



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Izabela Đurasović

SINTEZA NOVIH MATERIJALA ZA SENZORE AMONIJAKA

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

Anorganska i struktturna kemija

Zagreb, 2023. godina

Izrađeno prema radu:

S. Singh, J. Deb, U. Sarkar, S. Sharma, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4** (2021) 2594–2605.



www.acsanm.org

Article

MoS₂/WO₃ Nanosheets for Detection of Ammonia

Sukhwinder Singh, Jyotirmoy Deb, Utpal Sarkar,* and Sandeep Sharma*



Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, **4**, 2594–2605



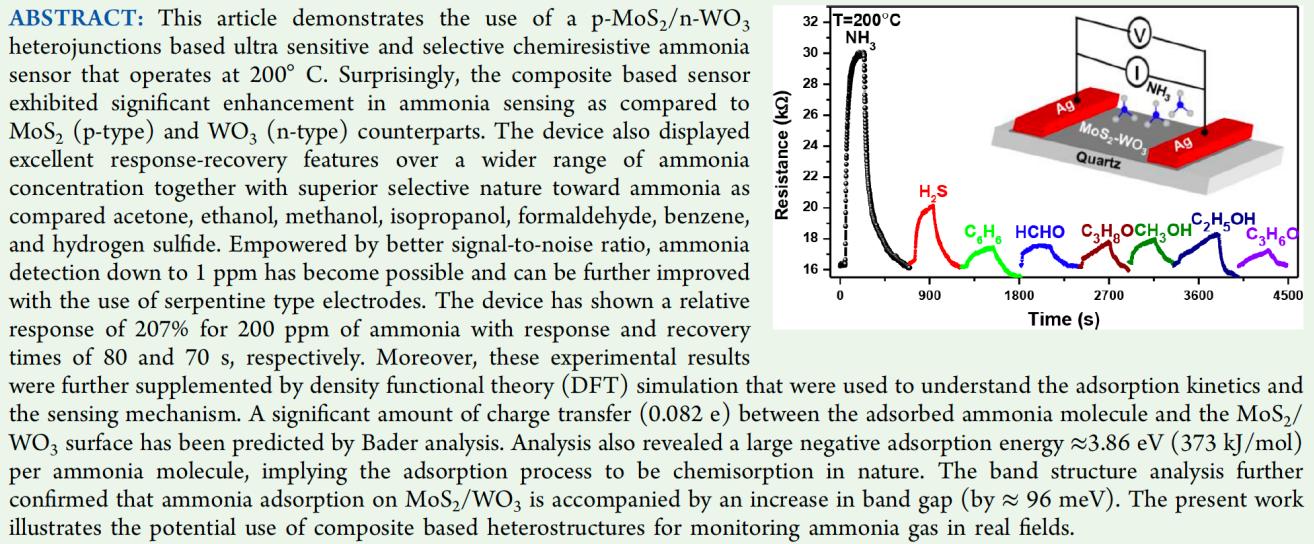
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



Povijesni pregled uporabe senzora plinova

- Kanarinci – pjevajući detektori metana u rudnicima.
- Sigurnosna lampa sa plamenom – prvi detekcijski sustav, izum Sir Humphryja Davyja (1815.g.).
- Senzor katalitičkog izgaranja – izum Olivera Johnsona (1926.g.), za pravovremeno otkrivanje zapaljivih smjesa u zraku (minimizirane eksplozije u spremnicima za gorivo).
- Tvrta Johnson-Williams Instruments – pionir u proizvodnji sve manjih detektora, npr. detektora kisika i prvog kombiniranog instrumenta za zapaljive plinove i kisik.
- Kemijski impregnirani papir – detekcija ugljičnog monoksida (CO) prije 1980-ih
- Poslije 1980-ih prisutan kao mali uređaj za otkrivanje, nadzor i upozorenje na curenje CO.



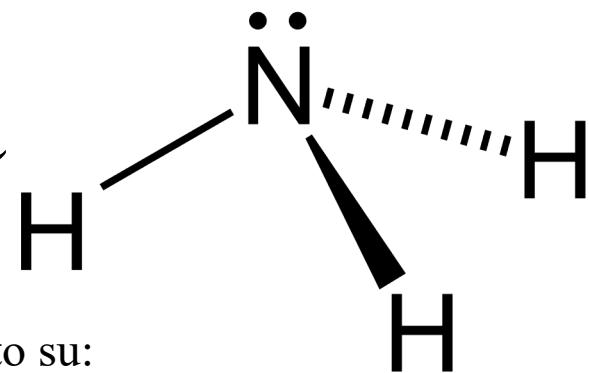
Povijesni pregled uporabe senzora plinova

