



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12235

Хемосорбция водорода на оксидах металлов с добавками оксида палладия (II)

**Алексей Владимирович Шапошник^{1✉}, Алексей Алексеевич Звягин¹,
Олеся Анатольевна Арефьева², Станислав Викторович Рябцев³,
Ольга Вячеславовна Дьяконова¹, Алексей Андреевич Васильев⁴**

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com[✉]

²НПО «Прибор», Санкт-Петербург, Россия

³Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

⁴Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Аннотация. Хемосорбция может привести к изменению электропроводности, что позволяет применять полупроводниковые материалы для создания газовых сенсоров. С другой стороны, полупроводниковые сенсоры могут быть использованы как устройства для исследования хемосорбции газов. В данной работе было поставлено две задачи. Первая из них – создание сенсора для селективного определения водорода в воздухе, в том числе, в смеси с другими газами. Вторая задача – определение механизма хемосорбции водорода на поверхности оксидов металлов с добавками оксида палладия (II).

Получены и охарактеризованы нанодисперсные материалы на основе SnO₂ и WO₃ с добавками 3 % PdO по массе. Проведено сравнение электрофизических характеристик этих материалов в стационарных температурных режимах, а также при температурной модуляции в присутствии водорода, метана и их смесей. Определены особенности хемосорбции водорода на поверхности металлоксидных полупроводников на основе SnO₂ и WO₃ с добавками PdO в режиме температурной модуляции сенсора. Показано, что экстремумы на зависимости электропроводности сенсора от температуры можно объяснить вкладом переноса протонов в общую электрическую проводимость.

Наличие экстремумов электропроводности сенсоров, которые наблюдаются в режиме термомодуляции в присутствии водорода, позволяет проводить качественный и количественный анализ не только однокомпонентных газовых систем, но также смесей водорода с другими газами-аналитами. В частности, в данной работе была показана возможность определения состава смеси водород-метан в воздухе с помощью единичного металлоксидного сенсора. Преимуществом данного подхода является простота обработки массивов многомерных данных.

Ключевые слова: хемосорбция водорода, хемосорбция кислорода, металлоксидные сенсоры, селективный анализ

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00329).

Для цитирования: Шапошник А.В., Звягин А.А., Арефьева О.А., Рябцев С.В., Дьяконова О.В., Васильев А.А. Хемосорбция водорода на оксидах металлов с добавками оксида палладия (II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 3. С. 321-334. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12235>

Original article

Chemisorption of hydrogen on metal oxides with palladium (II) oxide additives

**Alexey V. Shaposhnik^{1✉}, Alexey A. Zvyagin¹, Olesya A. Arefieva²,
Stanislav V. Ryabtsev³, Olga V. Dyakonova¹, Alexey A. Vasilyev⁴**

¹Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia, a.v.shaposhnik@gmail.com[✉]

²NPO Pribor, St. Petersburg, Russia

³Voronezh State University, Voronezh, Russia

⁴Dubna State University, Dubna, Russia

Abstract. Chemisorption can lead to a change in electrical conductivity, which allows using semiconductor materials to create gas sensors. On the other hand, semiconductor sensors can be used as devices for studying the chemisorption of gases. In this work, we set two tasks. The first of them was to create a sensor for the selective determination of hydrogen in air, including in a mixture with other gases. The second task was to determine the mechanism of hydrogen chemisorption on the surface of metal oxides with palladium (II) oxide additives. We obtained and characterised nanodispersed materials based on SnO₂ and WO₃ with additions of 3% PdO by weight. We compared the electrical characteristics of these materials in stationary temperature conditions as well as with temperature modulation in the presence of hydrogen, methane, and their mixtures. The specific features of hydrogen chemisorption were determined on the surface of metal oxide semiconductors based on SnO₂ and WO₃ with PdO additives in the temperature modulation mode of the sensor. It was shown that the extrema in the dependence of the sensor's electrical conductivity on temperature can be explained by the contribution of proton transfer to the total electrical conductivity.

The presence of extrema in the electrical conductivity of sensors, which were observed in thermal modulation mode in the presence of hydrogen, allows conducting qualitative and quantitative analysis of not only single-component gas systems, but also of mixtures of hydrogen with other analyte gases. In particular, this work demonstrated that it was possible to determine the composition of a hydrogen-methane mixture in air using a single metal oxide sensor. The advantage of this approach is that multidimensional data arrays can be easily processed.

