

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА КАДМИЯ

© 2014 А. В. Шапошник¹, А. А. Звягин¹, И. Н. Назаренко¹, Е. А. Сизаск¹, С. В. Рябцев²

¹Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина, 1, 394087 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Поступила в редакцию 03.07.2014 г.

Аннотация. Исследованы электрофизические характеристики нанодисперсного материала на основе оксида кадмия. Показано, что благодаря основным свойствам оксида кадмия, газовый сенсор на его основе более чувствителен к кислотным анализам, таким, как диоксид азота. Установлено, что при взаимодействии оксида кадмия с сероводородом могут происходить необратимые фазовые превращения.

Ключевые слова: оксид кадмия, нанопорошок, металлоксидный газовый сенсор, аммиак, оксид азота (IV), сероводород, сульфид кадмия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой современной аналитической химии является разработка простых компактных устройств, способных в режиме реального времени контролировать содержание в воздухе токсичных веществ. Нами была поставлена задача расширения круга материалов, которые могут быть использованы для изготовления газовых сенсоров. Для определения анализатов с кислотными свойствами рекомендуется использовать основные оксиды [1], однако до настоящего времени сенсорные свойства оксида кадмия не были исследованы. Целью данной работы было определение отклика сенсоров на основе оксида кадмия, по отношению к сероводороду, диоксиду азота и аммиаку.

Оксид кадмия представляет собой широкозонный полупроводник n-типа, относящийся к классу A^2B^6 . Оптическая ширина запрещенной зоны у β -CdO, имеющего красно-коричневый цвет, составляет от 2.3 до 2.7 eV. Кристаллическая решетка гранецентрированная кубическая (сF8).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения газочувствительного материала порошок CdO (202894 ALDRICH, www.sigmaaldrich.com) смешивали с деионизованной водой до образования однородной пасты. Полученную пасту наносили на платиновые электроды, расположенные на диэлектрической подложке, и отжигали в трубчатой печи ПТК-1,2-40. В процессе отжига пасты происходит спекание порошка и образование

сенсорного слоя. После отжига подложка со сформированным на ней газочувствительным слоем устанавливалась в корпус ТО-8 (рис. 1).

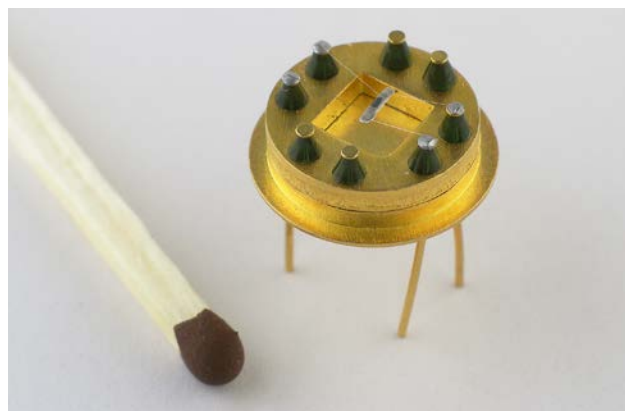


Рис. 1. Корпус ТО-8 с закрепленным газочувствительным элементом

Установка для изучения сенсорных характеристик в проточном режиме состояла из газовой камеры (политетрафторэтилен) с сенсором, системы приготовления и подачи газовой смеси «МИКРОГАЗ-Ф-12», а также электронного блока управления, позволяющего поддерживать заданную температуру и вести автоматическую запись значений электропроводности сенсорного слоя с частотой до 16 измерений в секунду. Для управления работой сенсора, обработки и визуализации экспериментальных данных было разработано специальное программное обеспечение.

Сенсорные свойства определяли в стационарных температурных режимах, то есть при постоянной температуре газочувствительного слоя. При этом отклик сенсора G определяли как относительную разность сопротивлений газочувствительного слоя:

$$G = \left| \frac{R_x - R_0}{R_0} \right| \quad (1)$$

где R_x — сопротивление в исследуемой среде, R_0 — сопротивление в эталонной среде (воздух). В качестве эталона, а также для создания газовых смесей, использовали синтетический воздух ГСО—3727—87 (ТУ—6—16—2956—92). Для создания парогазовых смесей использовали стандартные сертифицированные источники микропотоков и поверочные газовые смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены калибровочные кривые нелегированного оксида кадмия, полученные при определении паров сероводорода в воздухе, при различных температурах.