- Niži troškovi proizvodnje, automatizacija procesa, poboljšane performanse senzora plinova = raširena uporaba.
- Upotreba u:
 - autoindustriji (kontrola emisija motora)
 - medicinsko-dijagnostičkim i terapijskim sustavima u bolnicama
 - zgradama i garažama (detekcija ugljičnog dioksida i monoksida).
- Od kraja 20. stoljeća pa nadalje znanstvenici istražuju materijale koji bi se mogli primijeniti za identifikaciju i kvantifikaciju koncentracija više plinova.

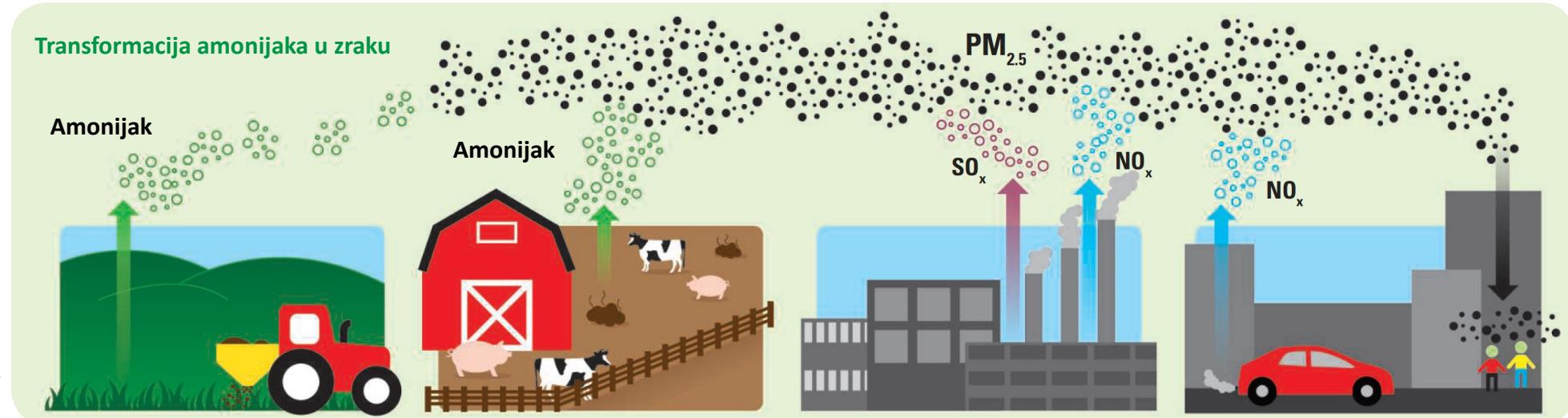
Vrste senzora za detekciju plinova

1. Elektrokemijski senzori – koriste kemijsku reakciju za mjerjenje, npr. ugljikovog monoksida, dušikovog oksida i ozona.
2. Infracrveni senzori – koriste infracrveno zračenje za detekciju, npr. metana i propana.
3. Termički senzori – koriste promjene u temperaturi za detekciju, npr. metana i vodika.
4. Optički senzori – koriste svjetlosnu emisiju ili apsorpciju za detekciju, npr. ugljikovog dioksida i dušikovog oksida.
5. **Poluvodički (metal-oksid) senzori** – koriste promjene u električnoj vodljivosti materijala za detekciju, npr. ugljikovog monoksida, etanola i amonijaka.