Keywords: hydrogen chemisorption, oxygen chemisorption, metal oxide sensors, selective analysis

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant (project No. 23-23-00329).

For citation: Shaposhnik A.V., Zvyagin A.A., Arefieva O.A., Ryabtsev S.V., Dyakonova O.V., Vasilyev A.A. Chemisorption of hydrogen on metal oxides with palladium (II) oxide additives. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(3): 321-334. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12235>

Введение

В последние десятилетия в мире много внимания уделяется развитию водородной энергетики, однако производство водорода увеличивается недостаточно быстрыми темпами. Это связано, в частности, со взрывоопасным характером смеси водорода с кислородом воздуха, с необходимостью непрерывного поиска возможных утечек и контролирования концентрации водорода в воздухе. Решение этих проблем связано с созданием водородных сенсоров нового поколения, сочетающих высокую чувствительность с высокой селективностью. Кроме того, водородные сенсоры должны потреблять мало энергии, чтобы обладать способностью работать автономно длительное время в труднодоступных местах.

В настоящее время для определения в воздухе водорода часто используются пеллисторы, катарометры, акустические и электрохимические сенсоры, однако каждое из этих устройств имеет свои не-

достатки [1]. Например, пеллисторы, катарометры и акустические сенсоры не отличаются высокой чувствительностью, и поэтому не способны определять низкие концентрации водорода, а недостатком электрохимических сенсоров является необходимость восстановления состава реагента (электролита). Более перспективным считается применение кондуктометрических сенсоров, однако их разработка связана с синтезом новых полупроводниковых наноматериалов, обладающих высокой хемосорбционной активностью.

Наиболее популярным методом получения газочувствительных материалов является синтез наночастиц и их последующее спекание – в этом случае образуются относительно толстые покрытия с развитой поверхностью. Кроме того, часто применяют магнетронное напыление тонких пленок. Обычно используются оксиды металлов с каталитическими добавками, такими, как палладий или платина.



Высокая чувствительность и стабильность были достигнуты при использовании материалов на основе SnO_2 [2-10]. Сенсоры на основе SnO_2 с добавками палладия в виде оксида широко используются на практике.

В последние годы большой интерес вызывают методы синтеза газочувствительных наноматериалов на основе WO_3 . Эти материалы показывают высокую чувствительность по отношению к водороду [11-22]. Кроме того, для создания сенсоров водорода синтезируются наноматериалы на основе ZnO [23-28], на основе TiO_2 [29-32], а также In_2O_3 [33], NiO [34], Nb_2O_5 [35] и других оксидов металлов.

Наряду с методом синтеза наноматериалов, основанном на слипании квази-0-мерных частиц, в качестве газочувствительных материалов используются квази-1-мерные материалы (nanowires, nanorods, nanofibers) [14, 21, 30, 36-39]. В качестве сенсоров могут быть использованы единичные нанонити [40].

В последние годы возрос интерес к исследованию сенсорных свойств квази-2-мерных материалов, таких, как графен [41-46], а также к материалам на основе нанотрубок [47].

Повышение селективности водородных сенсоров может быть достигнуто нанесением на поверхность газочувствительного материала мембранных покрытий [15, 26, 48-53]. Повышение селективности в этом случае достигается благодаря высокой диффузионной проницаемостью водорода. Селективность определения водорода может быть также значительно повышена благодаря модуляции потенциального барьера в гетеропереходах [54]. Еще одно направление для повышения селективности определения водорода с помощью сенсоров – использование sensor array («электронного носа») [38] или применение температурной модуляции сенсора [55-57]. Температурная модуляция позволяет в значительной степени разделить процессы хемосорбции

водорода и его химического взаимодействия с хемосорбированным кислородом. В результате данный подход позволяет выявить индивидуальные особенности водорода и повысить селективность анализа.

Температурная модуляция позволяет повысить не только селективность определения водорода, но также чувствительность. Правильный подбор температурного режима позволяет повысить чувствительность сенсора на два порядка и больше [56]. Еще одним преимуществом температурной модуляции является возможность снижения расходов электроэнергии – сенсор нагревается не все время, а только в течение отдельных тепловых импульсов. Другим направлением снижения расходов электроэнергии является использование room temperature sensors [8, 18]. Однако room temperature sensors пока не могут конкурировать с сенсорами, работающими при высоких температурах, ни по чувствительности, ни по селективности.

