

УДК 543.272.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК ПАЛАДІЮ НА ЧУТЛИВІСТЬ ДО H_2 АДСОРБЦІЙНО- НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Є.В. Сокових, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко*, Г.І. Сколяр

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
вул. Володимирська, 60, Київ, 01601, Україна*

Для створення газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню синтезовано нанорозмірні матеріали на основі діоксиду олова з добавками паладію золь-гель методом з використанням етиленгліколю. Досліджено вплив малих концентрацій паладію на характеристики отриманих сенсорів до 40 ррт H_2 . Показано, що властивості Pd-вмісних сенсорів визначаються каталітичними процесами окиснення H_2 , що відбуваються на їхній поверхні.

ВСТУП

Розробка газових сенсорів токсичних та вибухонебезпечних газів є актуальною задачею по проведенню контролю стану повітря навколишнього середовища. Зокрема, для вимірювання концентрацій водню широкого застосування набувають адсорбційно-напівпровідникові сенсори [1]. Для їх створення використовують SnO_2 , який є напівпровідником n-типу, здатний хемосорбувати кисень та виявляє хімічну інертність при підвищених температурах [2].

Відомо, що використання нанорозмірного SnO_2 як матеріалу для газочутливого шару сенсорів [3, 4] та введення до його складу каталітично-активних домішок [5, 6] може покращити властивості сенсорів [7, 8].

Метою роботи було дослідження впливу добавок паладію різної концентрації на чутливість до водню адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірного діоксиду олова та встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями, каталітичною активністю в реакції окиснення H_2 Pd-вмісних наноматеріалів на основі SnO_2 та характеристиками сенсорів на водень, одержаних на їх основі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез ксерогелю сенсорного матеріалу проводили золь-гель методом при розчиненні $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в етиленгліколі за схемою, наведе-

деною в [9]. Температурні умови розкладу ксерогелю та формування SnO_2 визначали методом дериватографічного аналізу, згідно з яким кристалізація діоксиду олова відбувається від 380 до 600 °С. Для поліпшення відтворюваності властивостей сенсорів, одержаних на основі SnO_2 , проводили оптимізацію вихідних кількостей реагуючих речовин, температурних і часових умов формування гелю та ксерогелю, а також температурних умов отримання діоксиду олова.

Для створення сенсорів порошок отриманого наноматеріалу змішували з колоїдним розчином карбоксиметилцелюлози до утворення сметаноподібної консистенції. Цей матеріал наносили на керамічні плати розміром $1.8 \times 1.8 \times 0.3$ мм між вимірювальними контактами сенсорів. Зі зворотного боку такої плати знаходився платиновий нагрівач, що слугував для зміни температури сенсора. Плати з нанесеним газочутливим шаром висушували в атмосфері повітря при 120 °С.

Введення паладію в газочутливий шар сенсорів проводили методом просочування його розчинами $PdCl_2$ в діапазоні концентрацій від 0.24×10^{-2} до 50×10^{-2} М.

Дослідження характеристик створених сенсорів проводили в електричному стенді, що забезпечував електричне живлення нагрівального та вимірювального ланцюгів сенсора. Перед вимірюванням чутливості, сенсори тренували при потужності нагрівача 0.5 Вт

*контактний автор mirmir@univ.kiev.ua

протягом 7 днів в атмосфері повітря з періодичною подачею на них газової суміші з концентрацією H_2 1000 ppm. За міру чутливості брали відношення ($R_0/R_{газ}$), де R_0 – електричний опір сенсора в повітрі, а $R_{газ}$ – його опір у воднево-повітряній суміші. При вимірюванні параметрів сенсорів досліджували не менше 10 зразків однакового складу.