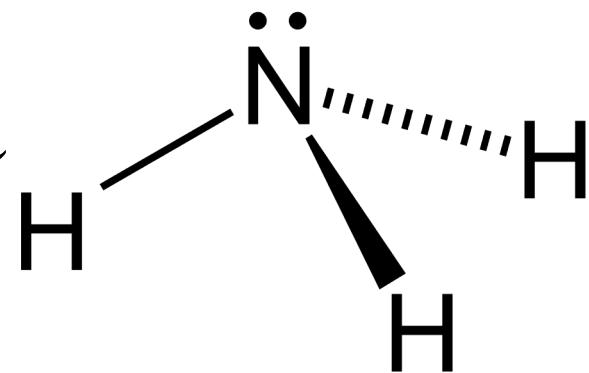
Važnost detekcije amonijaka



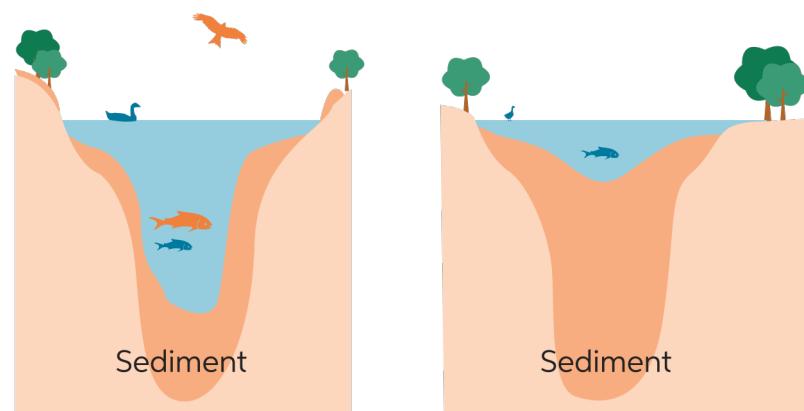
- Amonijak je plin koji se često javlja u atmosferi kao posljedica ljudskih aktivnosti kao što su:
 - poljoprivreda – industrijsko gnojivo radi većeg prinosa usjeva
 - industrija – prehrambena i tekstilna
 - transport – vožnja vozila s motorima s unutarnjim izgaranjem.
- Pri oslobođanju amonijaka u atmosferu, dolazi do njegove reakcije s drugim spojevima u zraku, pri čemu se stvaraju čestice koje drastično utječu na kvalitetu zraka.



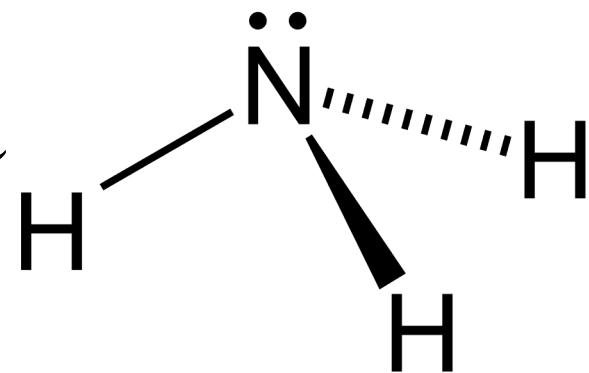
Važnost detekcije amonijaka



- Stvaranje smoga negativno utječe na respiratorno zdravlje ljudi i životinja (iritacija dišnih puteva i bolesti pluća), te može dovesti do eutrofikacije tla i vode, čime raste problem masovnog umiranja riba i cvjetanja mora.
- Američka organizacija za sigurnost i zdravlje na radu (OSHA) postavila je donju granicu izloženosti amonijaku **manju od 50 ppm**.



Važnost detekcije amonijaka



- Ključno je razviti senzore za amonijak koji mogu otkriti njegovo prisustvo pri razini manjoj od 1 ppm-a.
- Dosadašnje metode: napredna plinska kromatografija-masena spektrometrija, selektivna ionska cijev-masena spektrometrija i elektrokemijsko senzoriranje.
- Problem: upotreba ograničena složenom pripremom uzorka i korištenjem skupih uređaja.
- Novi zahtjev: brži i jednostavniji alati za testiranje → senzori čvrstog stanja i optičkih detekcija.

Metal-oksid poluvodički senzori

- Metal-oksid poluvodički (engl. metal oxide semiconductor, MOS) senzori su najistraženija grupa senzora plina zbog svojih brojnih primjena i prednosti.
- Otkrivanje plinova kemijskom reakcijom koja se odvija kada plin dođe u izravan kontakt sa senzorom.
- Princip rada: kada senzor dođe u kontakt s ciljanim plinom, njegova otpornost se smanjuje, npr. s $50\text{ k}\Omega$ na $3,5\text{ k}\Omega$, u prisutnosti 1% metana.
- Detekcija vodika, kisika, para alkohola (u alkotestovima) i štetnih plinova kao što je ugljikov monoksid.

