

УДК 543.272.71

Г. Федоренко, асп., georgf@ukr.net,
Л. Олексенко, д-р. хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В ОКИСНЕННІ МЕТАНУ СЕНСОРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ Pd/SnO₂

Досліджено каталітичну активність нанорозмірних сенсорних матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану та встановлено її вплив на формування чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до 937 ppm метану у повітрі. Показано, що в умовах надлишку кисню порядок реакції окиснення метану за киснем є нульовим, а за метаном – першим.

Ключові слова: каталітична активність, окиснення метану, сенсорні наноматеріали Pd/SnO₂, сенсор на метан.

Вступ. Необхідність детектування витоків вибухонебезпечних і токсичних газів обумовлена їх широким використанням як в промисловості, так і в побуті. Серед таких газів метан, зокрема, може утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям, що може стати причиною численних нещасних випадків. Для контролю його витоків перспективним є використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів завдяки вдалій комбінації їх газочувливих властивостей з малими масою та габаритами, низьким енергоспоживанням і можливістю вимірювати метан в широкому діапазоні температур оточуючого середовища. Основною складовою частиною таких сенсорів є напівпровідниковий газочувливий шар, на якому за робочих температур сенсора відбувається хемосорбція певної кількості кисню з повітря. У присутності метану на поверхні напівпровідникового шару кількість хемосорбованого кисню зменшується через його участь у гетерогенно-каталітичному окисненні CH₄. Зміна кількості хемосорбованого кисню викликає зміну кількості носіїв заряду у напівпровідниковому шарі, що, в свою чергу, спричиняє зміну величини електричного опору газочувливого шару сенсорів, за якою можна визначити концентрацію метану в оточуючому повітрі [1, 2].

В якості матеріалу напівпровідникового газочувливого шару сенсора широкого розповсюдження набув діоксид олова, відомий своєю хімічною інертністю та стабільністю [1, 3–6]. Для підвищення чутливості сенсорів на його основі бажаним є використання цього напівпровідникового матеріалу в нанорозмірному стані, адже зі зменшенням розміру частинок зростає вплив на властивості матеріалу саме поверхневих явищ, таких як, наприклад, зміна кількості хемосорбованого кисню на його поверхні [7]. Крім того, допування газочувливого шару таким відомим каталізатором окиснення метану як паладій [8], має суттєво підвищити швидкість реакції окиснення CH₄ і чутливість адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до нього.

Метою даної роботи є дослідження каталітичних властивостей нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану та вивчення чутливості сенсорів на їх основі до CH₄ у повітрі.

Методи та об'єкти дослідження. Нанорозмірний діоксид олова отримували за золь-гель методикою, наведеною в [9]. Сенсорні матеріали та каталізатори готували нанесенням пасти, отриманої змішуванням нанорозмірного SnO₂ з розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ), на кераміку з наступним висушуванням їх при 90°C, просочуванням матеріалу розчинами хлориду паладію різних концентрацій та термічною його обробкою до 620°C, яка забезпечує розклад хлориду паладію та КМЦ. Сенсори отримували за аналогічною методикою, тільки пасту наносили між вимірювальними електродами керамічної плати сенсора, конструкція якої наведена в роботі [10].

Дослідження отриманих наноматеріалів методом TEM проводили на електронному мікроскопі Selmi ПЕМ – 125K з прискорюючою напругою 100 кВ, а методом РФА – на дифрактометрі Bruker D8 Advance з випромінюванням CuK_α.

Сенсорні властивості вивчали на спеціальному електричному стенді, конструкція якого наведена в [11]. Електричний опір сенсора розраховували за падінням напруги на навантажувальному резисторі, який приєднували послідовно до сенсора. Мірою чутливості сенсора було відношення величини його електричного опору в чистому повітрі до величини електричного опору в присутності 937 ppm метану. Для стабілізації характеристик сенсорів попередньо на них подавали метано-повітряну суміш (937 ppm CH₄) впродовж 3 днів за температури газочувливого шару сенсорів 400°C.