Повышение селективности анализа, которое достигается использованием «электронного носа» или температурной модуляции сенсора, не следует путать с повышением селективности самого сенсора. Высокоселективные сенсоры встречаются редко, однако использование температурной модуляции позволяет проводить селективный анализ даже при использовании малоселективных сенсоров. Однако в этом случае применяют специальные методы обработки многомерных данных, например, principal component analysis (PCA) [56] или искусственные нейронные сети [55]. Несмотря на достигнутые успехи, оба подхода имеют недостатки, связанные с необходимостью использования относительно сложных программных ресурсов, которые приходится реализовывать на основе компьютерного процессора. Однако актуальная задача создания недорогих компактных приборов для мониторинга концентрации водорода в труднодоступных местах может

быть решена только на основе относительно недорогого микроконтроллера, ресурс которого не позволяет использовать традиционные методы обработки многомерных данных.

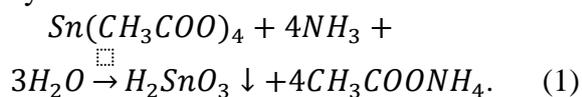
Особенностью водорода и некоторых других анализируемых веществ, способных к реакции дегидрогенизации, является появление дополнительных экстремумов на кривых зависимости электрического сопротивления сенсора от времени в режиме температурной модуляции. Нахождение координат этих экстремумов открывает путь к селективному определению водорода даже в его смеси с некоторыми другими газами, причем алгоритм поиска этих дополнительных экстремумов не требует больших вычислительных ресурсов и может быть реализован даже на самых простых микроконтроллерах. С другой стороны, вызывает большой интерес выявление природы этих экстремумов, связанных с наличием особых механизмом хемосорбции.

Рассмотренная в нашей работе задача селективного определения водорода в его смеси с метаном может иметь практическое значение, поскольку существуют проекты транспортирования таких смесей на большие расстояния [58].

Экспериментальная часть

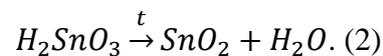
В работе были использованы газочувствительные материалы на основе двух разных высокодисперсных оксидов – SnO_2 и WO_3 . К каждому из этих материалов был добавлен палладий в виде двухвалентного оксида.

Наночастицы оловянной кислоты получали добавлением концентрированного раствора аммиака к охлажденному раствору ацетата олова (+4) в ледяной уксусной кислоте:



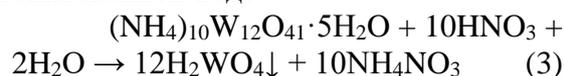
Оловянную кислоту отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой, просушивали и

прокаливали до $500^\circ C$, что приводило к образованию нанопорошка диоксида олова:

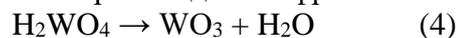


Состав и структура нанопорошка SnO_2 были охарактеризованы рентгеновским фазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией и фотоэлектронной спектроскопией [40, 59]. Как следует из полученных результатов, размер кристаллитов составляет примерно 3 нм, а размер частиц порошка 5-7 нм. Частицы имеют сложную структуру, то есть, состоят из ядра и оболочки.

Наночастицы вольфрамовой кислоты получали при добавлении 3М HNO_3 к раствору паравольфрамата аммония в деионизированной воде:



Осадок вольфрамовой кислоты отделяли центрифугированием, промывали его деионизированной водой, высушивали и прокаливали при температуре $500^\circ C$, что приводило к образованию нанопорошка триоксида вольфрама:



Характеризация нанопорошка триоксида вольфрама проведена с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа [60]. Как следует из данных электронной микроскопии, размер зерен составляет 10-20 нм. Установлено, что образец соответствует триклинной фазе WO_3 .

К нанопорошкам диоксида олова и триоксида вольфрама добавляли нитрат тетраамминпалладия (+2). К полученным смесям добавляли раствор метил-целлозольва в терпениоле. Полученную пасту наносили на диэлектрические подложки из оксида алюминия, содержащие платиновые электроды и платиновый нагреватель. Подложки с нанесенными на них тонким слоем пастами толщиной около 10 мкм нагревалась до температуры $700-750^\circ C$, в результате чего происходило формирование высокодисперсных хрупких гелей. Палладий, содержащийся в

комплексном соединении, превращался в оксид PdO. После формирования газочувствительных слоев сенсоры припаивали к корпусам.