Prednosti:

- Visoka osjetljivost ključna za detekciju otrovnih plinova i drugih štetnih tvari
- Brzi odziv omogućava brzu detekciju i reakciju na potencijalne opasnosti
- Niska potrošnja energije
- Jednostavnost ugradnje u uređaje i sustave koji zahtijevaju nadzor kvalitete zrak

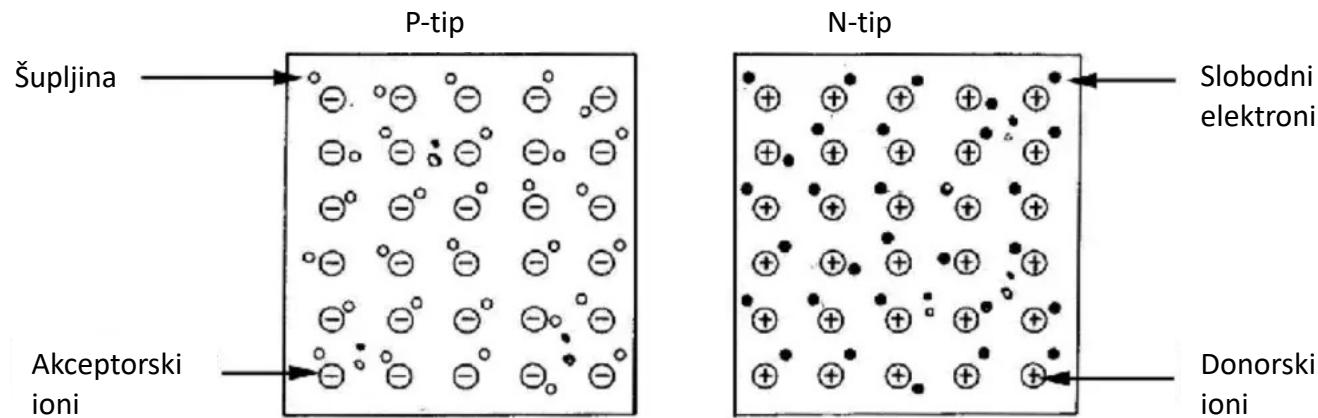
Nedostaci:

- Mogućnost interferencije dovodi do pogrešnih rezultata
- Potreba za kalibracijom, kako bi se osigurala preciznost
- Kratak vijek trajanja nakon izloženosti visokoj koncentraciji plinova
- Visoka radna temperatura uzrokuje kemijske promjene na površini senzora
- Visoki troškovi

Važnost sinteze heterospojeva

- Problem previsoke radne temperature ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$), loše selektivnosti i osjetljivosti mogu se izbjegći kombiniranjem različitih materijala u nanostrukturiranom obliku kako bi se formirali p-n, n-n ili p-p tipovi heterospojeva.
- Riječ je o kompozitnim spojevima koji su građeni iz poluvodiča p-tipa i n-tipa.
- Molibdenov disulfid (MoS_2) (p-tip) i volframov(VI) oksid (WO_3) (n-tip) zasebno djeluje kao vrlo dobri senzori, međutim, kao p- MoS_2 /n- WO_3 kompozit pokazuju značajno poboljšanje u osjetljivosti na amonijak.