Дослідження каталітичних властивостей газочувливих сенсорних наноматеріалів в реакції окиснення метану проводили в установці проточного типу. Мірою каталітичної активності наноматеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану була температура 10 % його конверсії, оскільки вона найбільше відповідає температурному діапазону функціонування сенсорів. Вивчення кінетики реакції окиснення метану проводили в надлишку кисню з використанням безградієнтного реактора з поршневим турбулізатором [12].

Результати та їх обговорення. Методом TEM було встановлено, що середній розмір частинок матеріалу нанорозмірного діоксиду олова складає 10–11 нм. Сенсорні паладійвмісні наноматеріали складаються переважно зі сферичних частинок із середнім розміром 14–15 нм незалежно від вмісту паладію, в той час як середній розмір частинок сенсорного матеріалу (SnO₂ з КМЦ) без будь-яких добавок складає приблизно 20 нм, що можна пояснити стабілізуючою роллю паладію. Методом РФА для всіх зразків (як з паладієм так і без нього) була виявлена лише фаза каситериту. Згідно з формулою Шеррера розмір кристалітів діоксиду олова для сенсорного матеріалу без добавок складає 20 нм, а для всіх паладійвмісних газочувливих матеріалів – 12–13 нм. Відмінність між розмірами частинок за даними TEM та РФА може бути пояснена наявністю поверхневих дефектів, що утворюються на межі поділу кластерів паладію та діоксиду олова.

Встановлено, що каталітична активність сенсорних матеріалів в значній мірі залежить від вмісту паладію. Так, найвищу температуру 10 % конверсії метану має сенсорний матеріал без добавок паладію, а найменшу – наноматеріал, що містить 2,42 мас. % Pd.

Дослідження показало, що введення паладію в матеріал газочувливого шару сенсорів впливає і на їх чутливість до метану. Це пов'язано з виникненням сукупності активних центрів (поверхневих дефектів), які утворюють межу поділу між частинками діоксиду олова та паладію [6]. На цій межі при нагріванні сенсора відбувається хемосорбція кисню повітря, яка впливає і на

величину його електричного опору на повітрі і на його чутливість за рахунок залучення кисню до перебігу реакції окиснення метану на поверхні матеріалу.

За каталітичною активністю досліджені зразки утворюють наступний ряд: SnO₂ (600°C) > 0,09 % Pd/SnO₂ (475°C) > 0,31 % Pd/SnO₂ (445°C) > 0,62 % Pd/SnO₂

(430°C) > 1,41 % Pd/SnO₂ (425°C) > 2,28 % Pd/SnO₂ (415°C). В той же час, серед сенсорів, створених на основі наноматеріалів Pd/SnO₂, максимальну чутливість до метану має той сенсор, газочутливий шар якого містить 1,41 % Pd (табл. 1).

Таблиця 1. Чутливість сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂ до 937 ppm метану

Чутливість сенсорів до метану							
T, °C	масова частка Pd, %						
	0,09	0,31	0,62	1,41	2,28	2,42	3,31
405	3,0	9,2	10,1	9,7	9,0	8,9	6,1
380	2,2	8,1	11,5	12,0	11,3	10,7	7,8
350	1,6	6,4	11,1	12,4	11,1	10,5	7,8
325	1,3	4,6	8,4	10,1	8,7	8,4	6,4
295	1,0	3,0	5,3	7,0	5,7	5,4	4,2
260	1,0	1,7	2,7	3,6	2,5	2,4	2,5
225	1,0	1,2	1,3	1,6	1,6	1,3	1,4

Ймовірно, для наноматеріалу цього складу довжина межі поділу Pd – SnO₂ є максимальною, що сприяє хемосорбції максимальної кількості кисню на ній, обумовлює досить високу каталітичну активність в реакції окиснення метану і завдяки цьому забезпечує найвищу чутливість сенсора. При збільшенні вмісту паладію (до 2,28 % Pd) чутливість сенсорів знижується, найімовірніше, внаслідок агрегації кластерів паладію на поверхні діоксиду олова, що призводить до зменшення межі поділу Pd – SnO₂. Крім того, внаслідок утворення агрегатів паладію та великої швидкості перебігу каталітичної реакції окиснення метану на самому паладії, частини на поверхні діоксиду олова перестає приймати участь

у формуванні чутливості сенсорів через обмеження доступу метану до його поверхні. І це також призводить до зменшення чутливості сенсорів.

