

- переработка и нефтехимия. -1990. -№ 39. -С. 12—31.
7. Неймарк А.В. // Журн. физ. химии. -1990. -64, № 10. -С. 2593—2605.
8. Андерсон Дж. // Структура металлических катализаторов. -М.: Мир, 1978.

9. Brilliantov N.V., Andrienko Yu.A., Krapivsky P.L. // Physica A. -1997. -№ 239. -С. 267—275.
10. Голодец Г.И. // Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев.: Наук. думка, 1977.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 01.03.2007

УДК 543.272.2

І.П. Матушко, Н.П. Максимович, А.В. Яцимирський, Н.В. Нікітіна, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ SnO₂ З ДОМІШКАМИ Pd ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЗНАЧЕННЯ H₂

Створено високочутливий до водню легований Sb та Pd адсорбційно-напівпровідниковий сенсор на основі SnO₂ та вивчено його властивості. Для забезпечення селективності визначення водню досліджено роботу сенсора як чутливого елемента детектора хроматографа.

У наш час водень розглядається як перспективне екологічно чисте для довілля паливо, що може бути отримане з різних поновлювальних джерел. Для визначення водню у повітрі створюються різноманітні газоаналітичні прилади на основі високочутливих сенсорів [1]. Існуючі хімічні сенсори на водень [2, 3] мають проблеми при вимірюванні малих концентрацій H₂. Крім того, ускладнено селективне визначення водню у присутності інших газів [4], а також можлива втрата активності сенсора за рахунок забруднення його поверхні сорбованими газами [5]. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори газів мають переваги перед іншими сенсорами (високі чутливість та швидкодія, можливість роботи в широкому діапазоні температур оточуючого середовища, малі маса та габарити), але їх недоліком є відсутність селективності щодо вимірювання певних газів.

Метою даної роботи було створення високочутливого сенсора на водень та дослідження можливості його використання як хроматографічного детектора для забезпечення селективності вимірювання H₂. Сполучення сенсора з хроматографічним розділенням проби газу дозволяє, крім того, уникнути потрапляння на сенсор газів, які мають негативний вплив на властивості його поверхневого шару.

Газочутливі матеріали сенсорів одержували методом співсаджень гідроксидів із підкислених розчинів хлоридів Sn та Sb з наступним їх відмиванням, висушуванням та термічним розкладом при високій температурі. Отриманий газочутливий ма-

теріал сенсорів просочували розчинами PdCl₂ різних концентрацій — (0.05—3.2)·10⁻² М.

Чутливість сенсорів обчислювали за співвідношенням R_0/R_T , де R_0 — опір сенсора у повітрі, а R_T — у повітряно-водневій газовій суміші. Для одержання мікроконцентрацій водню використовували генератор нульового газу (Parker Balston Zero Air Generator). Роботу сенсора як детектора моделювали із залученням хроматографа GC-14 (SHIMADZU).

Принцип роботи сенсора базується на зміні його електричного опору під впливом газу, що аналізується. Сенсори працюють в атмосфері повітря і мають у своєму робочому режимі достатньо високу температуру (300—500 °С) [6], що забезпечує хемосорбцію кисню з повітря на їхній поверхні. У присутності газу-відновника в поверхневому шарі сенсора перебігають реакції відновлення, швидкість яких визначає величину чутливості сенсора [7, 8].

Для збільшення чутливості сенсора до водню у його склад вводили катализатор — паладій. Введення паладію значно зменшує електричний опір (від десятків МОм до десятків КОм) сенсора, виготовленого з матеріалу стандартної "матриці" SnO₂+0.15 % мас. Sb (температура спікання 700 °С) [9]. Малий електричний опір сенсорів перешкоджає їх високій чутливості. В той же час занадто високий опір сенсорів не дозволяє створювати на їх основі відповідні газоаналітичні прилади, тому що сигнал таких сенсорів знаходиться на рівні власних шумів електричної схеми приладу.