Каталізатори на основі синтезованого наноматеріалу отримували при таких же умовах формування, як і для газочутливого шару сенсорів. Дослідження активності матеріалів в реакції окиснення водню проводили на установці проточного типу з використанням воднево-повітряної суміші з 40 ppm H_2 . Аналіз компонентів суміші здійснювали хроматографічним методом з використанням детектора за теплопровідністю (Shimadzu GC-14). Каталітичну активність оцінювали за температурою повного перетворення водню (T_{100}).

Морфологію синтезованих матеріалів досліджували за допомогою трансмісійної електронної спектроскопії (ТЕМ) на приладі SELMI ПЭМ-125К з прискорюючою напругою 100 кВ. Фазовий склад матеріалів визначали на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Advance (випромінювання CuK_{α}). Дослідження валентного стану та концентрації елементів в поверхневому шарі синтезованого матеріалу проводили за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі Kratos 800 XPS з $AlK_{\alpha} = 1486.6$ eV випромінюванням.

Вміст паладію визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (прилад ASN1 Carl Zeiss), а питому поверхню зразків – методом теплової десорбції аргону. Метод ДТА-ДТГ реалізовувався на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення умов формування матеріалу газочутливого шару сенсорів методом ДТА досліджувався розклад ксерогелю (рис. 1), одержаного при взаємодії $SnCl_4$ з етиленгліколем, при різних швидкостях нагріву (5–20 °C/хв).

Встановлено, що втрати маси ксерогелю відповідають десорбції адсорбованої води, видаленню етиленгліколю та розкладу ксеро-

гелю, що супроводжується виділенням HCl , CO_2 та H_2O (рис. 1). Екзотермічні ефекти при 490–560 °C відповідають кристалізації SnO_2 .

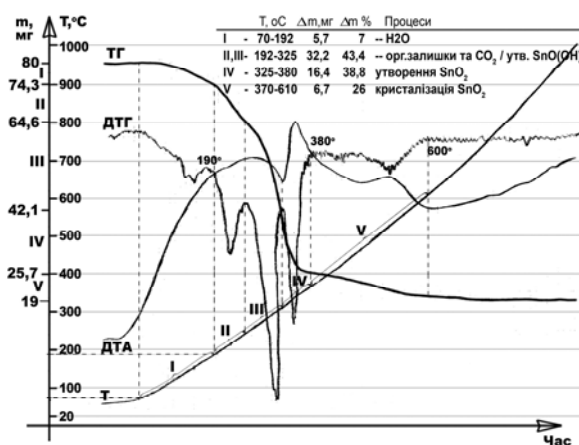


Рис. 1. Дериватограма ксерогелю ($g = 80$ мг), швидкість нагріву 10 °C/хв

При високих швидкостях спостерігається зсув максимумів на кривих ДТГ у високотемпературну область, що може пояснюватись неможливістю миттєвого встановлення рівноваги; при низьких швидкостях нагріву виділення продуктів розкладу ксерогелю значно уповільнюється. За параметрами сенсорів, газочутливий шар яких виготовляли з матеріалів, що отримані в різних умовах розкладу ксерогелю, встановлено, що оптимальна швидкість нагріву при формуванні SnO_2 складає 10 °C/хв (рис. 1).

Для оптимізації температурного режиму отримання сенсорів з паладійвмісних матеріалів вивчали розклад $PdCl_2$ методом ДТА. Встановлено, що термічний розклад $PdCl_2$ здійснюється ступінчасто, з виділенням H_2O , HCl і утворенням оксиду паладію (II). Тому спікання сенсорів проводили в атмосфері повітря в режимі програмованого нагріву з ізотермічними зупинками при 190, 380 та 600 °C.

За даними атомно-абсорбційної спектроскопії вміст паладію в одержаних наноматеріалах збільшується зі збільшенням концентрації розчину хлориду паладію.

ТЕМ дослідження діоксиду олова, одержаного золь-гель методом, та паладійвмісних систем на його основі показало, що розмір частинок змінюється від 5 до 30 нм із середнім розміром 17 нм для SnO_2 та від 10 до 35 нм із середнім розміром 20 нм для Pd/SnO_2 . Величини питомої поверхні синтезо-

ваного SnO₂ і паладійвмісних матеріалів близькі і складають 39 і 32 м²/г відповідно.

