

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВОДОРОДА

© 2008 г. А. М. Ховив<sup>1</sup>, А. А. Васильев<sup>2</sup>, А. В. Писляков<sup>2</sup>, А. В. Соколов<sup>2</sup>,  
А. В. Шапошник<sup>3</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup>, А. А. Звягин<sup>3</sup>, И. Н. Назаренко<sup>4</sup>, В. А. Буслов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> РНЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия

<sup>3</sup> Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

<sup>4</sup> Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

<sup>5</sup> ФГУП «НИИЭТ», Ленинский пр. 119а, 394042, Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 22.04.2008 г.

**Аннотация.** Создание нового поколения газочувствительных полупроводниковых слоев с каталитическими наночастицами позволило снизить пределы обнаружения водорода примерно на порядок.

**Ключевые слова:** наночастицы, полупроводниковые наносенсоры, газочувствительность, водород

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем водородной энергетики является необходимость предотвращения возможных утечек водорода, что связано с поисками простых и надежных методов газового анализа. Для определения низких концентраций водорода обычно используют полупроводниковые сенсоры, предел обнаружения которых составляет примерно  $1 \div 10$  ppm (то есть  $10^{-6} \div 10^{-5}$  объемных долей). Например, характеристики известного водородного сенсора TGS 821 фирмы «Figaro» указываются для концентрации  $10 \div 10000$  ppm. Однако эффективный поиск утечек водорода нуждается в более чувствительных методах анализа. В настоящее время возникла потребность в создании сенсоров нового поколения, предел обнаружения которых составлял бы менее 1 ppm.

У полупроводниковых газовых сенсоров предел обнаружения может быть снижен за счет подбора оптимальных температурных режимов. Как правило, рабочая температура полупроводниковых сенсоров стационарна и составляет примерно  $300 \div 350$  °С. Увеличение рабочей температуры позволило бы повысить каталитическую активность газочувствительного слоя, снижение рабочей температуры может увеличить адсорбцию аналита. Чередование высокой и низкой температур способно в некоторые моменты времени совмес-

тить высокую каталитическую активность полупроводникового сенсора с большой величиной адсорбционного слоя аналита, и, тем самым, увеличить отклик.

Нестационарный температурный режим позволяет выявить индивидуальные особенности детектируемого газа. Эти особенности могут определяться кинетикой его адсорбции, кинетикой химического взаимодействия газа с находящимся на поверхности сенсора кислородом, а также кинетикой десорбции газа или продуктов взаимодействия его с кислородом. Таким образом, предоставляется возможность не только количественного, но и качественного определения аналита.

Важным достоинством нестационарного температурного режима является возможность увеличения стабильности, связанная с предотвращением «засыпания» сенсора. Эффект «засыпания», то есть уменьшения чувствительности, наблюдается при длительном нахождении сенсора в стационарных условиях. Термомодуляция способна «разбудить» датчик, поддерживая его чувствительность на достаточно высоком уровне.

Однако не все газочувствительные слои обладают способностью выдерживать резкие колебания температур. Например, тонкослойные датчики, полученные магнетронным распылением металла (олова, цинка, вольфрама) в вакууме или в кисло-

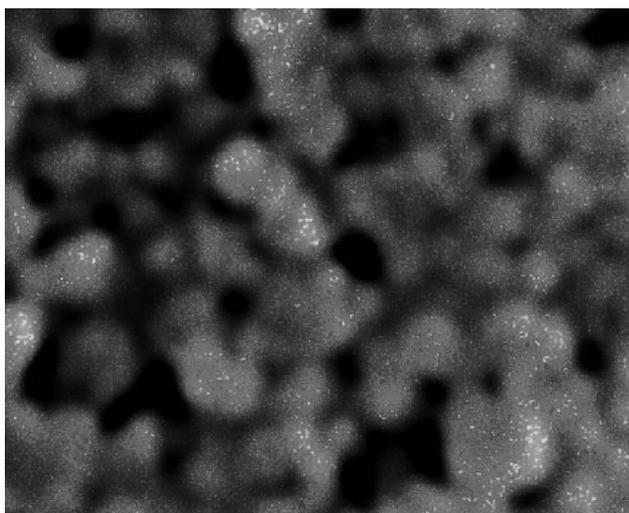
родной среде с последующим доокислением, как правило, не выдерживают нагревания свыше 350 °С, их характеристики необратимо ухудшаются вследствие воздействия температурных импульсов. В связи с этим были оптимизированы методы создания термоустойчивых газочувствительных слоев на основе золь-гельной технологии.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Получение газочувствительных слоев*