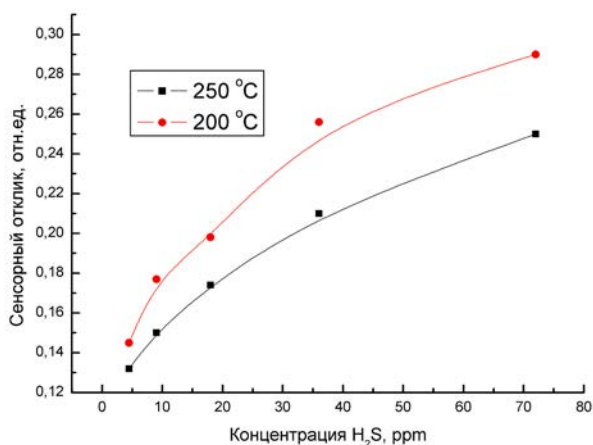


Рис. 2. Сенсорный отклик CdO по отношению к сероводороду

В процессе работы температура газочувствительного слоя не превышала 250 °C, так как использование более высоких температур приводило к снижению стабильности работы сенсора, связанной с дальнейшим отжигом и деградацией поверхности сенсорного слоя. При использовании рабочих температур ниже 200 °C скорость поверхностных процессов заметно снижалась, что проявлялось в замедлении сенсорного отклика.

Калибровочные зависимости оксида кадмия при определении аммиака показаны на рис. 3. Чувствительность сенсора к аммиаку практически в 2 раза ниже, чем к сероводороду (рис. 3).

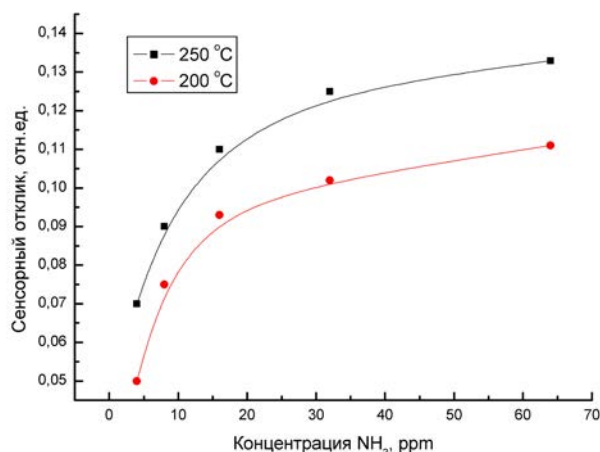


Рис. 3. Сенсорный отклик CdO по отношению к аммиаку

Отклики сенсора, полученные при определении паров сероводорода и аммиака, носили донорный характер, то есть в результате взаимодействия газов аналитов с материалом чувствительного слоя его электрическое сопротивление уменьшалось.

В отличие от аналитов-доноров, которыми являются газы восстановители сероводород и аммиак, при определении паров оксида азота (+4), являющегося сильным окислителем, на сенсоре наблюдался акцепторный отклик. Диоксид азота является аналитом-акцептором и в результате его взаимодействия с сенсорным слоем происходит увеличение электрического сопротивления газочувствительного материала. Калибровочные кривые, полученные при определении паров диоксида азота при различных температурах сенсорного слоя, представлены на рис. 4.

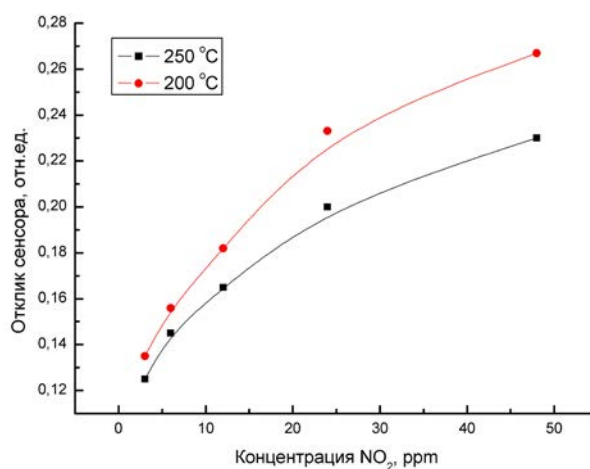


Рис. 4. Сенсорный отклик CdO по отношению к диоксиду азота

На основании полученных данных установлено, что основные свойства CdO способствуют сорбции аналитов, обладающих кислотными свойствами (NO_2 , H_2S), поэтому чувствительность сенсора по отношению к этим газам вдвое превышает отклики сенсора по отношению к NH_3 , являющимся основным аналитом.

