



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Izabela Đurasović

Studentica 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **SINTEZA NOVIH MATERIJALA ZA SENZORE AMONIJAKA**

**Kemijски seminar I**

**Poslijediplomski sveučilišni studij Anorganska i strukturna kemija**

Izrađeno prema radu:

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

Zagreb, 2023. godina.

Ovaj seminar izrađen je prema navedenom radu naslova *MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanosheets for Detection of Ammonia<sup>1</sup>*.

## Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	2
2.1. Povijesni pregled uporabe senzora plinova .....	2
2.2. Vrste senzora za detekciju plinova.....	2
2.3. Važnost detekcije amonijaka .....	3
2.4. Metal-oksid-poluvodički senzori za detekciju plinova .....	4
2.5. Važnost sinteze heterospojeva .....	6
2.6. Sinteza i karakterizacija MoS <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> kompozita .....	7
2.7. Odabir MoS <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> kompozita za senzor amonijaka .....	8
§ 3. ZAKLJUČAK .....	10
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XI

## § 1. UVOD

Senzori plinova su uređaji koji detektiraju prisutnost određenih plinova u okolišu i omogućuju njihovo mjerenje i identifikaciju. Oni su ključni uređaji u različitim industrijama, kao što su petrokemija, medicina i zaštita okoliša. Koriste se u različitim primjenama, kao što su nadzor kvalitete zraka, detekcija plinova u industriji, poljoprivredi i nadzor zdravlja na radu. Uz razvoj novih materijala i tehnologija, senzori plinova postaju sve precizniji, pouzdaniji i dostupniji, otvarajući nove mogućnosti za primjenu u različitim područjima.

Jedan od najvažnijih plinova čija detekcija mora postati moguća pri čim nižim koncentracijama jest amonijak. Prije svega, amonijak je prisutan u mnogim industrijskim procesima, poput proizvodnje gnojiva i farmaceutskih proizvoda te prerade hrane, stoga je važno pratiti njegove razine u zraku kako bi se osigurala sigurnost radnika i kvaliteta proizvoda. Detekcija amonijaka ujedno je važna i u medicinskim primjenama, posebno u dijagnostici i praćenju bolesti kao što su ciroza jetre, hepatitis i drugi poremećaji metabolizma amonijaka. U tim slučajevima, precizna detekcija amonijaka u izdahnutom zraku može biti korisna za praćenje progresije bolesti i procjenu učinkovitosti terapije.<sup>2</sup> Ukratko, detekcija amonijaka pri niskim koncentracijama ima širok raspon primjena u različitim sektorima i može biti ključna za osiguranje sigurnosti i zaštite zdravlja ljudi i okoliša.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Povijesni pregled uporabe senzora plinova

Senzorika plinova područje je kojim se znanstvenici bave od otkrića štetnog utjecaja plinova na zdravlje čovjeka. Prošlo je više od dva stoljeća otkako su se kanarinci koristili kao pjevajući detektori metana u rudnicima. Prvi detekcijski sustav bila je jednostavna sigurnosna lampa sa plamenom, izum Sir Humphryja Davyja iz 1815.g., u svrhu otkrivanja zapaljivog plina metana u ugljenokopima.

Izumom dr. Olivera Johnsona - senzor katalitičkog izgaranja započinje doba suvremene detekcija plinova 1926. godine. Zahvaljujući ovom uređaju, pravovremeno otkrivanje zapaljivih smjesa u zraku bilo je moguće, čime su eksplozije u spremnicima za gorivo kompanije Standard Oil minimizirane. Dr. Johnson dvije godine kasnije osniva prvu tvrtku za detekciju plina – Johnson-Williams Instruments, koja je narednih 40 godina bila pionir u proizvodnji sve manjih, a time i prenosivijih, detektora poput detektora kisika i prvog kombiniranog instrumenta koji je mogao otkriti i zapaljive plinove i kisik.<sup>3</sup>

Ugljični monoksid (CO) prije 1980-ih se detektirao kemijski impregniranim papirom, a od osamdesetih i devedesetih godina 20. stoljeća prisutan je u brojnim američkim kućanstvima kao mali uređaj za otkrivanje, nadzor i upozorenje na curenje CO, uz dodatnu opciju za uključivanja ventilatora. Niži troškovi proizvodnje, automatizacija procesa i prije svega poboljšane performanse senzora plinova značili su njihovu raširenu uporabu. Osim što se koriste u autoindustriji u svrhu kontrole emisija motora te u medicinsko-dijagnostičkim i terapijskim sustavima u bolnicama, senzori se mogu naći i u brojnim zgradama i garažama, radi detekcije ugljičnog dioksida i monoksida.<sup>4</sup> Od kraja 20. stoljeća pa nadalje znanstvenici istražuju materijale koji bi se mogli primijeniti za identifikaciju i kvantifikaciju koncentracija više plinova.