Для исследования сенсорных свойств полученных материалов использовали поверочные газовые смеси «водород в синтетическом воздухе» с концентрацией 200 ppm и «метан в синтетическом воздухе» с концентрацией 2%, которые разбавляли синтетическим воздухом. Кроме того, были использованы поверочные газовые смеси с концентрацией водорода 200 ppm, отличающиеся концентрацией кислорода. В одной из них она составляла 2% (остальное – азот и водород), в другой 20% (водород в синтетическом воздухе), в третьей – 99.98% (водород в кислороде).

Сенсор, находящийся в металлическом корпусе ТО-8, был помещен в камеру из нержавеющей стали. Температуру газочувствительного материала устанавливали с помощью специального

электронного устройства на основе полученного в предварительных измерениях температурного коэффициента сопротивления нагревателя сенсора.

Измерения проводили как при постоянной температуре, так и при температурной модуляции – в этом случае длительность каждого цикла составляла 15 секунд, из которых 2 секунды продолжался нагрев от 100 до 450°C, а следующие 13 секунд – охлаждение от 450 до 100°C. Циклы нагрев-охлаждение следовали друг за другом без перерыва (рис. 1).

Отклик S вычисляли как отношение электрической проводимости газочувствительного слоя G_g в исследуемом газе (водороде) к электрической проводимости G_0 в синтетическом воздухе (смеси азота и кислорода):

$$S = G_g / G_0. \quad (5)$$

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены зависимости откликов сенсоров SnO₂-PdO (кривая 1) и

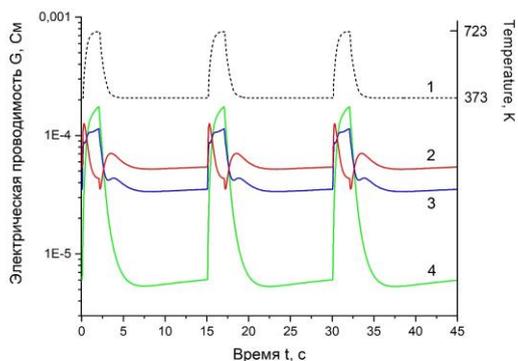


Рис. 1. Зависимость температуры сенсора SnO₂-PdO от времени (кривая 1) и электрической проводимости от времени на протяжении трех измерительных циклов. Кривая 2 – 100 ppm H₂, кривая 3 – смесь 50 ppm H₂ и 5000 ppm CH₄, кривая 4 – 10000 ppm CH₄.

Fig. 1. Dependence of the temperature of the SnO₂-PdO sensor on time (curve 1) and of electrical conductivity on time over three measurement cycles. Curve 2 – 100 ppm H₂, curve 3 – mixture 50 ppm H₂ and 5000 ppm CH₄, curve 4 – 10000 ppm CH₄.

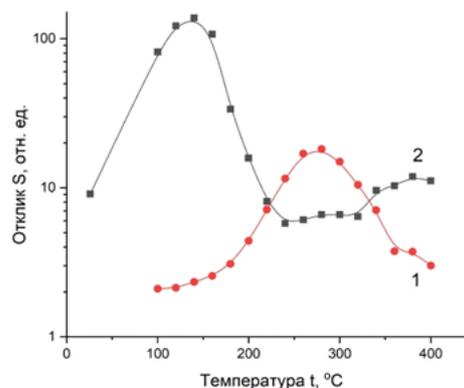


Рис. 2. Зависимость откликов сенсоров SnO₂-PdO (кривая 1) и WO₃-PdO (кривая 2) по отношению к 200 ppm H₂ от температуры, полученная в стационарных режимах

Fig. 2. Dependence of the responses of the SnO₂-PdO sensors (curve 1) and WO₃-PdO (curve 2) in relation to 200 ppm H₂ on the temperature obtained in stationary modes.

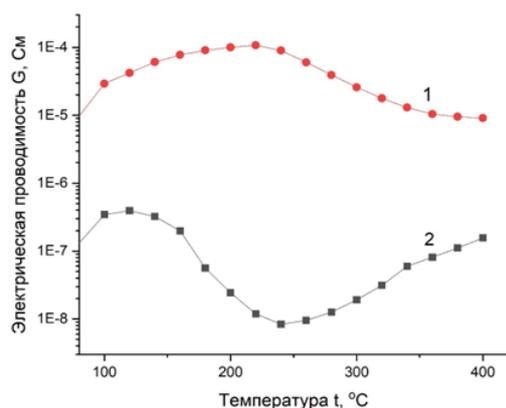


Рис. 3. Электрическая проводимость сенсоров SnO₂-PdO (кривая 1) и WO₃-PdO (кривая 2) в 200 ppm H₂ при различных стационарных температурах