Чувствительность металлоксидных сенсоров зависит не только от природы материала газочувствительного слоя и его удельной площади поверхности, но и от рабочей температуры, а также наличия каталитических добавок. Для повышения каталитических свойств материал оксида кадмия легировали добавкой 3% Pd. Добавление катализатора проводили путем пропитывания нанопорошка оксида кадмия раствором нитрата диамминпалладия (+2) с последующей сушкой и обжигом. В результате обжига происходило восстановление металла на поверхности сенсорного слоя.

На рис. 5 показаны калибровочные зависимости сенсора $\text{CdO} + 3\% \text{Pd}$ по отношению к парам аммиака и диоксида азота, а также сероводорода. Из рис. 5 видно, что легирование сенсора палладием повышает его чувствительность по отношению к диоксиду азота и к аммиаку, но при этом снижает чувствительность сенсора к сероводороду.

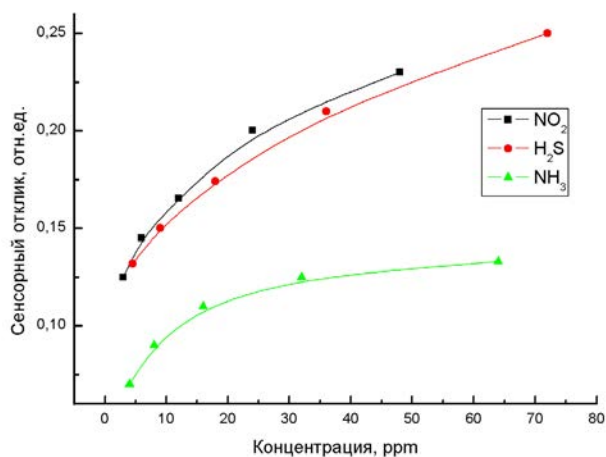


Рис. 5. Градуировочные зависимости сенсора на основе $\text{SnO}_2+3\% \text{Pd}$ при определении диоксида азота, сероводорода и аммиака

Взаимодействие паров сероводорода с материалом сенсорного слоя при рабочей температуре 250°C приводило к фазовым превращениям на поверхности оксида кадмия. Об этом свидетельствует вид зависимости сопротивления сенсора на основе $\text{CdO}+3\% \text{Pd}$ от времени в процессе напуска паров сероводорода (рис. 6).

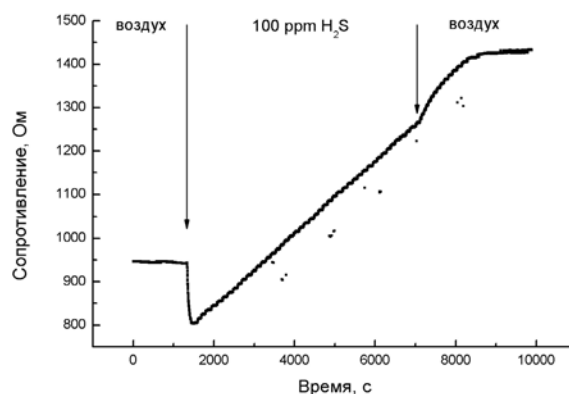


Рис. 6. Зависимость сопротивления сенсора $\text{CdO}+3\% \text{Pd}$ от времени при напуске 72 ppm сероводорода

Из рис. 6 видно, что после напуска паров сероводорода сопротивление сенсорного слоя снижается за счет окисления сероводорода и передачи электронов в полупроводниковый материал. Однако в дальнейшем сопротивление сенсора повышалось, что может свидетельствовать о процессах модификации поверхностного слоя оксида кадмия. Об образовании дополнительной фазы в газочувствительном слое свидетельствуют и данные рентгенофазового анализа (рис. 7).