### 2.2. Vrste senzora za detekciju plinova

Detektori plinova dolaze u dva osnovna oblika, kao prijenosni uređaji i fiksni detektori plinova. Prijenosni detektori mogu se nositi na ruci ili odjeći, rade na baterije i prenose zvučne i vizualne signale u svrhu izvještavanja o opasnim razinama plinskih para u atmosferi. Fiksni detektori mogu biti industrijski i komercijalni pa se stoga postavljaju u kontrolne sobe tvornica, ali i u

spavaće sobe stambenih zgrada. Detektiraju jednu ili više vrsti plinova, ovisno o specifikacijama samog proizvoda.

Za detekciju plinova koristi se nekoliko tipova senzora, koji se mogu klasificirati prema mehanizmu rada na sljedeće:

1. Elektrokemijski senzori koriste kemijsku reakciju za mjerenje prisutnosti plina u zraku. Ova vrsta senzora obično se koristi za detekciju plinova poput ugljikovog monoksida, dušikovog oksida i ozona.
2. Infracrveni senzori koriste infracrveno zračenje za detekciju prisutnosti određenih plinova. Ova vrsta senzora često se koristi za detekciju plinova poput metana i propana.
3. Termički senzori koriste promjene u temperaturi za detekciju prisutnosti plina. Ova vrsta senzora često se koristi za detekciju plinova poput metana i vodika.
4. Optički senzori koriste svjetlosnu emisiju ili apsorpciju za detekciju prisutnosti određenih plinova. Ova vrsta senzora često se koristi za detekciju plinova poput ugljikovog dioksida i dušikovog oksida.
5. Poluvodički (metal-oksid) senzori koriste promjene u električnoj vodljivosti materijala za detekciju prisutnosti plina. Ova vrsta senzora često se koristi za detekciju plinova poput ugljikovog monoksida, etanola i amonijaka.<sup>4</sup>

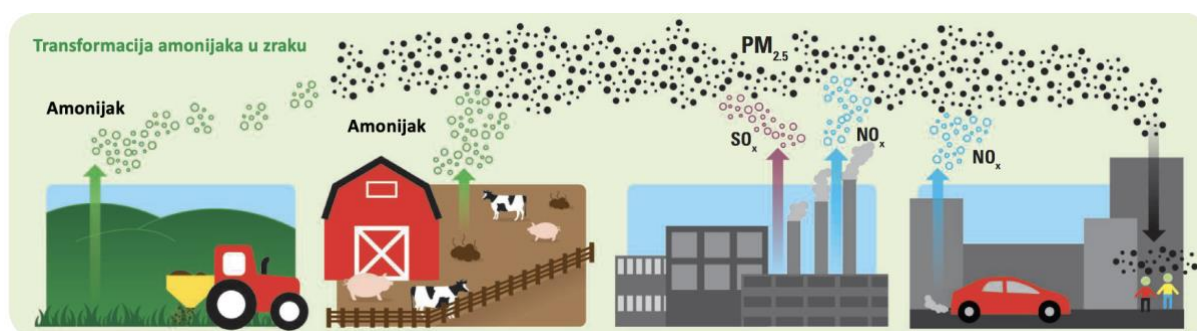
### 2.3. Važnost detekcije amonijaka

Amonijak ( $\text{NH}_3$ ) je plin koji se često javlja u atmosferi kao posljedica ljudskih aktivnosti kao što su poljoprivreda, industrija (prehrambena i tekstilna) te transport. Glavni je sastojak industrijskog gnojiva koje se koristi u poljoprivredi radi poboljšanja kvalitete i prinosa usjeva, ali je i nusproizvod industrijske proizvodnje i vožnje vozila s motorima s unutarnjim izgaranjem. Pri oslobađanju amonijaka u atmosferu, dolazi do njegove reakcije s drugim spojevima u zraku, pri čemu se stvaraju čestice koje drastično utječu na kvalitetu zraka.<sup>1</sup> U nastavku su navedene neke od reakcija amonijaka s:

1. kiselim plinovima, poput sumpornog dioksida ( $\text{SO}_2$ ) i dušikovog dioksida ( $\text{NO}_2$ ), čime nastaju čestice amonijevog sulfata ( $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i amonijevog nitrata ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).
2. organskim spojevima iz zraka, poput kiselih plinova iz antropogenih izvora, stvarajući amonijeve soli organskih kiselina.
3. dušikovim oksidima, čime amonijak tvori čestice fotokemijskog smoga.

Navedene reakcije doprinose formiranju čestica u zraku koje imaju negativan učinak na ljude i okoliš (slika 1). 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.

Zbog posljedica uzrokovanih povišenim koncentracijama amonijaka u zraku, Američka organizacija za sigurnost i zdravlje na radu (OSHA) postavila je donju granicu izloženosti amonijaku manju od 50 ppm. Konačni cilj toga ograničenja je pratiti i kontrolirati razinu amonijaka u atmosferi detektorima amonijaka koji mogu kontinuirano mjeriti razine amonijaka u zraku, a također se mogu koristiti i za praćenje količine amonijaka koja se ispušta iz različitih izvora, kao što su postrojenja za preradu otpada i farme.



Slika 1. Izvori onečišćenja zraka amonijakom.<sup>5</sup>

Radi izbjegavanja ozbiljnih zdravstvenih problema i praćenja prisutnosti amonijaka na različitim radnim područjima, ključno je razviti senzore za amonijak koji mogu otkriti njegovo prisustvo pri razini manjoj od 1 ppm-a. Razne metode poput napredne plinske kromatografije-masene spektrometrije, selektivne ionske cijevi-masene spektrometrije i elektrokemijskog sensoriranja nude precizno otkrivanje  $\text{NH}_3$ , ali njihova upotreba je ograničena složenom pripremom uzoraka i korištenjem skupih uređaja čije je održavanje skupocjeno. Razne primjene zahtijevaju brže i jednostavnije alate za testiranje. Stoga su senzori čvrstog stanja i optičkih detekcija jako traženi, a u ovim su se dvjema područjima dogodila brza razvojna postignuća.<sup>1</sup>

## 2.4. Metal-oksid-poluvodički senzori za detekciju plinova

Metal-oksid-poluvodički (*engl.* metal oxide semiconductor, MOS) senzori su najistraženija grupa senzora plina zbog svojih brojnih primjena i prednosti. Riječ je o vrsti poluvodičkih

senzora koji otkrivaju plinove kemijskom reakcijom koja se odvija kada plin dođe u izravan kontakt sa senzorom. Sam princip rada senzora jest da kada senzor dođe u kontakt s ciljanim plinom, otpornost senzora se smanjuje. Primjerice, promjena otpornosti kositrovog oksida u zraku iznosi oko 50 k $\Omega$ , dok se u prisutnosti 1% metana može smanjiti na oko 3,5 k $\Omega$ . Ovakva promjena otpornosti se koristi za izračunavanje koncentracije plina, čime se može utvrditi je li prisutna štetna količina plina u zraku.

MOS senzori često se koriste za detekciju vodika, kisika, para alkohola (u alkotestovima) i štetnih plinova kao što je ugljikov monoksid. Najčešće korišten materijal u MOS senzorima je kositrov(IV) oksid (SnO<sub>2</sub>), zbog svojih svojstava kao što su visoka osjetljivost, stabilnost, širok spektar detekcije, niska cijena i dostupnost. Osim toga, SnO<sub>2</sub> se lako sintetizira u različitim oblicima kao što su tanki filmovi, nanocijevi i nanočestice, što omogućuje razvoj različitih senzora s različitim svojstvima i primjenama. Može se modificirati dekoriranjem drugih materijala poput platine, paladija i drugih oksida kako bi se poboljšale određene karakteristike senzora.