З метою створення оптимального (за величиною

© І.П. Матушко, Н.П. Максимович, А.В. Яцимирський, Н.В. Нікітіна, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко, 2007

Т а б л и ц я 1

Вплив температури спікання газочутливого матеріалу ($\text{SnO}_2 + 0.15\% \text{ мас. Sb}$) на величину електричного опору сенсорів у повітрі

Температура спікання, °C	Електричний опір сенсорів у повітрі, кОм				
	Сенсор 1	Сенсор 2	Сенсор 3	Сенсор 4	Сенсор 5
700	1200	2100	1100	2500	2000
900	4500	3700	2100	5200	3100
1050	6000	5000	5100	7100	3500

П р и м і т к а. Потужність, що споживається нагрівачами сенсорів, складає 0.35 Вт.

R_0) високочутливого сенсора з домішками Pd спочатку провели пошук температурних режимів спікання стандартної "матриці", які б збільшували її електричний опір у повітрі. Дані такого дослідження наведено у табл. 1. Сенсори, що виготовлені з матеріалу "матриці", мають достатньо високий опір при всіх температурах спікання, причому простежується тенденція до збільшення опору сенсора при зростанні температури спікання. Для подальших досліджень було обрано спечену при 1050 °C "матрицю", оскільки вона забезпечувала оптимальне значення електричного опору при введенні Pd.

Експериментальні дані щодо впливу концентрації введеного Pd на властивості сенсорів представлені на рис. 1. Як видно з рисунку, залежності чутливості сенсорів (рис. 1, а) та їх R_0 (рис. 1, б) від концентрації розчинів PdCl_2 для просочування мають максимуми для всіх досліджених температур сен-

сорів (температура сенсора (T) лінійно залежить від потужності, що споживається нагрівачем сенсора (P) [6]). Як видно з рис. 1, б, R_0 монотонно зменшується із збільшенням температури сенсорів для всіх досліджених концентрацій введеного Pd. При високих концентраціях Pd (розчини для просочування $>1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M PdCl}_2$) в поверхневому шарі чутливість також монотонно падає при збільшенні температури (R_0/R_T мінімально при $P=0.50$ Вт). При низьких концентраціях нанесеного паладію максимальна чутливість спостерігається не при мінімальній температурі ($P=0.30$ Вт), а при $P=0.35$ Вт. Отримані дані вказують на те, що введення Pd в поверхневий шар сенсора впливає як на кількість хемосорбованого кисню на поверхні сенсора (змінюється R_0 сенсора), так і на каталітичну активність сенсора (спостерігається зміна чутливості до H_2). Збільшення R_0 сенсорів при всіх температурах сенсорів (рис. 1, б) при введенні невеликої кількості Pd, вірогідно, пов'язане з утворенням додаткових активних центрів, де проходить хемосорбція кисню (можливо, на межі між Pd та SnO_2). Це сприяє збільшенню швидкості реакції окиснення H_2 , а значить, і чутливості сенсорів (рис. 1, а). При відносно невеликому заповненні поверхні сенсора паладієм активність сенсорного матеріалу може зростати також за рахунок явища спіловера [10], коли атомарний водень, який утворюється на поверхні Pd, мігрує на поверхню SnO_2 і вступає в реакцію з хемосорбованим киснем.