Аналіз рентгенограми SnO₂ і Pd/SnO₂ показав наявність фази каситериту [10], при цьому жодних фаз, що відповідають сполукам паладію, в системах Pd/SnO₂ не виявлено.

Методом РФЕС встановлено, що в Pd-вмісних матеріалах паладій перебуває в двох валентних станах: Pd⁰ та Pd²⁺, які мають енергію зв'язку остовних 3d_{5/2} електронів паладію, відповідно, 335.5 і 337.5 еВ.

Дослідження чутливості сенсорів до водню показало, що вона збільшується при додаванні паладію і проходить через максимум для всіх досліджених температур (табл. 1). Максимальна

чутливість досягається для сенсора з 0.016 мас. % Pd при 0.35 Вт.

Електричний опір на повітрі Pd-вмісних сенсорів при додаванні невеликих кількостей паладію до газочутливого шару сенсорів значно зменшується, а при подальшому збільшенні його вмісту – збільшується при всіх потужностях нагрівача сенсора (табл. 2).

Дослідження каталітичної активності нанесених систем в реакції окиснення водню показало, що із збільшенням концентрації паладію в системах Pd/SnO₂ каталітична активність зразків підвищується (рис. 2). Максимальна різниця температур повного перетворення H₂ для систем SnO₂ і Pd/SnO₂ складає 280 °С.

Таблиця 1. Залежність чутливості сенсорів до 40 ppm H₂ від концентрації паладію в SnO₂ при різних потужностях нагрівача сенсора

Потужність нагрівача сенсора, Вт	Чутливість R ₀ /R _{газ} до H ₂ сенсорів з різним вмістом паладію в Pd/SnO ₂ , мас. %								
	–	0.004	0.016	0.040	0.166	0.193	0.239	0.274	
0.20		3.1	4.8	4.5	3.6	3.4	2.9	2.9	
0.25	2.0	4.0	6.3	6.3	4.5	4.3	3.5	3.1	
0.30	2.2	4.5	6.1	5.5	3.8	3.5	3.1	2.0	
0.35	2.3	4.8	6.7	4.8	3.0	2.7	2.5	2.0	
0.40	2.6	4.8	5.9	4.4	2.5	2.2	2.1	1.8	
0.45	2.7	4.9	5.3	3.8	2.4	1.9	2.0	1.6	
0.50	2.8	5.1	4.8	3.2	1.8	1.6	1.6	1.4	

Таблиця 2. Залежність R₀ сенсорів (кОм) від концентрації паладію в Pd/SnO₂ при різних потужностях нагрівача сенсора

Потужність нагрівача сенсора, Вт	Електричний опір в повітрі R ₀ , (кОм) сенсорів з різним вмістом паладію в Pd/SnO ₂ , мас. %								
	–	0.004	0.016	0.040	0.166	0.193	0.239	0.274	
0.20		29	44	72	86	75	59	58	
0.25	302	42	81	228	230	215	191	160	
0.30	247	58	121	389	474	442	384	281	
0.35	211	71	161	410	452	407	375	262	
0.40	212	75	177	387	414	373	365	254	
0.45	200	74	173	338	369	335	318	226	
0.50	203	76	158	281	262	267	242	150	

Отримані дані щодо зміни величин чутливості до H₂, R₀ сенсорів та каталітичної активності Pd/SnO₂ матеріалів із зміною вмісту паладію в них можна пояснити тим, що для активності нанесених каталізаторів і чутливості відповідних сенсорів однаково важливим є утворення на їх поверхні спільної межі між активним компонентом і носієм, на якій, зокрема, здійснюється хемосорбція

кисню. При додаванні паладію зміна величини R₀ сенсора визначається кількістю кисню, хемосорбованого на межі поділу Pd і SnO₂, а чутливість визначається зміною кількості цього кисню за рахунок каталітичної реакції окиснення H₂, з одного боку, і активністю самого паладію – з іншого боку. Окиснення H₂ на поверхні сенсора може відбуватись як за механізмом Ілі-Ріділа,

коли з хемосорбованим на поверхні киснем реагує водень з газової фази, так і за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда [11], коли окиснення водню перебігає з адсорбованих станів водню і кисню.