Prednosti i nedostaci MOS senzora navedeni su u nastavku, prije upoznavanja s novim MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozitnim materijalom za senzore amonijaka.<sup>6</sup>

#### Prednosti:

- Visoka osjetljivost: MOS senzori su vrlo osjetljivi na male količine plinova, što ih čini korisnim za detekciju otrovnih plinova i drugih štetnih tvari u okolišu.
- Brzi odziv: Senzori reagiraju na plinove u stvarnom vremenu, omogućujući brzu detekciju i reakciju na potencijalne opasnosti.
- Niska potrošnja energije: MOS senzori koriste malu količinu energije za rad, što ih čini ekonomičnim u uporabi.
- Jednostavnost ugradnje: Senzori se mogu lako ugraditi u uređaje i sustave koji zahtijevaju nadzor kvalitete zraka.

#### Nedostaci:

- Mogućnost interferencije: MOS senzori mogu biti osjetljivi na druge plinove osim onih koje su dizajnirani detektirati, što može dovesti do pogrešnih rezultata.
- Potreba za kalibracijom: Senzori se moraju redovito kalibrirati kako bi se osigurala njihova preciznost.

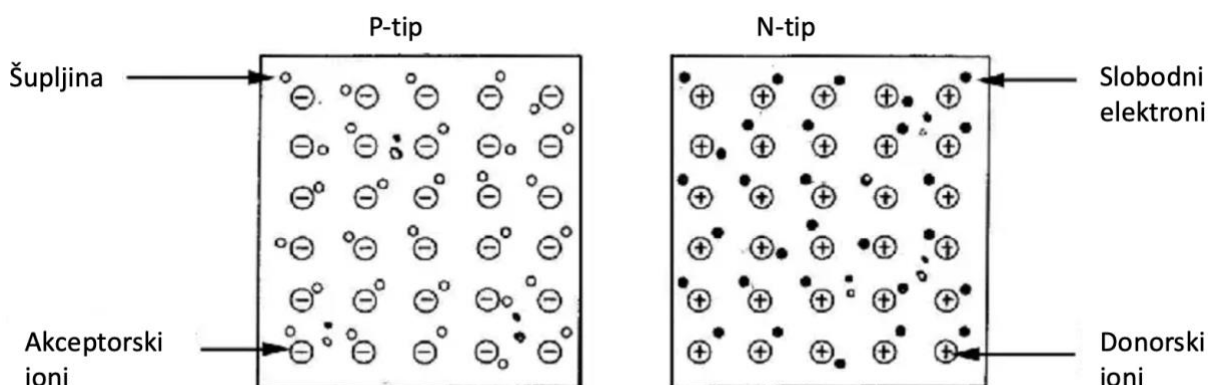


- Kratak vijek trajanja: MOS senzori mogu se brzo iscrpiti nakon izloženosti visokoj koncentraciji plinova.
- Visoka radna temperatura: Kemijske promjene na površini MOS senzora, poput oksidacije, dovode do njihovog gubitka osjetljivosti i selektivnosti.
- Visoki troškovi: MOS senzori su relativno skupi u usporedbi s drugim vrstama senzora.

## 2.5. Važnost sinteze heterospojeva

Unatoč svim prednostima MOS senzora, i dalje postoji problem previsoke radne temperature ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), loše selektivnosti i osjetljivosti. Nedavna istraživanja su pokazala da se značajna poboljšanja u nekim od ovih parametara mogu postići kombiniranjem različitih materijala u nanostrukturiranom obliku kako bi se formirali p-n, n-n ili p-p tipovi heterospojeva.<sup>1</sup> Riječ je o kompozitnim spojevima koji su građeni iz poluvodiča p-tipa i n-tipa (slika 2).

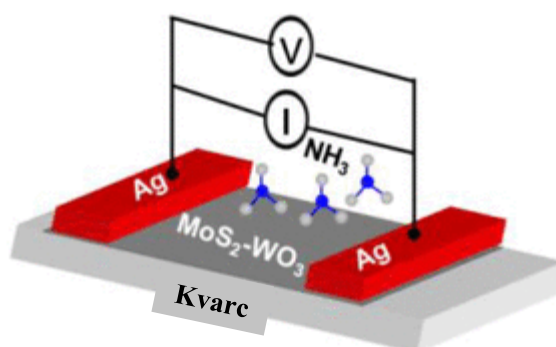
Ukratko, poluvodič p-tipa nastaje dopiranjem poluvodičkog materijala s nečistoćama koje imaju jedan valentni elektron manje od poluvodičkih atoma. To stvara šupljinu u kristalnoj strukturi, koja se ponaša kao pozitivni nosač naboja. Nastali poluvodič ima višak pozitivnih nosača naboja, ili "p-šupljina", i stoga se naziva p-tipom. S druge strane, poluvodič n-tipa nastaje dopiranjem poluvodičkog materijala s nečistoćama koje imaju jedan dodatni valentni elektron u odnosu na poluvodičke atome. Time se stvara višak negativno nabijenih elektrona, koji se ponašaju kao negativni nosači naboja. Nastali poluvodič ima višak negativnih nosača naboja, ili "n-elektrona", i stoga se naziva n-tipom.<sup>6</sup>