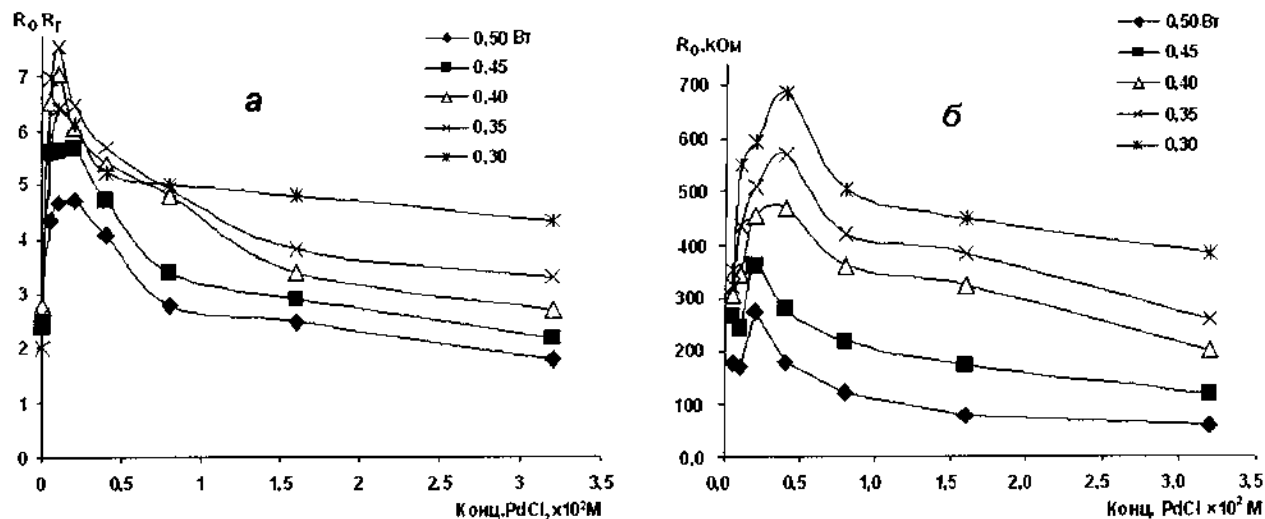


Рис. 1. Залежність чутливості до H_2 (R_0/R_T) сенсорів (а) та опору сенсорів у повітрі (б) від концентрації PdCl_2 у розчинах для просочування при різних робочих температурах сенсорів (потужностях нагрівачів сенсорів, Вт).

Порівняння рис. 1, *a* та *b* показує, що збільшення швидкості реакції за рахунок ефекту спіловера переважає при більш низьких температурах сенсорів ($P=0.3\text{—}0.4$ Вт), оскільки максимум чутливості сенсорів при цих умовах вищий і спостерігається при меншій концентрації розчину паладію для просочування ($0.1\cdot 10^{-2}$ М), ніж це є для максимальної величини R_0 . При великому заповненні поверхні сенсора Pd протяжність меж між частинками нанесеного паладію та SnO_2 зменшується і це приводить до зменшення кількості хемосорбованого на цій межі кисню (і, відповідно, до зниження R_0 сенсорів (рис. 1, *b*)). Швидкість хімічної реакції окиснення водню, яка зосереджується тепер на межі розділу паладій—газ, вірогідно, збільшується, але її перебіг в цьому випадку вже не впливає на процеси переносу електронів, що мають місце у зоні провідності SnO_2 так, як це було при малих концентраціях Pd, коли водень з газової фази мав можливість забирати кисень з поверхневого шару SnO_2 . Отже, чутливість сенсорів до H_2 зменшується (рис. 1, *a*). Відзначимо, що за даними роботи [11] також спостерігався екстремальний вигляд залежності чутливості сенсора від концентрації введеної домішки каталізатора.

Щодо температурних залежностей чутливості сенсора та його R_0 , то можна припустити, що для малих концентрацій нанесеного паладію при зростанні температури сенсора збільшення чутливості сенсора щодо H_2 (рис. 1, *a*) пов'язано з ростом швидкості реакції окиснення H_2 з урахуванням спіловера. Спіловер атомарного гідрогену з Pd на поверхню SnO_2 відбувається шляхом поверхневої міграції атомів Н. При збільшенні температури з поверхневою міграцією починає конкурувати десорбція атомів Н у газову фазу (енергія активації поверхневої міграції менше, ніж енергія активації десорбції), отже, вплив спіловеру стає менш ефективним і, відповідно, газочутливість сенсора при цьому зменшується (рис. 1, *a*). На користь впливу спіловера на газочутливість сенсора свідчить також і відсутність максимумів на температурних залежностях чутливості для сенсорів, що мають відносно великий вміст паладію, який ускладнює поверхневу міграцію Н на поверхню SnO_2 (рис. 1, *a*). Подібне явище спостерігалось і в інших роботах при дослідженні властивостей сенсорів з введеними каталізаторами [12].