Зміну величини R_0 , що спостерігається для сенсорів з незначними концентраціями введеного паладію (табл. 2), можна пояснити утворенням при високотемпературному прожарюванні сенсора металічного паладію, який збільшує провідність сенсорів. При подальшому збільшенні концентрації паладію, подовжується межа між зернами паладію і SnO_2 , на якій відбувається хемосорбція кисню, що збільшує величину R_0 (табл. 2), швидкість каталітичної реакції окиснення водню (рис. 2) та за рахунок цього чутливість сенсорів (табл. 1).

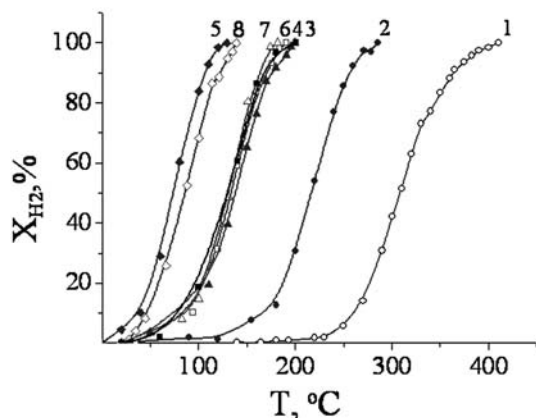


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення H_2 від температури сенсорного матеріалу Pd/SnO_2 з різним вмістом Pd (мас. %):
 1 – без паладію; 2 – 0.004;
 3 – 0.016; 4 – 0.04;
 5 – 0.166; 6 – 0.193;
 7 – 0.239; 8 – 0.274

В області концентрацій паладію понад 0.016 мас. % Pd в газочутливому шарі сенсорів має збільшуватись величина R_0 сенсорів (табл. 2) та каталітична активність окиснення водню, що й спостерігається в експерименті (рис. 2). При цьому зменшується чутливість сенсорів до H_2 (табл. 1). Це, імовірно, свідчить про те, що на поверхні сенсора реакція окиснення водню зосереджується на паладії, перешкоджаючи водню досягнути поверхні газочутливого шару сенсора.

Аналогічний характер зміни сенсорної чутливості та каталітичної активності спостерігається і при подальшому збільшенні

концентрації паладію. Разом з тим, уповільнення зменшення цих характеристик може свідчити про утворення паладійвмісних кластерів в газочутливому шарі сенсора, що призводить до зменшення кількості хемосорбованого кисню на спільній межі паладію і діоксиду олова. В цих умовах величина R_0 сенсора визначається кількістю хемосорбованого кисню на поверхні лише діоксиду олова, що і підтверджується сталими величинами електричного опору сенсора в повітрі.

Щодо впливу найбільших концентрацій паладію, то зменшення чутливості, електричного опору та незмінність каталітичної активності ймовірно обумовлені агрегацією паладійвмісних кластерів, які практично вкривають поверхню напівпровідника, що робить сенсор практично нечутливим до водню.

З даних табл. 1 видно, що сенсор з 0.016 мас. % Pd здатний з достатньою чутливістю вимірювати 40 ppm H_2 при порівняно низькій потужності нагрівача сенсора (0.2 Вт). Це відкриває перспективи застосування Pd -вмісних сенсорів на основі нанорозмірного SnO_2 в малогабаритних газоаналітичних приладах для виявлення мікрокількостей водню в повітрі.

