалов в присутствии и отсутствии СО в условиях различной влажности воздуха.

### Основные результаты

#### Синтез образцов

В нашей работе был проведен синтез  $\text{Co}_3\text{O}_4$  из 4 солей кобальта:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Схема 1). Источником кобальта в трех случаях был гексагидрат нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а в четвертом – тетрагидрат ацетат кобальта  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . После растворения исходной соли в дистиллированной воде, к ней добавляли соответствующий осадитель. Выпавший осадок промывали декантированием 3-4 раза и помещали в фарфоровую чашку, а затем высушивал на песчаной бане при температуре  $100^\circ\text{C}$  (Рис. 1). Далее в тексте введем обозначения для образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : полученный из нитрата – 1, из оксалата – 2, из карбоната – 3, из ацетата – 4.

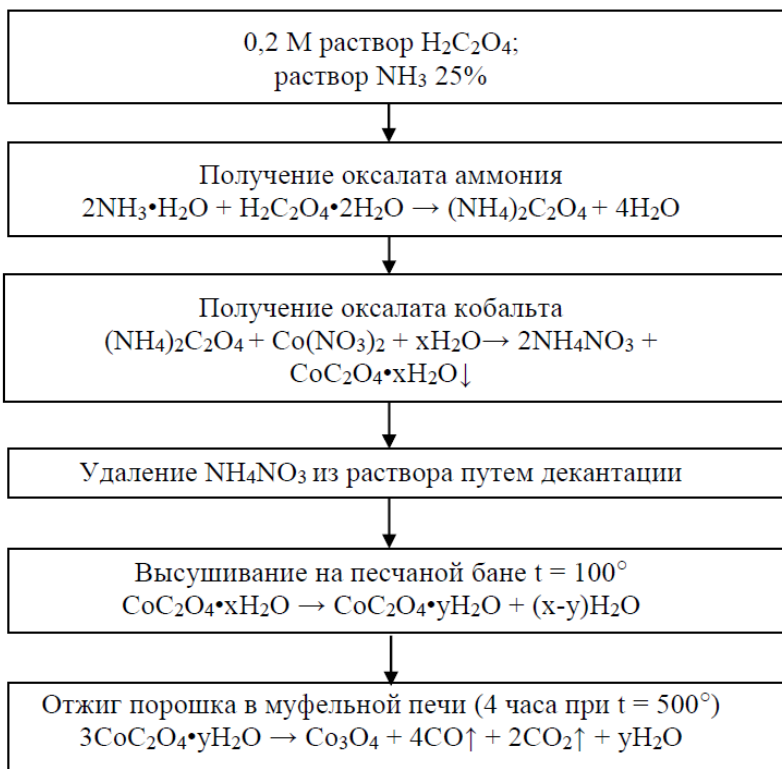
Схема 1. Синтез нанопорошков оксида кобальта.

Метод 1 Синтез $\text{Co}_3\text{O}_4$ из нитрата	Метод 2 Синтез $\text{Co}_3\text{O}_4$ из оксалата	Метод 3 Синтез $\text{Co}_3\text{O}_4$ из карбоната	Метод 4 Синтез $\text{Co}_3\text{O}_4$ из ацетата
↓ Приготовление растворов			
0,5 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,2 М раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 1 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; 0,5 М раствор $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,5 М раствор $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