Fig. 3. Electrical conductivity of the responses of the SnO₂-PdO sensors (curve 1) and WO₃-PdO (curve 2) in 200 ppm H₂ at various stationary temperatures

WO₃-PdO (кривая 2) от температуры, полученные в стационарных режимах при определении 200 ppm водорода по формуле 5. Как и следовало ожидать, характер температурной зависимости существенно отличается, поскольку газочувствительные материалы имеют разную природу. Максимальной чувствительности сенсор SnO₂-PdO достигает при 280°C, что же касается сенсора WO₃-PdO, то у него наблюдаются два максимума чувствительности – один при температуре 140°C, а другой при температуре 370°C. Существенно отличается также и зависимость электрической проводимости сенсора SnO₂-PdO от температуры при концентрации водорода 200 ppm (кривая 1 на рис. 3), от соответствующей зависимости электрической проводимости сенсора WO₃-PdO (кривая 1 на рис. 3), что также объясняется различием природы полупроводниковых материалов.

Сенсорный отклик при определении газа-восстановителя (водорода) полупроводником n-типа имеет донорный характер, то есть, приводит к увеличению концентрации носителей заряда (электронов)

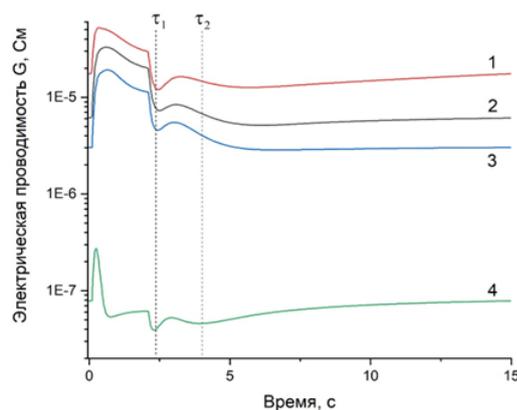


Рис. 4. Зависимость электрической проводимости сенсора SnO₂-PdO (кривые 1-3) и сенсора WO₃-PdO (кривая 4) от времени на протяжении одного измерительного цикла температурной модуляции (пояснения в тексте).

Fig. 4. Dependence of the electrical conductivity of the SnO₂-PdO sensor (curves 1-3) and the WO₃-PdO sensor (curve 4) on time during one measuring cycle of temperature modulation (explained in the text).

и электрической проводимости. Взаимодействие определяемых газов с полупроводниковым материалом в воздушной среде обычно протекает с участием хемосорбированного кислорода, который находится на поверхности в виде анионов O₂⁻, O⁻ и O²⁻ [61]. Один из наиболее вероятных каналов взаимодействия водорода с полупроводником можно представить в виде схемы:



В результате взаимодействия водорода с анионами кислорода увеличивается концентрация электронов в полупроводнике, соответствующее увеличение электропроводности является аналитическим сигналом сенсора.

Переход от стационарных режимов (рис. 2-3) к температурной модуляции сенсора позволяет значительно повысить как чувствительность сенсора, так и селективность всего анализа [56], однако природа хемосорбционных и химических процессов на поверхности металлоксидного полупроводника в этом случае может иметь особенности, которые пока еще мало исследованы [62].

На рисунке 1 показаны зависимости температуры от времени (кривая 1), а также электрической проводимости от времени на протяжении трех циклов «нагрев-охлаждение» для сенсора SnO₂-PdO. Кривая 1 показывает изменение электрической проводимости сенсора в 100 ppm водорода, кривая 3 – в 1% (10000 ppm) метана, а кривая 2 – в смеси, содержащей 50 ppm водорода и 0.5% метана. Как следует из рисунка 1, характер изменения электрической проводимости сенсора в различных средах существенно отличается, что предоставляет возможность для проведения селективного анализа.