MoS<sub>2</sub> (p-tip) i WO<sub>3</sub> (n-tip) zasebno djeluje kao vrlo dobri senzori, međutim, kao p-MoS<sub>2</sub>/n-WO<sub>3</sub> kompozit pokazuju značajno poboljšanje u osjetljivosti na amonijak. Dokaz toga i objašnjenje zašto je ovaj kompozit značajan za budućnost sensorike nalaze se u sljedećim podnaslovima.

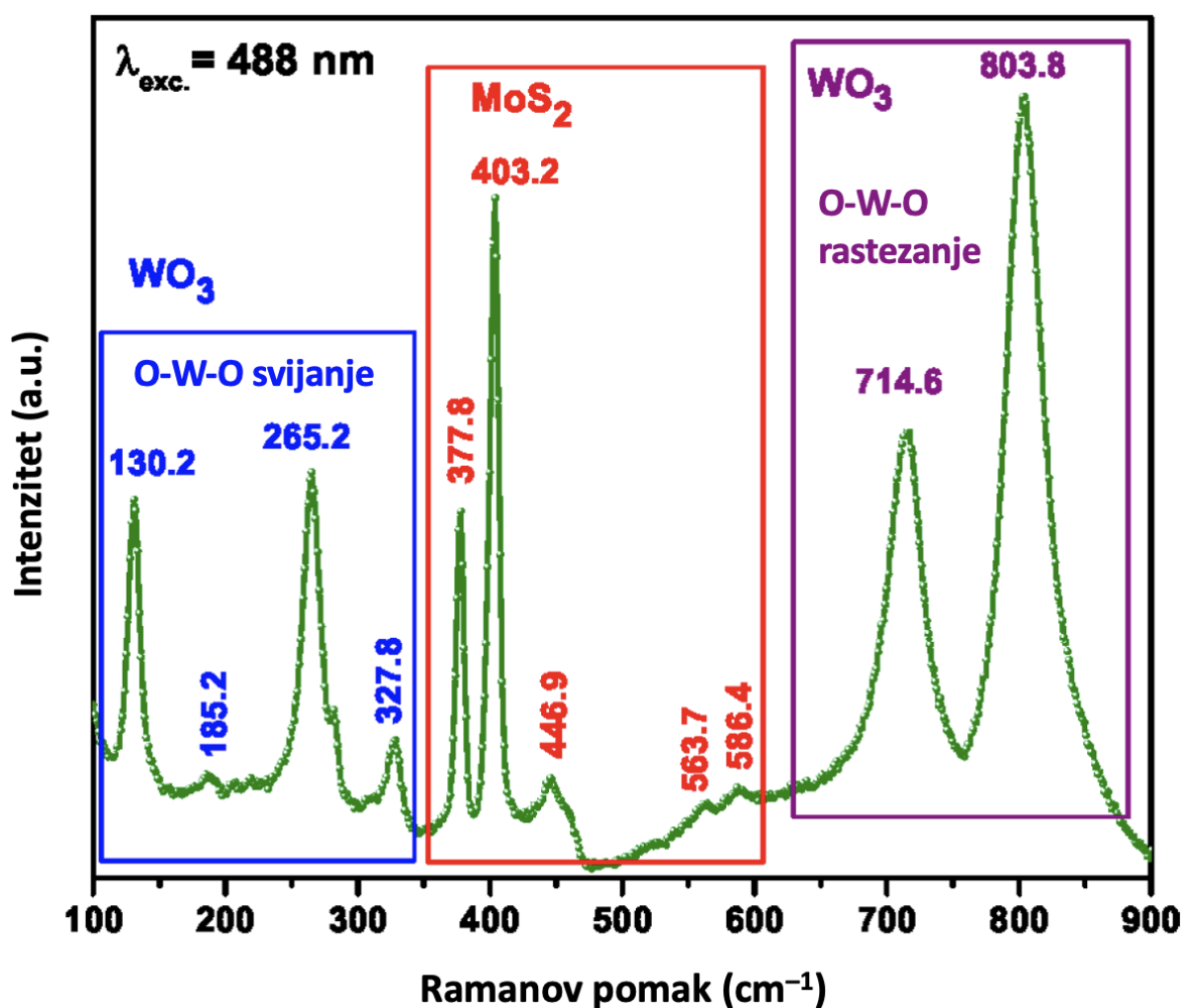
## 2.6. Sinteza i karakterizacija MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita

Miješanje prahova volframovog(VI) oksida (WO<sub>3</sub>) i molibdenovog disulfida (MoS<sub>2</sub>) u otopini destilirane vode i etanola prethodi sonokemijskoj sintezi pomoću ultrazvučnog sonifikatora. Potom se smjesa ostavlja 20 sati da nastali nanolistići MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita istalože, prije nego što se suše 5 sati u vakuumu, na 65 °C.<sup>1</sup> Crni prah se pomiješa s destiliranom vodom kako bi nastala pasta, koja se potom nanosi na kvarcni supstrat, na kojem su prethodno deponirane srebrne elektrode s razmakom od 5 mm. Opisani uređaj prikazan je na slici 3 te se koristi za detekciju amonijaka u zraku.<sup>8</sup>



Slika 3. Prikaz uređaja s dvije srebrne elektrode, gdje su nanolistići MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita nanoseni na kvarcni izolator.

Uspješnost sinteze potvrdila se Ramanovom spektroskopijom, gdje su vrpce koje pripadaju Mo-S i O-W-O vibracijama rastezanja i svijanja prisutne (slika 4). Korištena su i mjerenja rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS), u svrhu dokazivanja prisutnosti svih elemenata u MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozitu. U usporedbi s XPS spektrima individualnih MoS<sub>2</sub> i WO<sub>3</sub> senzora, spektri ovog kompozita ukazuju na snažnu elektronsku interakciju MoS<sub>2</sub> i WO<sub>3</sub> unutar samog kompozita, čime se dodatno potvrđuje uspješnost sinteze MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita.<sup>1</sup>

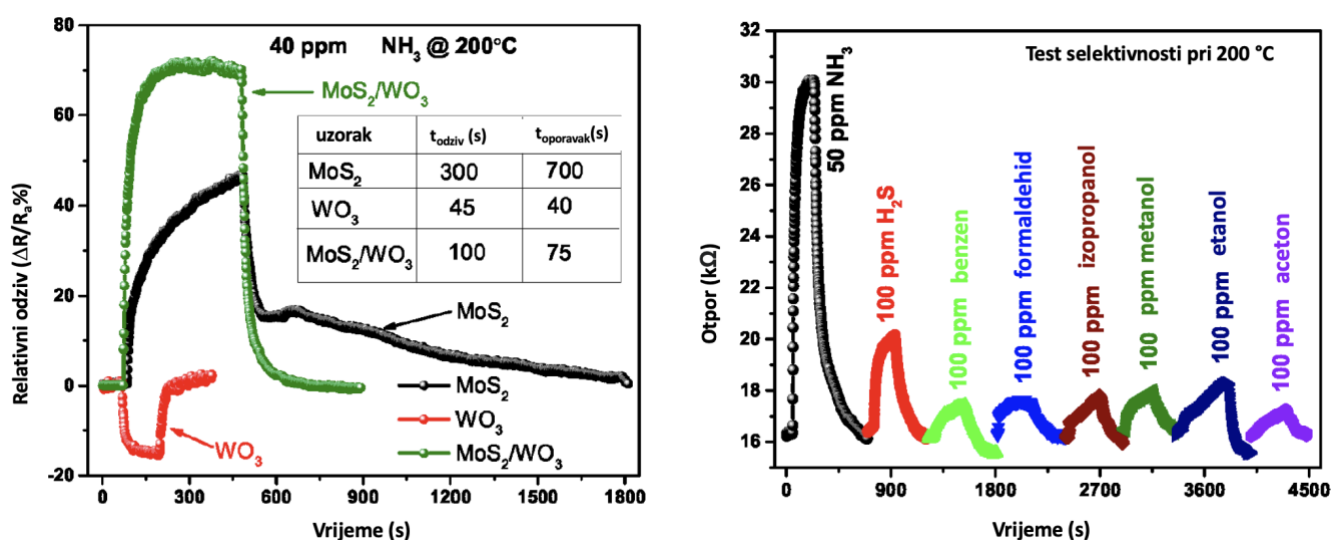
Slika 4. Ramanov spektar MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita.