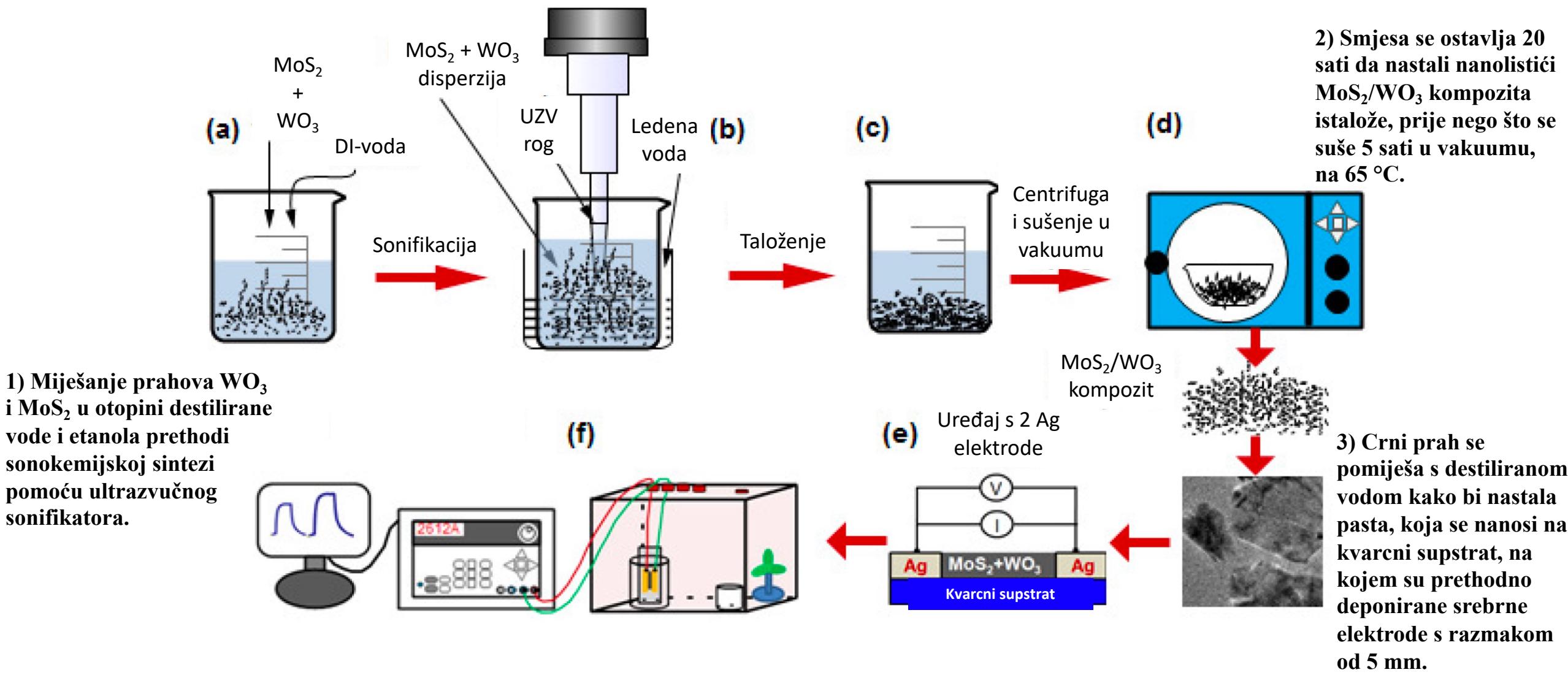
Važnost sinteze heterospojeva



Poluvodič p-tipa nastaje dopiranjem poluvodičkog materijala s nečistoćama koje imaju jedan valentni elektron manje od poluvodičkih atoma. To stvara šupljinu u kristalnoj strukturi, koja se ponaša kao pozitivni nosač naboja. Nastali poluvodič ima višak pozitivnih nosača naboja, ili "p-šupljina".

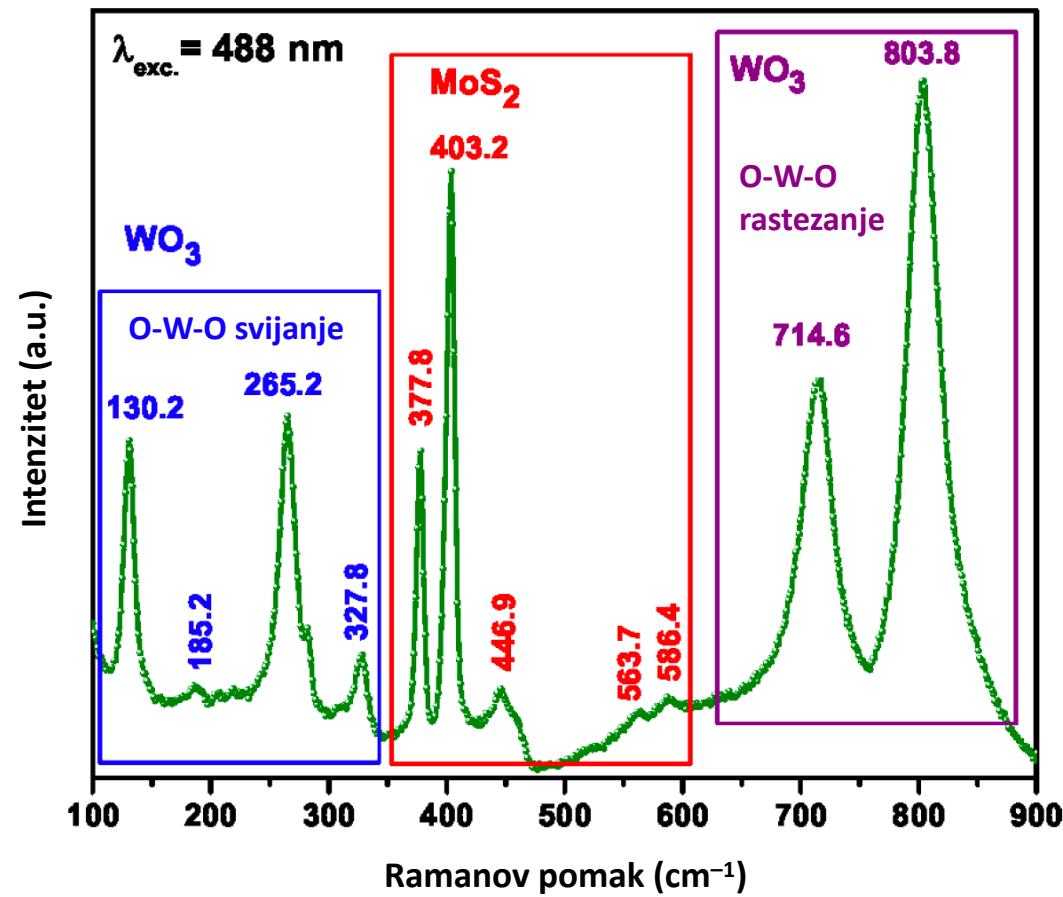
Poluvodič n-tipa nastaje dopiranjem poluvodičkog materijala s nečistoćama koje imaju jedan dodatni valentni elektron u odnosu na poluvodičke atome. Time se stvara višak elektrona, koji se ponašaju kao negativni nosači naboja. Nastali poluvodič ima višak negativnih nosača naboja, ili "n-elektrona".