Між залежністю чутливості сенсорів до метану та величиною їх електричного опору на повітрі має бути відповідність, оскільки ці обидві величини залежать від довжини межі поділу. Але, як видно з табл. 1 і табл. 2, спостерігається зміщення максимуму чутливості в область більш високих температур порівняно з максимумом електричного опору для сенсорів з однаковим вмістом паладію. Це вірогідно пов'язано з тим, що крім наявності хемосорбованого кисню, метан потребує значної термічної активації для його окиснення.

Таблиця 2. Електричний опір на повітрі сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂

Електричний опір сенсорів на повітрі, кОм							
T, °C	масова частка Pd, %						
	0,09	0,31	0,62	1,41	2,28	2,42	3,31
405	206	296	392	416	469	395	271
380	218	357	625	681	739	569	399
350	217	372	852	963	1005	720	507
325	211	354	1001	1243	1311	809	542
295	192	290	977	1428	1355	828	523
260	152	200	790	1276	928	592	434
225	106	99	397	660	609	377	240

Для сенсорів із незначним вмістом паладію (0,09, 0,31 та 0,62 мас. %) можна помітити зміщення температурного максимуму чутливості в область більш високих температур із зменшенням масової частки каталітично-активної добавки. Це можна пояснити особливостями перебігу реакції окиснення метану на поверхні газочутливого шару, який включає розрив зв'язку C-H за участю хемосорбованого на паладію кисню [13]. Тому швидкість реакції окиснення залежить, в тому числі, і від енергії зв'язку Pd-O, яка, в свою чергу, залежить від розміру кластеру паладію – чим він менший, тим більшою є енергія зв'язку [14], і тим більшою буде темпера-

тура максимуму чутливості. Починаючи з певного розміру кластерів паладію, як відомо, енергія зв'язку Pd-O стає сталою [14], і цим можна пояснити відсутність зміщення температурного максимуму чутливості для сенсорів з помірними та високими вмістами паладію (0,62 – 3,31 мас. %) (табл.1).

Дослідження кінетики реакції окиснення метану для сенсорного матеріалу, що виявив найбільшу чутливість до 937 ppm CH₄ (1,41 % Pd) в надлишку кисню (умови функціонування сенсорів) показало, що порядок реакції є нульовим за киснем та першим за метаном. Це узгоджується з даними літератури щодо кінетики окиснення

метану на нанесених паладійових каталізаторах у випадку значного надлишку кисню [13]. Знайдене значення енергії активації реакції складає 78 ± 4 кДж/моль, що узгоджується з літературними даними [15].

Висновки. Вивчення каталітичної активності нанорозмірних паладійових сенсорних матеріалів в реакції окиснення метану показало зменшення температури 10 % конверсії зі збільшенням вмісту паладію. Характер змін чутливості та електричного опору сенсорів на основі наноматеріалів Pd/SnO₂ пояснюється особливостями перебігу реакції окиснення CH₄ та роллю межі поділу палладій – діоксид олова у формуванні газочутливих властивостей сенсорів. Для найчутливішого сенсорного матеріалу (1,41 мас. % Pd) було знайдено, що реакція окиснення метану перебігає з нульовим порядком за киснем та першим за метаном, при цьому енергія активації реакції складає 78 ± 4 кДж/моль.

Список використаних джерел

1. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 с.
2. Gaman V.I. Physics of semiconductor gas sensors. Tomsk, NTL, 2012, 112 p. (in Russian).
3. Вашпанов Ю.А., Смынтна В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. Одесса: Астропринт, 2005, 216 с.

Г. Федоренко, асп., georgf@ukr.net,
Л. Олексенко, д-р хим. наук,
Н. Максимович, канд. хим. наук.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