Для получения газочувствительных слоев исходный раствор сульфата олова (II) подвергался окислению и гидролизу в контролируемых условиях. Эти условия (концентрация, pH и температура раствора) позволяют получать образующуюся оловянную кислоту непосредственно в виде мелкодисперсного порошка. Полученный порошок осаждался в центрифуге, тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался и прокаливался. Анализ размера частиц диоксида олова (20 нм) был проведен адсорбционным методом (ВЕТ), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для нанесения катализатора (палладия) полученный порошок диоксида олова вновь смешивался с водой. К полученной суспензии добавлялось необходимое количество раствора хлорида палладия, который затем восстанавливался формиатом натрия при температуре 60 °С. При этом частицы порошка диоксида олова служили центрами зародышеобразования кластеров палладия. Анализ электронных микрофотографий показал, что клас-



**Рис. 1.** Фотография газочувствительного слоя  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ , сделанная на электронном микроскопе. На фоне более крупных агрегатов  $\text{SnO}_2$  (20—40 нм) видны частицы палладия (2—5 нм).

теры палладия равномерно покрывают частицы диоксида олова, их размер равен приблизительно 2—5 нм (рис. 1).

Порошок диоксида олова, покрытый палладиевым катализатором, промывался несколько раз дистиллированной водой до исчезновения следов хлорид-анионов, фильтровался и сушился. Из порошка приготавливалась толсто пленочная паста (для этого порошок перетирался в агатовой ступке с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле). Паста наносилась на диэлектрическую подложку с платиновыми электродами, сушилась при 150 °С и отжигалась при температуре около 720 °С [1].

### *Методика измерений*

Эксперименты проводились в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, систему забора воздуха, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on line* значения электрического сопротивления сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать.

Температурный режим (рис. 2) представлял собой периодически повторяющиеся «ступеньки», в которых резкий нагрев до 450 °С (3 секунды) чередовался с резким охлаждением до 100 °С (12 секунд). Для задания температурного режима и регистрации полученных данных использовалась специальная компьютерная программа. Некоторое время (2—4 минуты) требовалось для установления стабильных результатов.

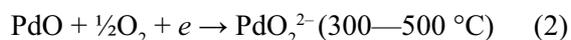
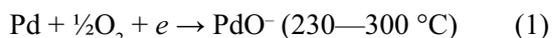
Реальное изменение температуры заметно отличалось от планируемого. Это связано в первую очередь с тем, что нагревательный элемент (который также выполняет функции термометра) и газочувствительный слой сенсора находятся по разные стороны диэлектрической подложки. Для измерения температуры газочувствительного слоя (рис. 2) использовался программно-аппаратный комплекс, состоящий из инфракрасной камеры ThermoCAM SC3000 (фирма FLIR systems, США) и программного обеспечения ThermoCAM Researcher (фирма FLIR systems, США).

Был определен характер изменения электропроводности сенсоров  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Pd}$  и  $\text{SnO}_2\text{-Pd-Pt}$  в атмосфере водорода различных концентраций в режиме «ступенька» (на рис. 3 показан на примере

SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt). Отклик определялся как относительная разность электропроводности в заданном моменте времени от начала цикла (при минимальной температуре сенсора).

Как показано на рис. 4, добавление палладия (3 % по массе) и особенно смеси палладия (3 %) и платины (1 %) приводит к снижению предела обнаружения водорода до 0.1 ppm.