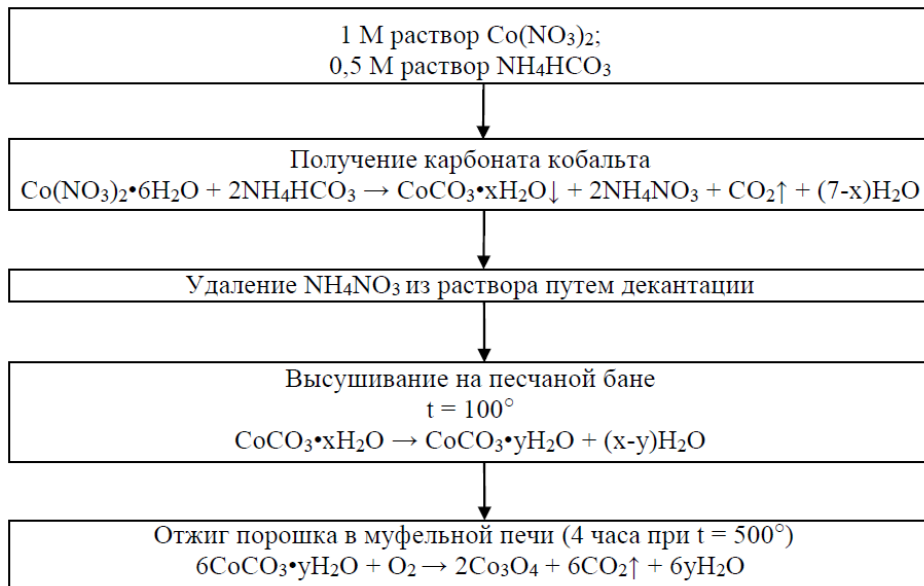
**Метод 1:**



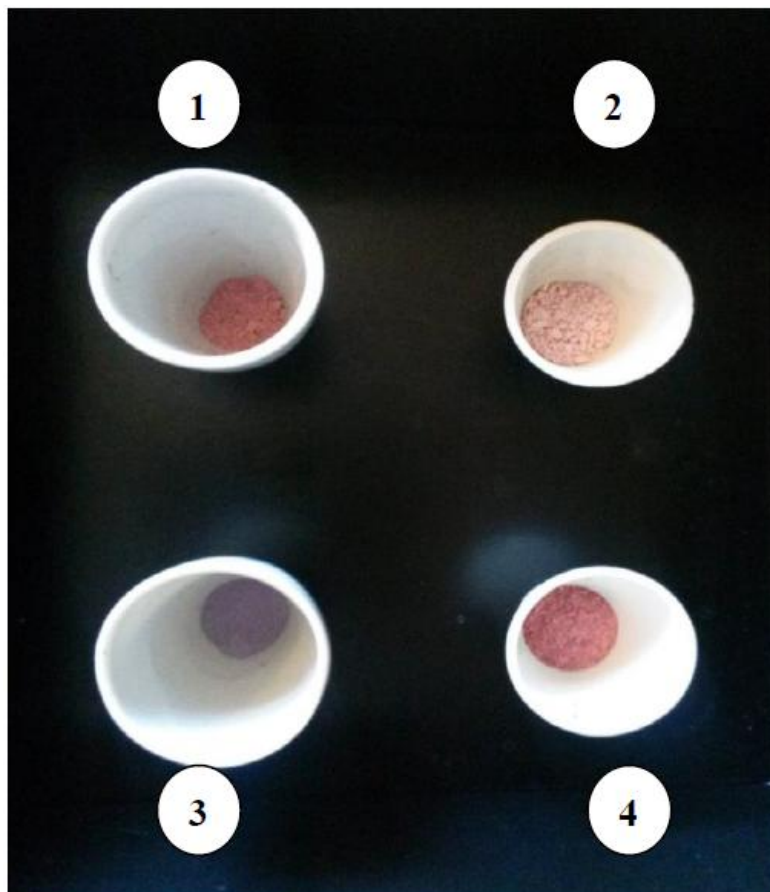
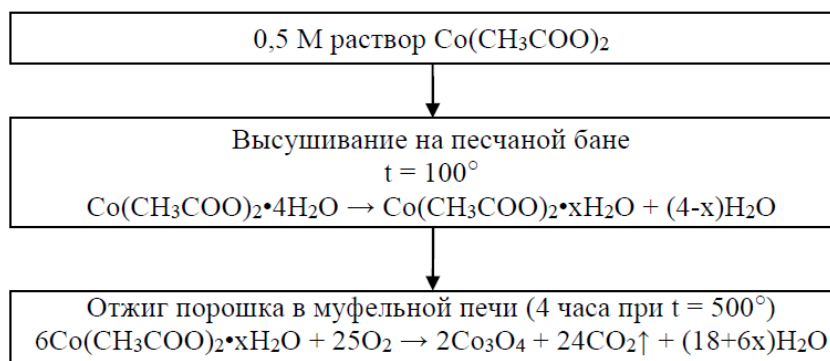
**Метод 2:**



**Метод 3:**



*Метод 4:*



*Рисунок 1. Фотография высушенных осажденных солей кобальта.*

Перед отжигом был проведен термический анализ каждого образца, по результатам которого определены температуры разложения и оптимальная температура отжига (рис. 2). Нитрат разлагается многоступенчато, в области низких температур (до  $180^\circ\text{C}$ ) происходит удаление кристаллогидратной и адсорбированной на поверхности воды, в диапазоне  $180-250^\circ\text{C}$  происходит разложение нитрата кобальта. Оксалат также сначала теряет воду (до  $220^\circ\text{C}$ ), а в диапазоне  $260-300^\circ\text{C}$  происходит разложение соли. Карбонат кобальта постепенно теряет воду и затем разлагается вплоть до  $300^\circ\text{C}$  (выше этой температуры входит на постоянное значение массы). Ацетат кобальта имеет самые высокие температуры разложения, постоянное значение массы достигается выше  $450-500^\circ\text{C}$ . Так как лишь после  $450-500^\circ\text{C}$  все соли полностью разлагаются, нами была выбрана температура отжига  $500^\circ\text{C}$ .