## 2.7. Odabir MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozita za senzor amonijaka

Radi potvrde da je MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> kompozit odličan senzor za detekciju amonijaka, potrebno je istražiti njegovu osjetljivost, selektivnost, reproducibilnost i stabilnost. Mjerenja su pokazala da se uz porast temperature smanjuje otpor kompozita, što upućuje na to da je kompozit poluvodičke prirode i može se koristiti kao kemijski senzor otpora. Dodatna su mjerenja provedena na temperaturama od 25 °C do 300 °C te je utvrđeno da relativni odziv uređaja raste do 200 °C, a potom opada. Najbolji odziv je ostvaren na temperaturi od 200 °C, pri kojoj je sastav MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 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 (slika 5, lijevo). Kompozitni

materijal pokazuje p-tipsku vodljivost s nadmoćnijim senzorskim karakteristikama u usporedbi s uređajima napravljenim samo od  $\text{MoS}_2$  ili  $\text{WO}_3$ .

Ovaj je senzor dodatno testiran na različite plinove te je pokazao visoku selektivnost prema amonijaku u usporedbi s drugim plinovima kao što su vodikov sulfid, benzen, formaldehid, izopropanol, metanol, etanol i aceton (slika 5, desno). Koncentracije ispod 50 ppm amonijaka mogu se izvrsno detektirati ovim senzorom, dok se veće koncentracije drugih plinova znatno teže detektiraju. Valja još napomenuti da je test reproducibilnosti pri 10 ppm amonijaka otkrio da se stabilnost senzora ne mijenja drastično nakon pet uzastopnih ciklusa odziva i oporavka. Najveća prednost ovog senzora je visoka selektivnost i sposobnost detekcije niskih razina koncentracija amonijaka.<sup>1</sup>



Slika 5. Relativni odgovor senzora izrađenih od  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WO}_3$  i  $\text{MoS}_2/\text{WO}_3$  (1:1) kompozita, pri 200 °C sa 40 ppm  $\text{NH}_3$  unutar mjerne komore, lijevo, i test selektivnosti senzora na bazi  $\text{MoS}_2/\text{WO}_3$  kompozita, pri 200 °C sa 50 ppm  $\text{NH}_3$  unutar mjerne komore, desno.

## § 3. ZAKLJUČAK

Nanolistići  $\text{MoS}_2/\text{WO}_3$  pokazali su se kao obećavajući kompozitni materijal za senzore amonijaka. Visoka selektivnost, prihvatljiva radna temperatura 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 sensorom. Dizajn senzora pomoću p- $\text{MoS}_2$ /n- $\text{WO}_3$  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.

Kao najrasprostranjeniji senzori, MOS senzori učestalo pokazuju veliki potencijal za detekciju različitih plinova, ne samo amonijaka. Osjetljivost, selektivnost te vrijeme odgovora/oporavka MOS senzora mogu se prilagoditi sintezom novih heterospojeva različitih metalnih oksida i optimizacijom parametara senzora. Na taj će se način omogućiti detekcija brojnih štetnih plinova pri sve nižim koncentracijama, a konačni je cilj i razvijanje svijesti o sveprisutnom zagađenju zraka, u nadi da će se ono u budućnosti minimizirati.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. S. Singh, J. Deb, U. Sarkar, S. Sharma, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4** (2021) 2594–2605.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03239>
2. S. N. Behera, M. Sharma, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **11** (2013) 8092–8131.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9>
3. [https://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_detector](https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_detector) (datum pristupa 1. travnja 2023.)
4. G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, Springer, New York, 2013
5. E. Stokstad, *Science* **343** (2014) 6168. <https://doi.org/10.1126/science.343.6168.23>
6. A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B.* **229** (2018) 206–217.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
7. S.M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006
8. S. Singh, S. Sharma, R.C. Singh, *Appl. Surf. Sci.* **532** (2020) 147373.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147373>