Експериментально встановлено, що для всіх досліджених сенсорів R_0 зменшується із збільшенням температури. Це, вірогідно, пов'язано із збільшенням власної провідності сенсорів із зростанням температури, що є природним.

Для використання сенсора як хроматографічного детектора він повинен мати лінійну залежність сигналу від концентрації та стабільні характеристики протягом часу експлуатації. Необхідною умовою для детектора є також висока швидкість сенсора. На рис. 2 показана зміна опору сенсора з оптимальним вмістом Pd при дифузійній подачі на нього повітряно-водневої газової суміші (40 ppm). Видно, що навіть у такому режимі роботи швидкість сенсора становить доли секунди. Насправді, при примусовій подачі газу, яка

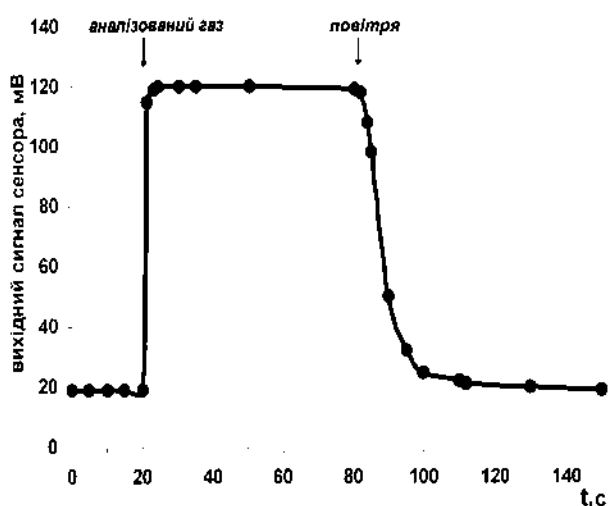


Рис. 2. Динамічні характеристики сенсора з Pd у газочутливому шарі (концентрація розчину PdCl_2 для просочування $0.1\cdot 10^{-2}$ М) у присутності 40 ppm H_2 в режимі 0.35 Вт. Дифузійний режим роботи сенсора.

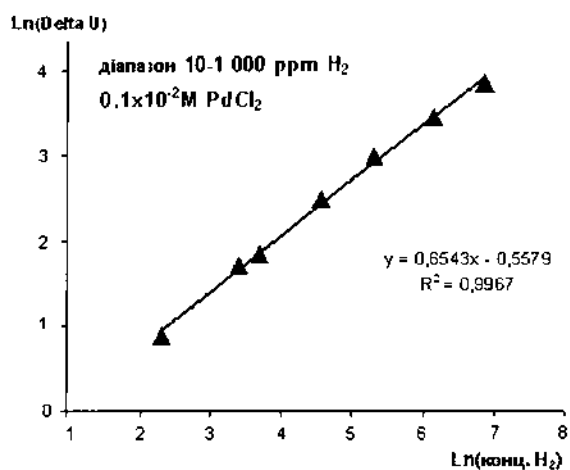


Рис. 3. Залежність сигналу сенсора №132-10 з оптимальним вмістом Pd від концентрації H_2 в логарифмічних координатах (діапазон концентрацій H_2 10—1000 ppm; потужність нагрівача сенсора — 0.35 Вт).

Т а б л и ц я 2

Вплив високих концентрацій H_2 на характеристики сенсора

Концентрація H_2 у повітрі, ppm	U_0	U_r	Час повернення сигналу до U_0 , хв
	мВ		
95	12	178	1.5
40000	11	1599	1.5
95	10	170	1.5
100000	13	2600	1.7
95	17	181	1.5
95	13	177	1.5
100 % об.	12	3320	34
95	34	229	32
95	22.5	172	22.5

П р и м і т к а. U_0 — початковий сигнал сенсора у повітрі; U_r — рівноважний сигнал сенсора в газі, що аналізується.