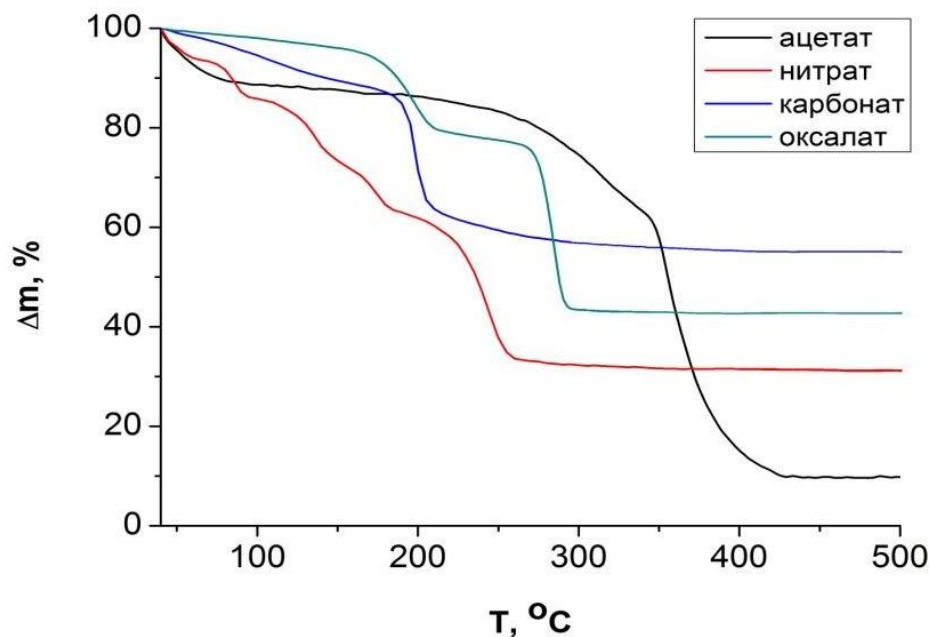


Рисунок 2. Термограммы осажденных и высушенных солей

### Определение состава образцов

По результатам рентгеновской дифракции мы установили фазовый состав образцов и оценили размеры частиц. Все 4 образца содержат единственную кристаллическую фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота была определена площадь поверхности каждого образца (табл.1, рис.3) [2]. Наибольшая площадь поверхности у 3 образца, а образец 1 обладает самой маленькой площадью поверхности. Наблюдается следующая тенденция – чем больше размер частиц, тем меньше площадь поверхности полученного порошка.

Таблица 1. Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Состав	Размер (нм)	Площадь поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ )
1	$\text{Co}_3\text{O}_4$ шпинель	$21 \pm 2$	$30 \pm 5$
2	$\text{Co}_3\text{O}_4$ шпинель	$18 \pm 2$	$48 \pm 5$
3	$\text{Co}_3\text{O}_4$ шпинель	$16 \pm 2$	$60 \pm 5$
4	$\text{Co}_3\text{O}_4$ шпинель	$15 \pm 2$	$52 \pm 5$

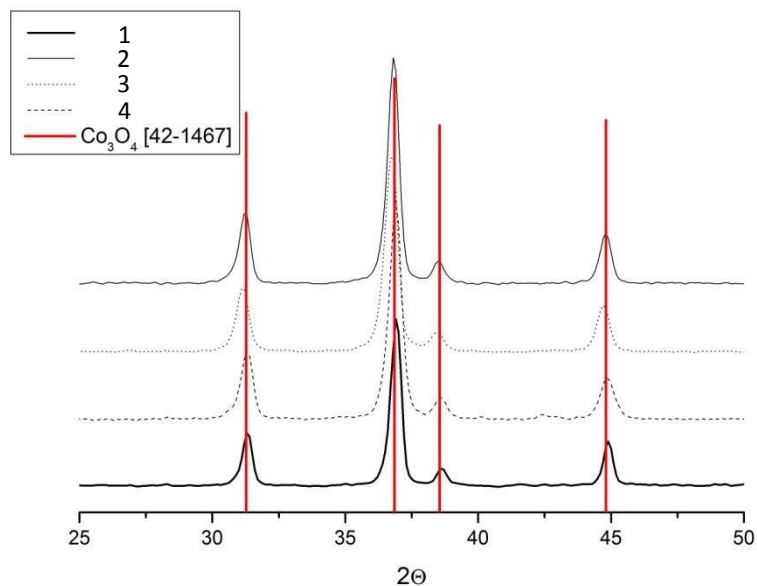


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов.