Это связано с каталитическим воздействием палладия, который при высоких температурах окисляется:



Процессы окисления палладия (1, 2) катализируются платиной. Полученные оксиды палладия

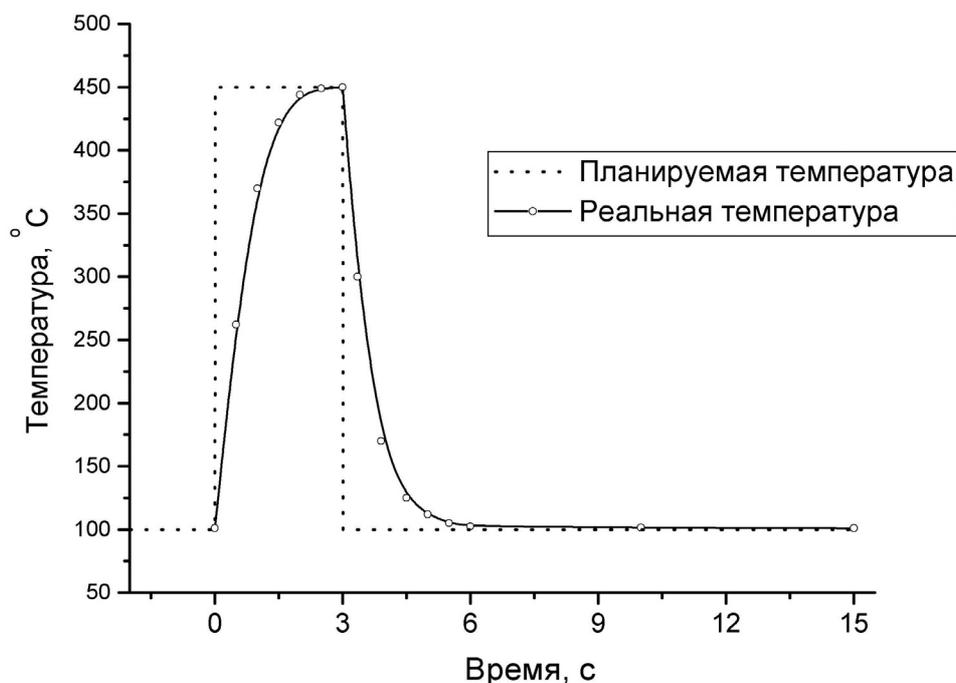


Рис. 2. Температурный режим полупроводниковых сенсоров.

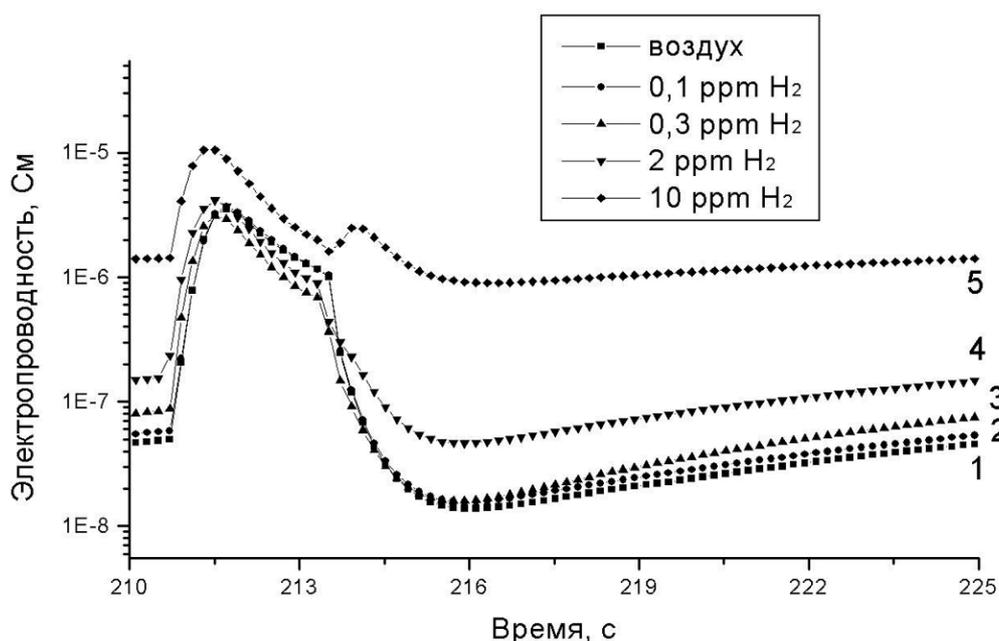


Рис. 3. Зависимость электропроводности сенсора SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt от времени в течение 1 цикла температурной развертки при различных концентрациях водорода.