застосовується у хроматографії, ця величина буде ще меншою.

Суттєвим для роботи детектора є також стійкість його до концентраційних перевантажень за H_2 . Як видно з табл. 2, сигнал сенсора у повітрі і в аналізованому газі практично не змінюється після дії великих концентрацій H_2 . Це вказує на хорошу відтворюваність параметрів сенсора, що є важливим для правильної роботи детектора.

Відомо, що для адсорбційно-напівпровідникових сенсорів спостерігається поступова (з більшою або меншою швидкістю) зміна параметрів з часом роботи [13]. Для збереження заданої точності вимірювань детектор на основі сенсора необхідно калібрувати, але для адсорбційно-напівпровідникового сенсора таке калібрування ускладнене нелінійною залежністю його сигналу від концентрації H_2 .

Між тим, швидкість реакцій окиснення (r) речовини (D) на багатьох катализаторах можна описати емпіричним степеневим рівнянням типу [4]:

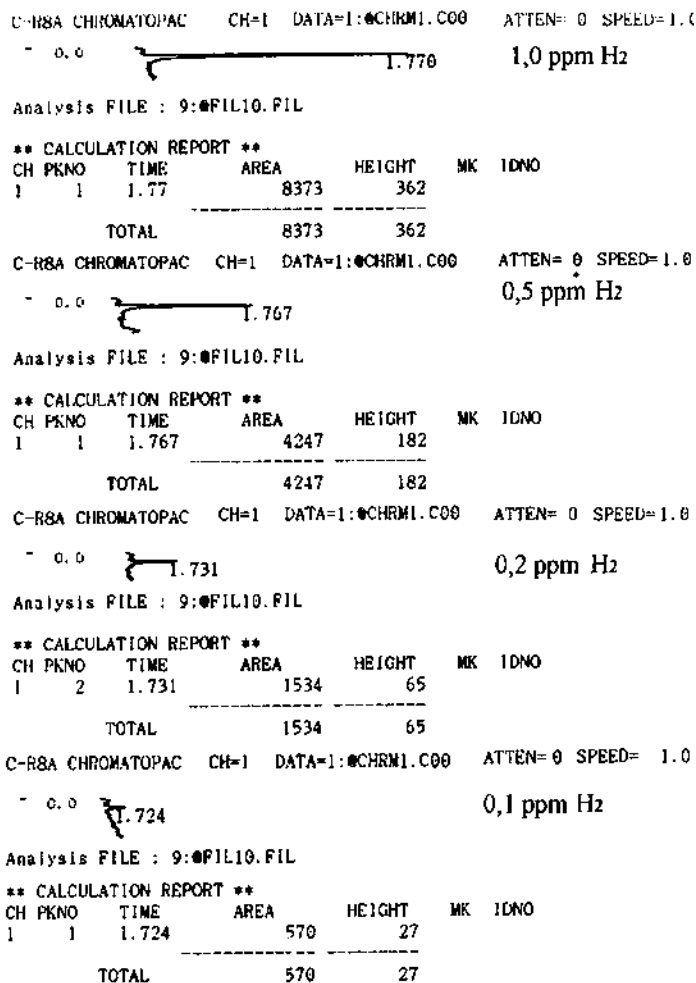
$$r = k(P_D)^m \cdot (P_{O_2})^n,$$

де P_D та P_{O_2} — парціальні тиски реагуючих

Рис. 4. Хроматограми повітряно-водневих сумішей різних концентрацій. Газ-носіть — повітря, одержане за допомогою генератора нульового газу (Parker Balston Zero Air Generator model 75-83).