Как показывает уравнение (6), на величину сенсорного отклика должна оказывать значительное влияние концентрация кислорода, поэтому были проведены исследования зависимости электрической проводимости сенсора SnO₂-PdO в газовых средах, имеющих одинаковую концентрацию водорода (200 ppm), но разные концентрации кислорода. Температурная модуляция сенсоров проводилась в том же режиме, как и на рисунке 1 – нагрев от 100 до 450°C проходил за 2 секунды, а охлаждение от 450°C до 100°C продолжалось 13 секунд. Кривая 1 на рисунке 4 показывает изменение электрической проводимости сенсора SnO₂-PdO в газовой среде, содержащей 200 ppm водорода и 2% кислорода (остальное – азот), кривая 2 была получена в среде, содержащей 200 ppm водорода и 20% кислорода (остальное – азот), кривая 3 – в среде, содержащей 200 ppm водорода в чистом кислороде. Как и следовало ожидать, увеличение концентрации кислорода приводило к снижению электропроводности, так как кислород является окислителем и его собственный отклик – акцепторный, то есть, он приводит к снижению концентрации носителей заряда (электронов) в полупроводнике n-типа. Однако следует обратить внимание на характерный максимум электропроводности в промежутке времени между τ_1 и τ_2 , который наблюдается при остывании сенсоров. Положение

этого максимума не зависит ни от концентрации кислорода, ни от природы металлоксидного материала (кривая 4 соответствует сенсору WO₃-PdO). Подобные максимумы на кривых зависимости электрической проводимости сенсора от времени (температуры) наблюдаются только в среде водорода или веществ, способных к дегидрогенизации (этанол) [63]. Таким образом, напрашивается вывод о специфическом характере взаимодействия водорода с поверхностью металлоксидных полупроводников, имеющих добавки оксида палладия.

Известно, что в металлоксидных полупроводниках, например, в SnO₂, возможен ионный (протонный) тип проводимости [64, 65]. Максимум на зависимости электропроводности от времени (температуры) трудно объяснить чем-то другим, кроме появления на поверхности полупроводника катионов водорода:



Таким образом, наряду с обычной электропроводностью оксидов металлов, вызванной движением электронов, дополнительный вклад может вносить и протонная электропроводность.

На кривых зависимости электропроводности сенсора SnO₂-PdO от времени при модуляции температуры при различных концентрациях метана в промежутке времени между τ_1 и τ_2 максимум отсутствует (рис. 5), на соответствующих кривых при различных концентрациях водорода максимум есть (рис. 6), что позволяет проводить качественный анализ газовых сред «водород в воздухе» и «метан в воздухе».

Существуют две задачи селективного определения газов. Первая из них – качественный и количественный анализ условно однокомпонентных систем. В данном случае – это системы «водород в воздухе» и «метан в воздухе». Как показано на рисунках 5 и 6, появление максимума электропроводности сенсора в среде водорода позволяет решить эту задачу. Вторая задача, определение состава

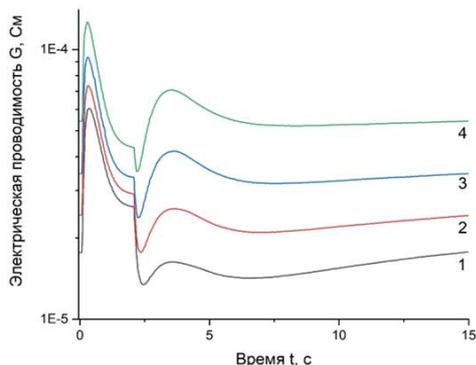


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления сенсора SnO₂-PdO от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов и обратно: 1 – 20 ppm H₂; 2 – 30 ppm H₂; 3 – 50 ppm H₂; 4 – 100 ppm H₂.

Fig. 5. Dependence of the electrical resistance of the SnO₂-PdO sensor on time during one measurement cycle when the temperature changes from 100 to 450 degrees and back: 1 – 20 ppm H₂; 2 – 30 ppm H₂; 3 – 50 ppm H₂; 4 – 100 ppm H₂.

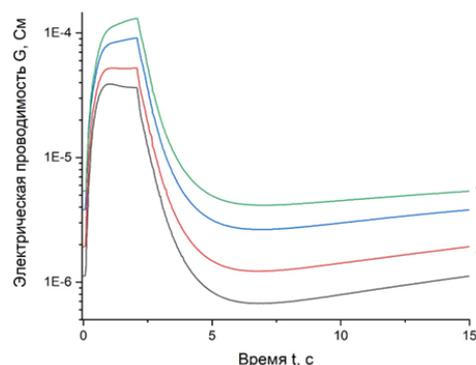


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления сенсора SnO₂-PdO от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов и обратно: 1 – 500 ppm CH₄; 2 – 1000 ppm CH₄; 3 – 3000 ppm CH₄; 4 – 6000 ppm CH₄.