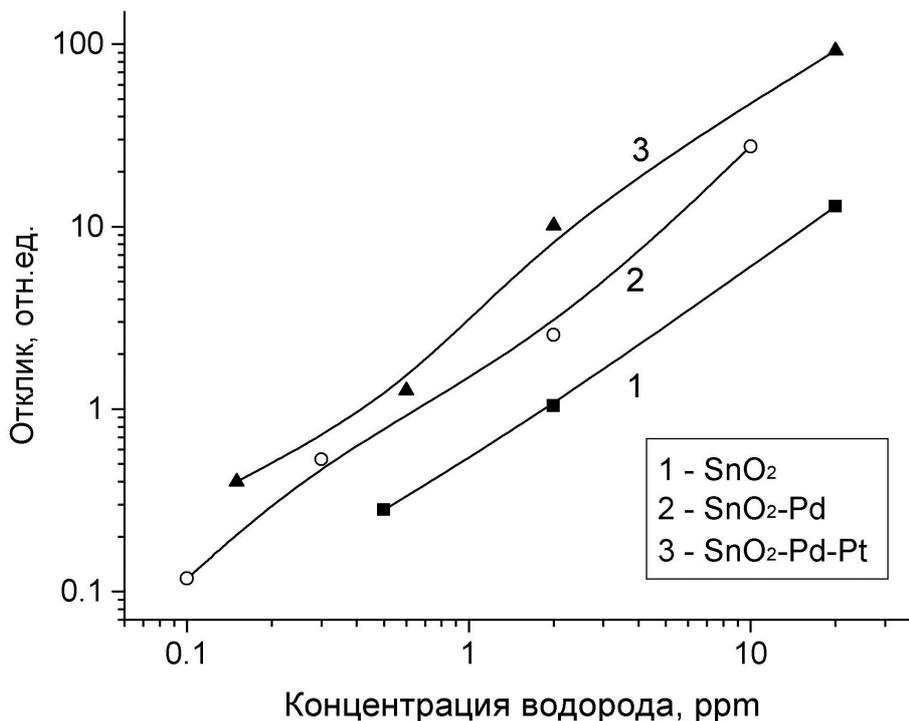
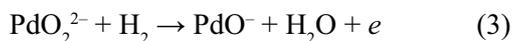


Рис. 4. Зависимость отклика сенсоров от концентрации водорода.

являются эффективными катализаторами окисления водорода:



Процесс (2) невозможен при температурах ниже 250 °С, поэтому необходимо резкое нагревание. В то же время температуры свыше 400 °С, оптимальные для реализации процесса (2), малоэффективны для детектирования водорода ввиду его незначительной сорбции. Таким образом, резкое охлаждение газочувствительного слоя создает возможность каталитического воздействия оксида палладия на сорбированный водород [2].

### ВЫВОДЫ

Было показано, что введение наночастиц благородных металлов существенно повышает чувствительность полупроводниковых сенсоров. Наиболее эффективным газочувствительным материалом для определения малых концентраций водорода является SnO<sub>2</sub>-Pd-Pt.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстопленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде / В.В. Мильшев, А.В. Писляков // Сенсор. 2001. №1. С. 2—15.
2. The mechanism of the formation of selective response of semiconductor gas sensor in mixture of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/CO with air / N.N. Samotaev, A.A.Vasiliev, B.I. Podlepetsky, A.V. Sokolov, A.V. Pisliakov // Sensors and Actuators. 2007. B127. P. 242—247.