ВИСНОВКИ

Показано перспективність використання золь-гель методу для одержання нанорозмірних ($d = 5-30$ нм) матеріалів на основі SnO_2 та знайдено оптимальні умови їх одержання. Встановлено, що добавки паладію до нанорозмірного діоксиду олова підвищують чутливість сенсорів до H_2 . Виявлено екстремальний характер залежності чутливості сенсорів до водню від вмісту добавок паладію при різних робочих температурах сенсорів. Запропоновано можливий механізм дії Pd -вмісних сенсорів на основі нанорозмірного SnO_2 , який враховує вплив каталітично-активного паладію на газочутливі властивості сенсорів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Bourgeois W., Romain A.-C., Nicolas J. et al.* The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations // *J. Environ. Monitoring*. – 2003. – N 5. – P. 852–860.
2. *Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W.* Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report //

- Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – V. 365, N 4. – P. 287–304.
3. *Fonstad G., Samson S.* Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44. – P. 4618–4622.
4. *Batzill M., Diebold U.* The surface and materials science of tin oxide // Progress Surf. Sci. – 2005. – V. 79. – P. 47–154.
5. *Ray S., Gupta S., Singh G.* Electrical and optical properties of sol-gel prepared Pd-doped SnO₂ thin films: effect of multiple layers and its use as room temperature methane gas sensor // J. Ovonic Research. – 2010. – V. 6, N 1. – P. 23–34.
6. *Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. и др.* Влияние добавок Pt и Pd на чувствительность полупроводниковых сенсоров к водороду и их каталитическую активность в реакции окисления водорода // Теорет. эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 302–306.
7. *Yamazoe N., Miura N.* Some basic aspects of semiconductor gas sensors // Chem. Sens. Technol. – 1992. – V. 4. – P. 20–41.
8. *Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T.* Effects of additives on semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators. – 1993. – V. 4. – P. 283–289.
9. *Бувайло А.И., Олексенко Л.П., Максимович Н.П. и др.* Влияние размера частиц SnO₂ на чувствительность к водороду адсорбционно-полупроводниковых сенсоров с активным покрытием Co_xO_y/SnO₂ // Теорет. эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 148–152.
10. ASTM Diffraction data cards of X-ray diffraction data. American Society for testing and materials. Philadelphia. – 1946–1996.
11. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.

Поступила 25.05.2012, принята 25.06.2012

**Исследование влияния добавок палладия
на чувствительность к H₂ адсорбционно-полупроводниковых сенсоров
на основе наноматериалов, полученных золь-гель методом**

Є.В. Соковых, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, Г.И. Сколяр

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
ул. Владимирская, 60, Киев, 01601, Украина, mirmip@univ.kiev.ua*

Для создания газочувствительного слоя адсорбционно-полупроводниковых сенсоров водорода синтезированы наноразмерные материалы на основе диоксида олова с добавками палладия золь-гель методом с использованием этиленгликоля. Исследовано влияние малых концентраций палладия на характеристики полученных сенсоров к 40 ppm H₂. Показано, что свойства Pd-содержащих сенсоров определяются каталитическими процессами окисления H₂, протекающими на их поверхности.

**Study on influence of palladium additives on sensitivity to H₂
of adsorption-semiconductor sensors based
on nanomaterials obtained by sol-gel method**

E.V. Sokovyh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko, G.I. Skolyar

*Taras Shevchenko National University in Kyiv, Chemical Department
60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, mirmip@univ.kiev.ua*

Nanosized materials based on tin dioxide with palladium additives obtained by sol-gel method using ethylene glycol have been synthesized for producing a gas sensitive layer of adsorption-semiconductor sensors toward hydrogen. The influence of low concentrations of palladium on the sensor characteristics to 40 ppm H₂ has been studied. It has been shown that the properties of Pd-containing sensors are defined by catalytic processes of H₂ oxidation running on the sensor surfaces.