Fig. 6. Dependence of the electrical resistance of the SnO₂-PdO sensor on time during one measurement cycle when the temperature changes from 100 to 450 degrees and back: 1 – 500 ppm CH₄; 2 – 1000 ppm CH₄; 3 – 3000 ppm CH₄; 4 – 6000 ppm CH₄.

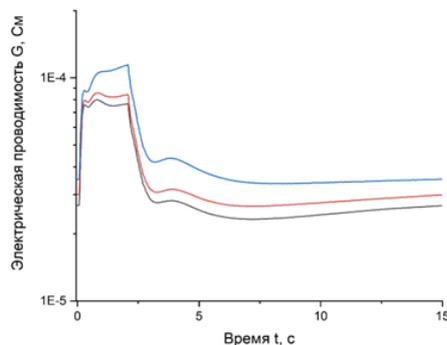


Рис. 7. Зависимость электрического сопротивления сенсора SnO₂-PdO от времени на протяжении одного цикла измерений при изменении температуры от 100 до 450 градусов и обратно: Кривая 1 – 2500 ppm CH₄ + 25 ppm H₂, кривая 2 – 3000 ppm CH₄ + 30 ppm H₂, кривая 3 – 5000 ppm CH₄ + 50 ppm H₂.

Fig. 7. Dependence of the electrical resistance of the SnO₂-PdO sensor on time during one measurement cycle when the temperature changes from 100 to 450 degrees and back: Curve 1 – 2500 ppm CH₄ + 25 ppm H₂, curve 2 – 3000 ppm CH₄ + 30 ppm H₂, curve 3 – 5000 ppm CH₄ + 50 ppm H₂.

смесей, более трудная. Однако предложенный нами подход позволяет решить и эту задачу при использовании единичного металлоксидного сенсора. Как показано на рисунках 1 и 7, при определении смеси метана и водорода на кривых зависимости электропроводности от времени (температуры) также можно заметить

максимум, причем его положение определяется составом смеси.

Заключение

Проведение селективного анализа может быть связано с созданием высокоселективных сенсоров, однако они до сих



не созданы, и неизвестно, будут ли созданы в принципе. Другой путь проведения селективного анализа предполагает использование набора нескольких малоселективных сенсоров (sensor array) или даже одного малоселективного сенсора, работающего в нестационарном режиме. В этом случае каждому газу или газовой смеси соответствует набор многомерных данных, формирующий образ данного газа или газовой смеси. Важной проблемой в этом случае является оптимальная обработка массивов многомерных данных.

Актуальное направление разработки сенсоров связано с созданием на их основе компактных недорогих аналитических приборов, способных проводить непрерывный экологический мониторинг в труднодоступных местах. В этом случае необходимо использовать не дорогие компьютерные процессоры, а микроконтроллеры, обладающие ограниченными вычислительными ресурсами. Микроконтроллеры не могут справиться с традиционными средствами обработки массивов многомерных данных, основанными на использовании искусственных нейронных сетей или методов, основанных на редукции размерности данных. Для создания недорогих аналитических приборов, основанных на микроконтроллерах, требуется использовать специальные алгоритмы обработки данных, основанные на исследовании природы взаимодействия аналитов с газочувствительными материалами сенсоров. В данной работе были исследованы механизмы сорбции водорода на газочувствительном металлоксидном материале, выявлены аномалии, которые могут быть использованы для селективного определения водорода не только в условно однокомпонентной системе, но и в смеси с другими газами.

Список литературы/References

1. Hübert T., Boon-brett L., Black G., Banach U., *Sensors and Actuators B: Chemical Hydrogen sensors – A review.*

При низкой температуре поверхности сорбция большая, но катализатор неактивен. При высокой температуре активизируется катализатор, но сорбция существенно уменьшается. Чередование нагрева и охлаждения позволяет в некоторые моменты времени соединить два важных фактора – значительную сорбцию газа и активное состояние катализатора (в первую очередь, оксида палладия). Именно в эти моменты, в начальной фазе охлаждения, были выявлены аномалии на кривых зависимости электропроводности от времени (температуры), которые явились предметом нашего исследования. Было показано, что наиболее вероятным объяснением этих дополнительных экстремумов при определении водорода в воздухе является вклад протонного механизма электропроводности наряду с обычным, электронным.

