

УДК 543.272.2

А. Бувайло, асп., Н. Максимович, канд. хім. наук,
Л. Олексенко, канд. хім. наук, Г. Сколяр, інж.

РОЗРОБКА ГАЗОЧУТЛИВОГО ШАРУ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВІ МАТЕРІАЛУ, ОТРИМАНОГО ЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЕТАНДІОЛУ-1,2

Золь-гель технологію застосовано для створення газочутливого шару напівпровідникового сенсору на основі оксиду олова (IV), легованого добавками оксиду стибію(III) в кількості 0,15 мол. % із використанням етандіолу-1,2 в якості розчинника та заміщуючого реагенту. Вивчено залежність величини сигналу сенсору на основі створеного матеріалу від концентрації H_2 в повітрі. Показано, що чутливість такого сенсору по відношенню до 40 ppm H_2 у повітрі більша, ніж для сенсору, створеного на основі традиційного матеріалу, отриманого методом співосадження гідроксидів олова та стибію з водного середовища.

A Sol-Gel technology approach was used for creation of a sensitive layer of a semiconductor gas sensor on the base of SnO_2 doped with Sb_2O_5 additives (0,15 mol %). Ethandiole-1,2 was utilized in the capacity of a solvent and substituting reagent. On the base of the obtained material a sensor was fabricated and dependence of its signal on the H_2 concentration in air was studied. Higher sensitivity of the sensor towards 40 ppm of H_2 in air was observed comparing to a sensor made on the base of material obtained via traditional co-sedimentation-from-water method.

Вступ. Як відомо, адсорбційно-напівпровідникові сенсори (АНС) здобули широкого використання для детектування ряду токсичних та горючих газів, зокрема H_2 , CO, CH_4 тощо [3]. Як матеріал газочутливого шару АНС найчастіше використовується діоксид олова SnO_2 [4; 8; 2]. Одним з традиційних методів отримання оксиду олова(IV) є осадження гідроксиду олова(IV) аміаком у водному середовищі з подальшим відфільтровуванням, промиванням від іонів Cl^- , просушуванням осаду та прожарюванням його при високих температурах [1]. Метод має суттєвий недолік: відмивання осаду, яке необхідне для запобігання потрапляння іонів Cl^- до складу сенсорного матеріалу, а також уникнення їх негативного впливу на процес geleутворення, потребує достатньо великого часу (8-10 днів). За цей час відбувається поступова зміна властивостей осаду, контактуючого з маточним розчином. До них відносяться, в першу чергу, оствальдівське визрівання та агломерація частинок, які призводять до збільшення їх розмірів та погіршення чутливості відповідних сенсорних матеріалів [6]. До недоліків методу слід віднести також необхідність довготривалого (до 10 годин) перемелювання порошку отриманого матеріалу до 40 мкм розміру його частинок з метою підвищення спікаємості чутливого шару сенсора.

Метою даної роботи є створення чутливого шару напівпровідникового газового сенсору на основі діоксиду олова з добавками оксиду стибію (III) за золь-гель технологією із застосуванням етандіолу-1,2 в якості розчинника та заміщуючого реагенту, а також порівняння чутливості отриманого сенсорного матеріалу з характеристикою такого шару, що був отриманий на основі класичної технології співосадження.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідними речовинами для синтезу зразків були пентагідрат тетрахлориду олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, трихлорид стибію $SbCl_3$ та етандіол-1,2 марки (ч.д.а). В даній роботі для отримання сенсорного матеріалу застосовано золь-гель метод із використанням етандіолу-1,2 як розчинника та заміщуючого реагенту [7]. До 150 мл етандіолу-1,2 додавали 17,491 г (0,05 моль) пентагідрату тетрахлориду олова(IV) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та 0,017 г ($7,5 \cdot 10^{-5}$ моль) трихлориду стибію(III) $SbCl_3$, витримували суміш при 80°C та постійною перемішуванні до повного розчинення солей. Далі отриманий розчин перенесли в керамічну чашку і витримували його при 120°C на піщаній бані до випаровування приблизно 80 % розчинника (за об'ємом). При цьому отримували темно-бурий в'язкий гель, який витримували 30 хвилин на повітрі при кімнатній температурі. Матеріал сушили при 140°C в сушильній шафі протягом двох діб. Отриманий ксерогель, у вигляді коричневої крихкої маси,

прожарювали при контрольованому температурному режимі від 25 до 600°C в високотемпературній печі "GERO" (Німеччина) за заданою програмою при обмеженому доступі повітря. При цьому отримали світло-жовтий легкий матеріал, який далі використовували для формування шарів сенсорові відповідно до технології, описаній в [1]. Чутливість сенсорові досліджували на спеціальному електричному стенді з використанням атестованих газових сумішей водень-повітря в концентраційному діапазоні від 40 до 943 ppm (мільйонних часток). Значення чутливості (γ) обраховували за відношенням:

$$\gamma = \frac{R_0}{R_z},$$

де R_0 – значення електричного опору сенсорного матеріалу на повітрі, R_z – у присутності водню (40 ppm у повітрі), відповідно.