4. Vashpanov Yu.A., Smyntyna V.A. Adsorption sensitivity of semiconductors. Odessa, Astroprint, 2005. 216 p. (in Russian).
5. Bätzill M., Diebold U. Prog. Surf. Sci., 2005, 79 (2–4), 47–154.
6. De G., Licciulli A., Massaro C., Quirini A., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L. Sensor. Actuat. B-Chem., 1999, 55 (2–3), 134–139.
7. Kim J.C., Jun H.K., Huh J.S., Lee D.D. Sensor. Actuat. B-Chem., 1997, 45, 271–277.
8. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Shubar L.V., Matushko I.P. Theor. Exp. Chem., 2013, 49, 1–5.
9. Roduner E. Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592.
10. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. К.: Наукова думка, 1978, 375 с.
11. Golodec G.I. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds. Kyiv, Naukova dumka, 1978, 375 p. (in Russian).
12. Oleksenko, L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Buvailo A.I., Derkachenko N.M. Rus. J. Phys. Chem. A, 2013, 87, 265–269.
13. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Dollahon N.R. Sensor. Actuat. B-Chem., 2014, 196, 298–305.
14. Fedorenko G.V., Oleksenko, L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Rus. J. Phys. Chem. A, 2015, 89, 2259–2262.
15. Остапчук В. А., Корнейчук Г. П., Болдырева Н. А. Катализ и катализаторы, 1984, 22, 77–79.
16. Ostapiyk V.A., Korneychuk G.P., Boldyreva N.A. Kataliz i katalizatori, 1984, 22, 77–79 (in Russian).
17. Fujimoto K-I., Ribeiro F.H., Avalos-Borja M., Iglesia E. J. Catal., 1998, 179, 431–442.
18. Chou P., Albert Vannice M. J. Catal., 1987, 105, 342–351.
19. Ribero F.H., Chow M., Dalla Betta R.A. J. Catal., 1994, 146, 537–544.

Надійшла до редколегії 17.01.17

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА СЕНСОРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ Pd/SnO₂

Исследована каталитическая активность наноразмерных сенсорных материалов Pd/SnO₂ в реакции окисления метана и установлено её влияние на формирование чувствительности адсорбционно-полупроводниковых сенсоров к 937 ppm метана в воздухе. Показано, что в условиях избытка кислорода порядок реакции окисления метана по кислороду нулевой, а по метану – первый.

Ключевые слова: каталитическая активность, окисление метана, сенсорные наноматериалы Pd/SnO₂, сенсоры на метан.

G. Fedorenko, PhD-Student, georgf@ukr.net,
L. Oleksenko, Dr. Sci,
N. Maksymovych, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CATALYTIC ACTIVITY OF SENSOR NANOMATERIALS BASED ON Pd/SnO₂ IN METHAN OXIDATION REACTION

Nanosized initial tin dioxide for sensors has been synthesized by sol-gel technique. Nanosized Pd/SnO₂ sensor materials with average particles sizes 14–15 nm have been prepared by wet impregnation method. For the sensor material without palladium an average particle size was approximately 20 nm.

Catalytic activities of the Pd/SnO₂ materials in a methane oxidation reaction have been studied and their influence on formation of corresponding adsorption semiconductor sensor responses to 937 ppm of CH₄ has been investigated. It was shown that the catalytic activities of the samples increase with increasing of loaded palladium content. Dependences of the sensor responses on palladium content have an extreme characters with maximum for the sensors based on the material containing 1.41 wt. % of Pd. It could be attributed to a role of an interface between palladium clusters and tin dioxide. The interface consists of defects that can chemisorb oxygen from the air. A quantity of such defects depends on the length of the interface – a longer interface consists of a larger amount of the defects. Thus the influence of the interface length on values of electrical resistances of the sensors in air should be significant. Indeed the sensor based on 1.41wt. % Pd/SnO₂ material has the highest value of the electrical resistance in air owing to its longest interface. The sensors with the longest interfaces can chemisorb more oxygen quantity. As a result, rates of methane oxidation reaction on surfaces of such sensors will be higher because methane activated on the palladium clusters could be oxidized by oxygen chemisorbed on the interface. Therefore, the sensors with higher values of the electrical resistances should demonstrate greater sensor responses. This assumption is in agreement with experimental data.

Kinetic of the methane oxidation reaction has been also investigated in excess of oxygen for the sensor material 1.41wt. % Pd/SnO₂ with the highest sensor response. The first order for methane and zero order for oxygen were occurred for the reaction. A value of activation energy of the reaction is 78 ± 4 kJ/mol that is in agreement with literature data.

Key words: catalytic activity, methane oxidation reaction, sensor nanomaterials Pd/SnO₂, sensors to methane.