### Исследование сенсорных свойств образцов

Измерения сенсорных свойств проводились при двух концентрациях CO: 23 мг/м<sup>3</sup> и 11 мг/м<sup>3</sup> (ПДК = 20 мг/м<sup>3</sup>) во влажности 0%, 30% и 60%. Таким образом, было проведено шесть тестов. Рабочие температуры были взяты следующие: 120°, 135°, 150°, 180°, 220°, 250°; в процессе измерений происходило уменьшение температуры. Смена атмосферы с газовой смеси на воздух при каждой температуре происходила 4 раза. Сначала 15 минут подается смесь газов (CO + воздух) и измеряется сопротивление, далее 15 минут воздух, и также измеряется сопротивление, и повторение (схема представлена на рис. 4) [3]. Величину сенсорного сигнала рассчитывали по следующей формуле:

$$S = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + S_4}{4}; |S - S_i| = \Delta S, \text{ где } S_i = R_i^{\text{CO+воздух}} / R_i^{\text{воздух}}.$$

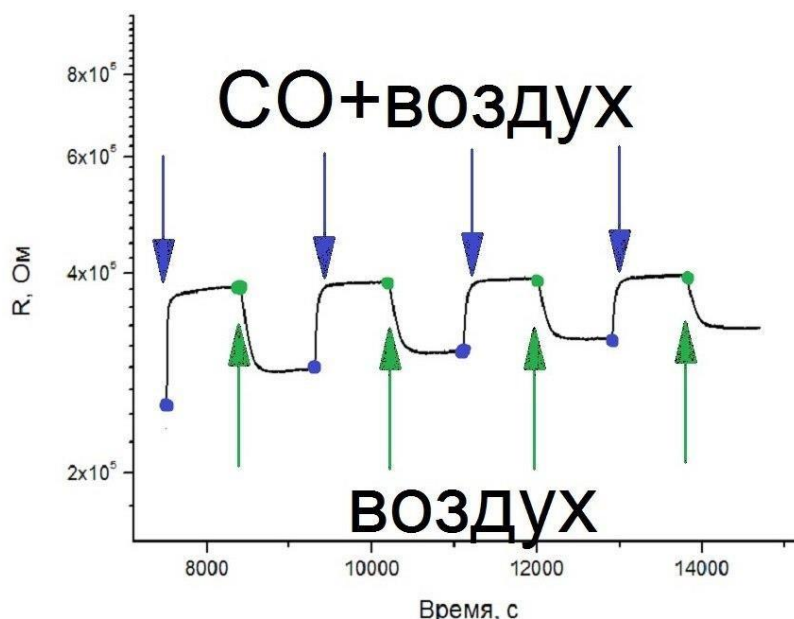


Рисунок 4. Механизм работы сенсора.

На рис. 5 представлена зависимость величины сопротивления в зависимости от состава атмосферы, изменяющейся во времени для эксперимента, в котором значение влажности воздуха было 30%, а концентрация CO 23 мг/м<sup>3</sup>. Температура в ходе эксперимента уменьшается, проходя последовательно значения 250°C, 220°C, 180°C, 150°C, 135°C, 120°C. С понижением температуры наблюдается увеличение значения сопротивления как на воздухе, так и в газовой смеси. По результатам измерений по отношению к CO максимальный сигнал показывает образец 2. Для него были рассчитаны величины сенсорного сигнала. При температуре 220°C величина сигнала образца 2 максимальна для всех значений влажности и концентраций CO. При этой температуре сигнал практически не зависит от влажности (рис. 6). С понижением концентрации величина сигнала также уменьшается.