Sinteza MoS₂/WO₃ kompozita



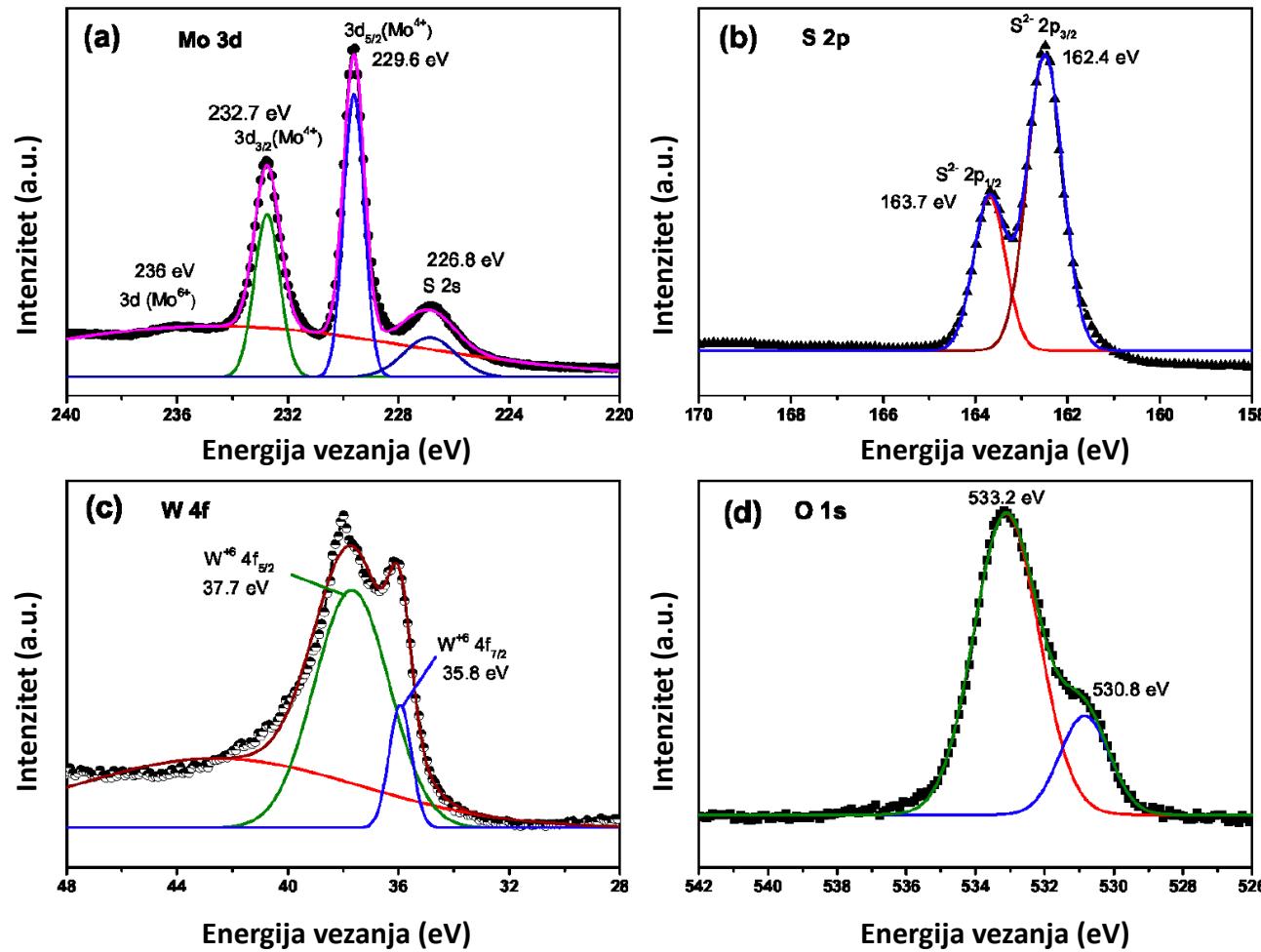
Karakterizacija MoS_2/WO_3 kompozita

- Uspješnost sinteze potvrdila se Ramanovom i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS).
- Vrpce koje pripadaju Mo-S i O-W-O vibracijama rastezanja i svijanja su prisutne u kompozitu.