Результати та їх обговорення. Застосований в роботі метод отримання оксидного матеріалу дозволяє позбавитись ряду недоліків, що притаманні класичній схемі співосадження. Зокрема, в ході нагрівання, етандіол-1,2 хімічно реагує з відповідними хлоридами олова та стибію, заміщуючи Cl^- , про що свідчить виділення хлороводню в ході розчинення. При цьому утворюються полімерні ланцюжки на зразок $-Sn-O-CH_2-CH_2-O-Sn-$ та $-Sn-O-CH_2-CH_2-O-Sb-$, які далі утворюють тривимірні сітки гелю, що було показано на прикладі нелегованого діоксиду олова [9]. За рахунок цього ковалентного структурування гель набуває значної стабільності та не коагулює під впливом іонів Cl^- (на відміну від класичних гелів на основі SnO_2). Це дає можливість уникати довготривалу стадію відмивання гелю від іонів Cl^- . До того ж, наявність у складі етандіолу-1,2 біметиленових лінкерів, за рахунок яких атоми олова утримуються на певних фіксованих відстанях один від іншого, запобігає процесам агломерації частинок оксидів. Окрім того, застосований метод значно скорочує час приготування матеріалу, адже виключається процес багатоденного промивання осаду від іонів Cl^- та довготривалого перетирання отриманого порошку матеріалу, оскільки в процесі синтезу він одразу утворюється дрібнодисперсним.

Залежність величини сигналу сенсору, створеного на основі нового матеріалу, по відношенню до різних концентрацій водню представлено на рис.1. Як видно, сенсор дозволяє вимірювати H_2 в достатньо широкому діапазоні концентрацій (від 40 до 953 ppm) і відсутність "насичення" сигналу із зміною концентрації H_2 дозволяє прогнозувати вимірювання ще більших його концентрацій.

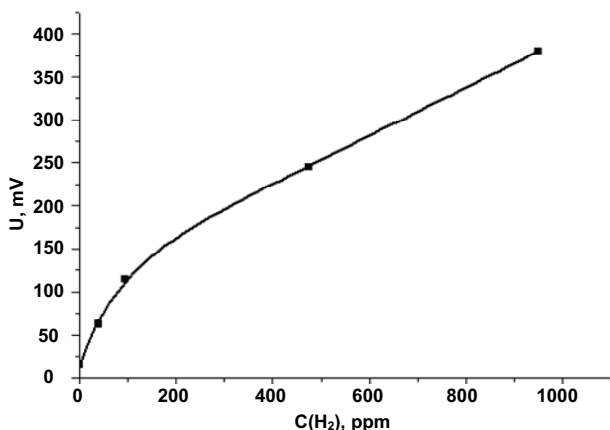


Рис. 1. Залежність величини сигналу сенсора (мВ) від концентрації Н₂ (ррт). Потужність нагрівача сенсора 0,22 Вт

Чутливість нового сенсору до мікроконцентрації водню (40 ррт) є більшою ніж для сенсору, отриманого за традиційною методикою співосадження із застосуванням аміаку в водному середовищі (табл. 1). Оскільки хімічний склад сенсорів, які порівнюються, є однаковим, то на підвищення чутливості впливає зміна морфології матеріалу, отриманого за новою методикою. Вірогідно, при застосуванні золь-гель методу, утворюються менші за розміром зерна матеріалу чутливого шару сенсора, що призводить до збільшення його активної поверхні, а значить до збільшення чутливості сенсора, що і спостерігається в експерименті [5].

Висновки. Метод золь-гель технології з використанням структуроформуючого реагенту – етандіолу-1,2 є пер-

УДК 541.128.13

спективним шляхом створення чутливого шару напівпровідникових сенсорів газів. У зрівнянні з традиційним, він дозволяє уникнути негативного впливу іонів хлору на властивості сенсорного матеріалу, збільшити чутливість сенсорів за рахунок зменшення розміру зерен матеріалу та значно скоротити час його виготовлення.