компонентів, а m та n — порядки реакції за відповідними реагентами. При надлишку O_2 величина n прямує до 0. При такій умові в логарифмічних координатах маємо лінійну залежність між швидкістю реакції та концентрацією газу, що окиснюється. Якщо врахувати, що сенсор працює в надлишку O_2 і його електрична провідність залежить від стаціонарного ступеня заповнення поверхні (θ) киснем, а величина останньої — від швидкості ребігу реакції окиснення [8], то можна припустити, що в логарифмічних координатах залежність провідності від концентрації газу, що аналізується, повинна бути лінійною. Як видно з рис. 3, така залежність, дійсно, лінійна в цих координатах у достатньо широкому діапазоні концентрацій H_2 . Така властивість сенсора є необхідною для його роботи як хроматографічного детектора і значно спрощує його калібрування.

Щодо стабільності створених сенсорів, то довготривалі експериментальні дослідження 32 сен-



сорів показали, що сенсори не втратили своєї чутливості до H_2 на протязі 9 місяців їх неперервної роботи.

З рис. 4 видно, що мінімальна концентрація H_2 , яку можна виміряти детектором на основі створеного сенсора, складає 0.1 ppm. Жоден із сучасних хроматографічних детекторів не в змозі без попереднього концентрування визначати таку малу концентрацію H_2 . Треба відзначити, що вартість аналізу за допомогою адсорбційно-напівпровідникового детектора є набагато меншою, тому що як газ-носії використовується повітря, а не благородні гази.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі SnO_2 , що легований Sb з домішками Pd різних концентрацій, для аналізу H_2 у повітрі. Досліджені властивості сенсора показали можливість його використання в якості хроматографічного детектора для селективного визначення мікроконцентрацій H_2 у повітрі.

SUMMARY. Adsorption semiconductor sensors based on SnO_2 with additions Sb and Pd of different concentration were synthesized and studied. Investigated properties of the sensor were found to be appropriate to use it as a new type of a chromatographic detector to selective determination of micro concentrations of H_2 in air.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.05.2006

1. *Yamazoe N., Sakai G.* // Trans. of Inst. of Elect. Eng. of Japan. -1998. -**18-E**. -P. 60—63.
2. *Liu W.-C. Pan, H.-J., Chen H.-I. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. -2001. -**40**, Pt 1. -P. 6254—6259.
3. *Shukla S., Seal S., Ludwig L., Parish C.* // Sensors and Actuators. -2004. -**B97**. -P. 256—265.
4. *Robert J.Lauf, Carlton Salter, Smith II R.D.* // Proc. of the 2000 DOE Hydrogen Program Rev., NERL/CP-570-28890.
5. *Sekimoto S., Nakagawa H., Okazaki S. et al.* // Sensors and Actuators. -2000. -**B66**. -P. 141—145.
6. *Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V.* // Ibid. -2005. -**B108**. -P. 134—142.
7. *Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T., Ippommatsu M.* // Proc. of the Fourth Int. Meeting on Chem. Sensors. -Tokyo, Japan, 1992. -P. 677—678.
8. *Vorotynsev V., Maksymovych N., Yeremina L. et al.* // Sensors and Actuators. -1996. -**B35-36**. -P. 333—338.
9. *Пат. № 2119695, Російська федерація, С1, 6 H01L 29/12, G01N27/26.* -Опубл. 27.09.1998. -Бюл. № 27.
10. *Krylov O.V., Rozanov V.V.* // Russ. Chem. Rev. -1997. -**66**, № 2. -P. 107—119.
11. *Mana Sriudthsak, Sitthisuntorn Supotina.* // Technical Digest of the 10th Int. Meeting on Chem. Sensors, July 11—14, 2004. -Tsukuba, Japan. -P. 296—297.
12. *Hiroyuki Yamaura, Koji Moriya, Norio Miura, Noboru Yamazoe.* // Sensors and Actuators. -2000. -**B65**. -P. 39, 40
13. *Pitts J.R., Liu P., Lee S.-H. et al.* // Proc. of the 2000 DOE Hydrogen Program Rev., NERL/CP-570-28890. -P. 1—16.