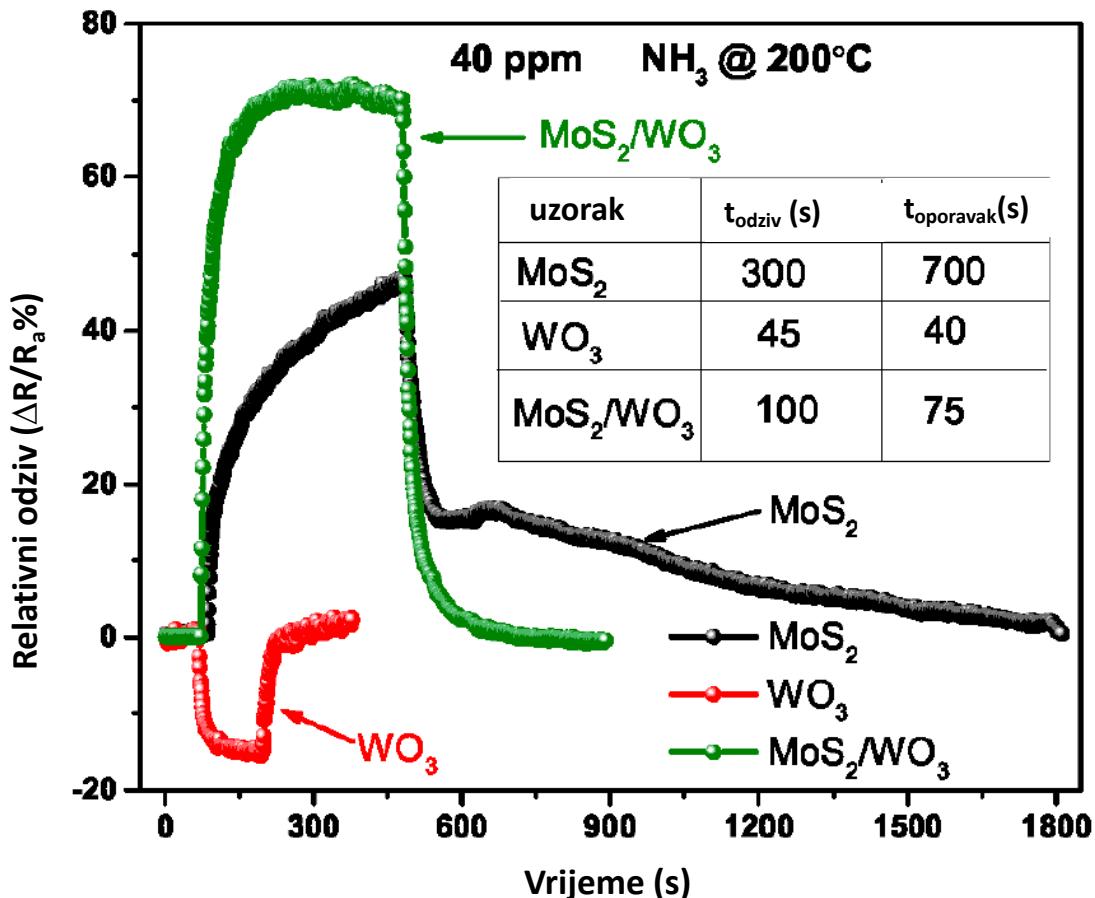


Karakterizacija MoS_2/WO_3 kompozita

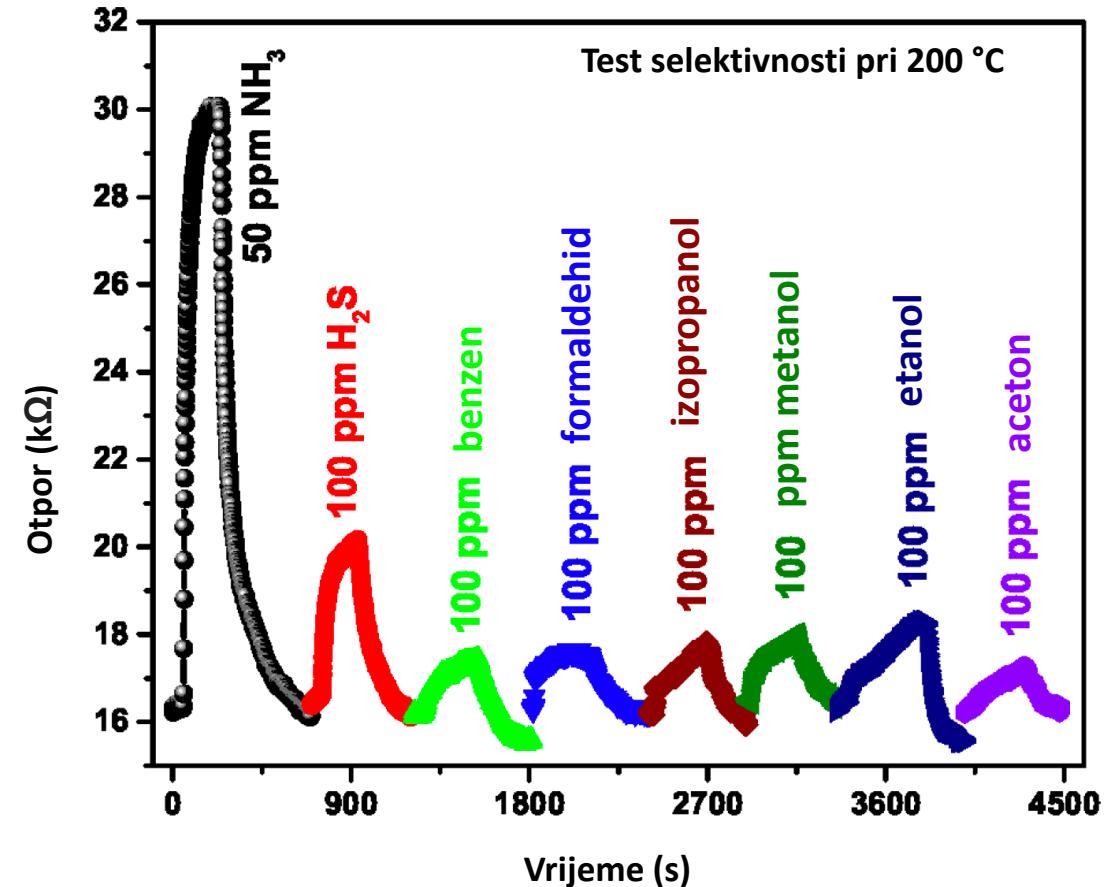
- U usporedbi s XPS spektrima individualnih MoS_2 i WO_3 senzora, spektri ovog kompozita ukazuju na snažnu elektronsku interakciju MoS_2 i WO_3 unutar samog kompozita, čime se dodatno potvrđuje uspješnost sinteze MoS_2/WO_3 kompozita.



Odabir MoS₂/WO₃ kompozita za senzor amonijaka



Najbolji odziv je ostvaren na temperaturi od 200 °C, pri kojoj je sastav MoS₂/WO₃ kompozita u omjeru 1:1 pokazao bolje svojstvo prepoznavanja i osjetljivost na plinove u usporedbi s drugim sastavima, kao što su 1:3 i 3:1



Visoka selektivnost prema amonijaku u usporedbi s drugim plinovima kao što su vodikov sulfid, benzen, formaldehid, izopropanol, metanol, etanol i aceton

Zaključak

- Nanolističi MoS_2/WO_3 pokazali su se kao obećavajući kompozitni materijal za senzore amonijaka.
- Visoka selektivnost, prihvatljiva radna temperature od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ te detekcija amonijaka pri niskim koncentracijama (ispod 50 ppm) samo su neka od svojstava koja ovaj kompozit čine učinkovitim senzorom.
- Dizajn senzora pomoću p- MoS_2 /n- WO_3 heterospoja, u odnosu na dosadašnji dizajn s jednim metalnim oksidom, pokazao se nadmoćnim te ukazao na značajno bolja svojstva koja čine senzore kvalitetnijima, jednostavnijima i osjetljivijima.