Таблиця 1. Порівняння сенсорів на основі матеріалів, отриманих різними методами

Методи отримання матеріалів	R0, кОм	Rг, кОм	γ
Золь-гель метод	24900	6310	3.95
Метод співосадження	1175	634	1.85

1. Максимович, Н. П., Каскевич, О. К., Нікітіна, Н. В. та ін. Наніпровідниковий матеріал для адсорбційних сенсорів низькомолекулярних органічних сполук і спосіб його виготовлення // Патент 34593А України. Оп. 15 бер. 2003 року, Бюл. №2. 2. Bond, G., Fuller, M., Molloy, L. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by palladium on tin(IV) oxide: an example of spillover catalysis // Proc. 6th Intern. Congr. Catalysis. London. – 1976. – P. 356-364. 3. Prudenziati, M. Present and future of thick film sensors // Handbook of Sensors and Actuators. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 4. Samson, S., Fonstad, C.G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J.Appl.Phys. – 1973. – Vol.44. – P. 4618-4623. 5. Saraladevi, G., Masthan, S.K., Shakuntalav, M., Rao, J. Correlation between structural properties and gas sensing characteristics of SnO₂ based gas sensors // J. Mater. Sci: Materials in Electronics. – 1999. – Vol.10. – P. 545-549. 6. Tamaki, C. Xu, J., Miura, N., Yamazoe, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements // Sensors and Actuators. – 1991. – Vol.3. – P. 147-155. 7. Yamamoto, O., Sasamoto, T. Inagaki, M. Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution // J. Mater. Res. – 1992. – Vol.7. – P. 2488-2492. 8. Yamazoe, N., Kurokawa, Y., Seiyama, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors // Sensors and Actuators. – 1983. – Vol.4. – P. 283-289. 9. Zhang, G., Liu, M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol // J. Mater. Sci. – 1999. – Vol.34. – P. 3213-3219.

Надійшла до редколегії 12.02.08

Л. Олексенко, канд. хім. наук,
Юе Чень, асп., И. Кузьмич, канд. хім. наук

REDOX СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ

Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода 10 %Cu-цеолитных систем, сформированных в разных температурных интервалах ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{форм}}=20-500^{\circ}\text{C}$). Установлено, что активность нанесенных 10 %Cu-цеолитных систем ($T_{\text{форм}}=20-350^{\circ}\text{C}$) уменьшается в ряду: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. Показано, что активность цеолитных систем определяется количеством активных центров – катионов Cu^{2+} , которые практически не взаимодействуют с поверхностью носителя, находятся в окружении ионов кислорода с высокой реакционной способностью и легко подвергаются окислительно-восстановительным превращениям ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

The catalytic activity in CO oxidation of 10 %Cu-zeolite systems after their formation in various temperature intervals ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$ and $T_{\text{form}}=20-500^{\circ}\text{C}$) was investigated. It was established that activity of loaded 10 %Cu-zeolite systems ($T_{\text{form}}=20-350^{\circ}\text{C}$) decrease in the order: Cu-NaZSM-5 (47) > Cu-NaX > Cu-NaZSM-5 (69) > Cu-Na,K-ERI > Cu-NaZSM-5 (37) > Cu-NaA > Cu-NaM. It was shown, that activity of zeolite systems mostly determined by the quantity of active centres – Cu^{2+} cations which practically haven't interaction with carrier surface, surround by oxygen ions with high reaction ability and easy undergo red-ox processes ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

Вступление. В окислении СО достаточно хорошо изучены нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pt- и Pd- катализаторы. Перспективным является изучение систем на основе 3d-металлов, в частности меди, оксиды которой являются одними из наиболее активных оксидных катализаторов окисления СО [1; 5; 6]]. Каталитическая активность нанесенных гетерогенных систем, в частности катализаторов окисления СО, может определяться условиями их приготовления и формирования, количеством активной фазы, степенью ее взаимодействия с носителем и размерами образованных частиц [2-4]. Целью данной работы было исследование активности Cu-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления СО, изучение влияния условий формирова-

ния катализаторов на их активность и исследование природы активных центров Cu-содержащих нанесенных систем на основе цеолитов.

Объекты и методы исследования. Нанесенные Cu-содержащие катализаторы с содержанием металла 10мас. % готовили методом пропитки предварительно гранулированных цеолитов (0,5 – 1 мм) раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Катализаторы предварительно формировали при термообработке образцов на воздухе при 350 и 500 °C со скоростью 2,5 °C/мин. В качестве носителей использовали цеолиты NaM, NaA, NaX, Na,K-ERI и NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37, 47$ и 69). Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода изучали в реакционной газовой смеси