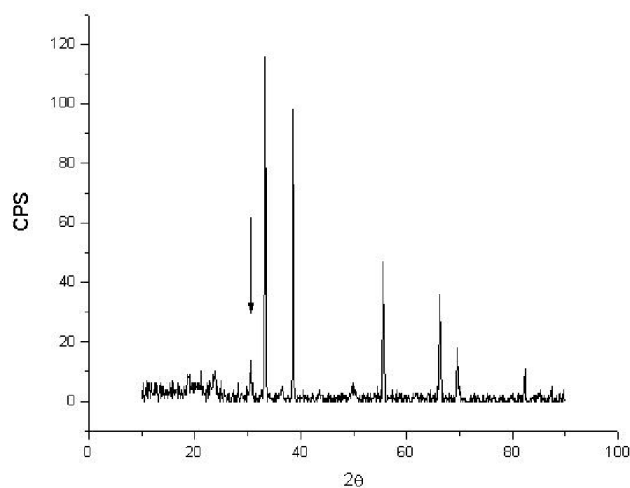


Рис. 7. Рентгенограмма материала оксида кадмия после отжига в атмосфере 30 ppm H_2S

Рентгенограммы образцов CdO , отожженных в аргоне при 500°C как до, так и после обработки сероводородом содержат линии, соответствующие кубической модификации CdO [2]. Но после обработки в H_2S в течение 30—60 мин при 550 — 650°C на рентгенограммах появляются рефлексы (рис. 7), которые не удалось сопоставить объемным фазам CdO , CdS (кубическая), CdS (гексагональ-

ная), а также расчетным политипным (разупорядоченным плотно упакованным) структурам, характерным для тонких пленок и нанопорошков CdS (табл. 1) [3].

Таблица 1. Расшифровка рентгенограммы образца CdO после обработки в H₂S (60 мин, 650 °C). $\lambda = 0.15418$ нм

CdO после обработки в H ₂ S			CdO, Fm3m (JCPDS 05—0640)		
2 θ , град.	d, нм	Относит. интенсивность	2 θ , град.	d, нм	Относит. интенсивность
18.45	0.4809	8	-	-	-
20.90	0.4250	9	-	-	-
23.55	0.3778	9	-	-	-
30.25	0.2954	12	-	-	-
33.00	0.2714	100	33.03	0.2712	100
38.30	0.2350	85	38.32	0.2349	88
55.30	0.1661	41	55.31	0.1661	43
66.00	0.1415	31	65.97	0.1416	28
69.30	0.1356	15	69.35	0.1355	13
82.10	0.1174	9	82.09	0.1174	5

Появление рефлексов на рентгенограмме может быть связано с образованием термически нестабильных фаз сульфита и сульфата кадмия. Таким образом, металлоксидный сенсор на основе оксида кадмия может быть применен в составе стационарных и портативных газоаналитических приборов, используемых для определения паров диоксида азота, сероводорода и аммиака в воздухе. Однако возможности сенсора ограничиваются его температурными режимами работы, а также процессами модификации поверхности газочувствительного слоя.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14—13—01470 и РФФИ 13—04—97542/14 p_центр_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаськов А. М., Румянцева М. Н. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 369—378.
2. Cimino A., Mareqio M. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 17. P. 57.
3. Ворух А. С., Ремпель А. А. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 148—153.

Шапошник Алексей Владимирович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Shaposhnik Alexey V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: ash@agrochem.vsau.ru

Звягин Алексей Алексеевич — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: aazviagin@rambler.ru

Zviagin Alexey A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: aazviagin@rambler.ru

Сизаск Елена Александровна — аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: hilda04091996@mail.ru

Sizask Elena A. — post graduate student Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: hilda04091996@mail.ru

Назаренко Игорь Николаевич — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I; тел.: (473) 2537678, e-mail: specmet@comch.ru

Igor Nazarenko N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, Voronezh State Agricultural University; tel.: (473) 2537678, e-mail: specmet@comch.ru

Рябцев Станислав Викторович — д. ф.-м. н., заведующий лабораторией кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2789345, e-mail: phssd28@main.vsu.ru

Ryabcev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2789345, e-mail: phssd28@main.vsu.ru