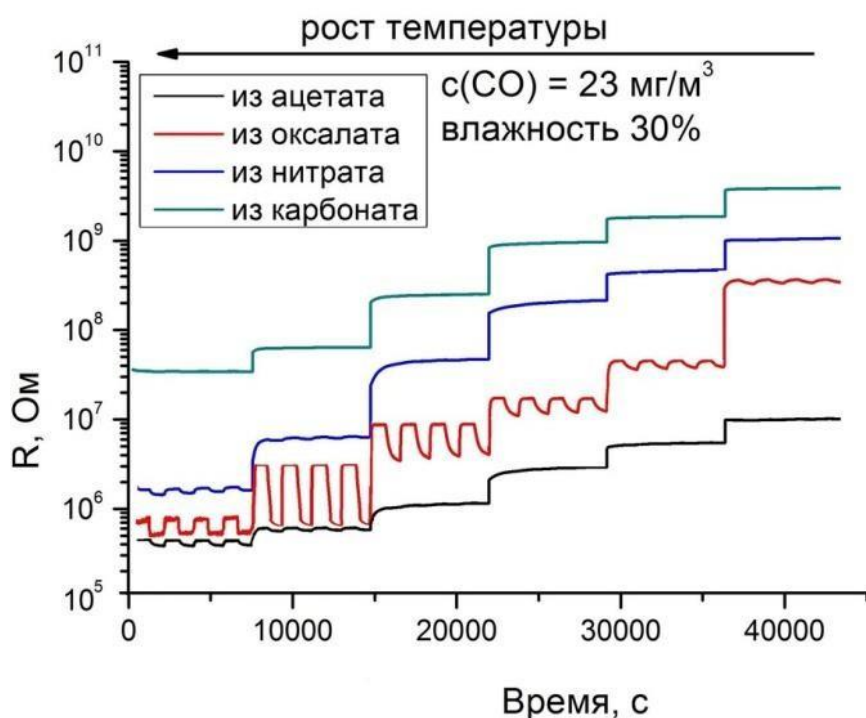


Рисунок 5. Зависимость сопротивления от температуры.

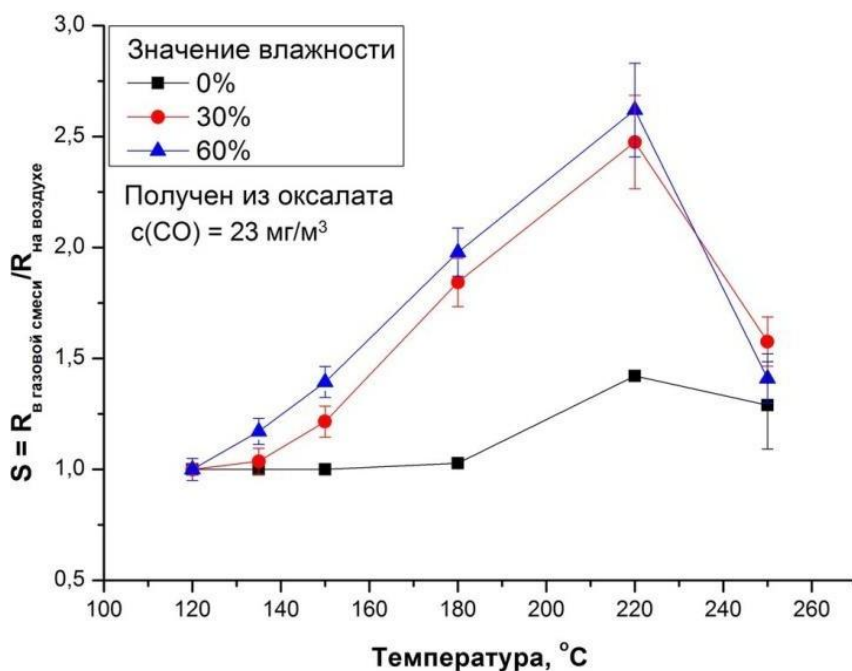


Рисунок 6. Зависимость величины сигнала от температуры.

## **Выводы, заключение, перспективы**

Был проведен синтез оксида кобальта из различных солей, полученные порошки охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота (определили фазовый состав – шпинель  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , размер частиц от 15 до 21 нм, площадь поверхности от 30 до 60  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Также мы проверили сенсорные измерения по отношению к CO во влажном воздухе, измерив изменение сопротивления материала, и рассчитали величины сенсорных сигналов. Максимальная величина сенсорного сигнала наблюдается для образца, полученного из свежесажженного оксалата кобальта и составляет 2,6 (при концентрации CO 23  $\text{мг}/\text{м}^3$ , влажность 60%, температура измерений 220°C). Наша работа не дает ответа на вопрос, почему три другие образца не обладают сенсорной чувствительностью, поэтому возможны дальнейшие исследования в этом направлении. Возможно, низкие величины сигнала связаны с другим составом поверхности этих образцов или занятостью центров, на которые могли бы адсорбироваться CO, например, гидроксильными группами или кислотными остатками.

## **Список цитированных источников**

1. S. Vladimirova, V. Krivetskiy, M. Rumyantseva, A. Gaskov, N. Mordvinova, O. Lebedev, M. Martyshov, P. Forsh.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as p-type material for CO sensing in humid air. *Sensors*, 17, 2216, 2017.
2. А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1. Москва «Мир» 1988.
3. Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. *Успехи химии* 73, 10, 2004.