Наличие на кривых характерных экстремумов, связанных с сорбцией водорода, позволяет легко и эффективно обрабатывать многомерные данные, для этого достаточно найти координаты экстремумов. С этой вычислительной операцией легко справится даже недорогой микроконтроллер. Таким образом, открывается возможность создания недорогих компактных анализаторов водорода, способных работать автономно в течение длительного времени.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Sensors and Actuators B. 2011; 157: 329-352.

2. Qiu T., Zhou S., Ji J., Wu G., Yan W., Ling M., Liang C., High performance H₂ sensor based on rGO-wrapped SnO₂-Pd

- porous hollow spheres. *Ceram. Int.* 2022; 48(11): 15056-15063.
3. Meng X., Bi M., Xiao Q., Gao W., Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO₂ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy. Hydrogen Energy Publications LLC.* 2022; 47(5): 3157-3169.
 4. Oprea A., Moretton E., Bârsan N., Becker W.J., Wöllenstein J., Weimar U., Conduction model of SnO₂ thin films based on conductance and Hall effect measurements. *J. Appl. Phys.* 2006; 100(3): 033716.
 5. Liewhiran C., Tamaekong N., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S., Ultra-sensitive H₂+ sensors based on flame-spray-made Pd-loaded SnO₂+ sensing films. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 176(2): 893-905.
 6. Zhang S., Yin C., Yang L., Zhang Z., Han Z., Sensors and Actuators B : Chemical Investigation of the H₂ sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO₂ thin film. *Sensors Actuators B. Chem.* 2019; 283: 399-406.
 7. Luo N., Wang C., Zhang D., Guo M., Wang X., Cheng Z., Xu J., Sensors and Actuators B. Chemical Ultralow detection limit MEMS hydrogen sensor based on SnO₂ with oxygen vacancies. *Sensors Actuators B. Chem.* 2022; 354: 130982.
 8. Meng X., Bi M., Gao W. Rapid response hydrogen sensor based on Pd@Pt/SnO₂ hybrids at near-ambient temperature. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 370: 132406.
 9. Inyawilert K., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S., Liewhiran C., Sensors and Actuators B : Chemical Ultra-sensitive and highly selective H₂ sensors based on FSP-made Rh-substituted SnO₂ sensing films. *Sensors Actuators B. Chem.* 2017; 240: 1141-1152.
 10. Motaung D.E., Mhlongo G.H., Makgwane P.R., Dhonge B.P., Cummings F.R., Swart H.C., Sinha S., Sensors and Actuators B : Chemical Ultra-high sensitive and selective H₂ gas sensor manifested by interface of n – n heterostructure of CeO₂ - SnO₂ nanoparticles. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 254: 984-995.
 11. Cai L., Zhu S., Wu G., Jiao F., Li W., Wang X., An Y., Hu Y., Sun J., Dong X., Highly sensitive H₂ sensor based on PdO-decorated WO₃ nanospindle p-n heterostructure. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020; 45(55): 31327-31340.
 12. Ding W., Ansari N., Yang Y., Bachagha K., Superiorly sensitive and selective H₂ sensor based on p-n heterojunction of WO₃-CoO nanohybrids and its sensing mechanism. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021; 46(56): 28823-28837.
 13. Zhu S., Tian Q., Wu G., Bian W., Sun N., Wang X., Li C., Zhang Y., Dou H., Gong C., Highly sensitive and stable H₂ gas sensor based on p-PdO-n-WO₃-heterostructure-homogeneously-dispersing thin film. *Int. J. Hydrogen Energy. Hydrogen Energy Publications LLC,* 2022; 47: 17821-17834
 14. Mineo G., Moulae K., Neri G., Mirabella S., Bruno E. H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ nanorods. *Sensors Actuators B Chem.* 2021; 348: 130704.
 15. Zhao M., Huang J.X., Ong C.W. Sensors and Actuators B : Chemical Diffusion-controlled H₂ sensors composed of Pd-coated highly porous WO₃ nanocluster films. *Sensors Actuators B. Chem.* 2014; 191: 711-718.
 16. Lee Y., Kalanur S.S., Shim G., Park J., Seo H. Sensors and Actuators B : Chemical Highly sensitive gasochromic H₂ sensing by nano-columnar WO₃ -Pd films with surface moisture. *Sensors Actuators B. Chem.* 2017; 238: 111-119.
 17. Zhou R., Lin X., Xue D., Zong F., Zhang J., Duan X., Li Q., Wang T. Sensors and Actuators B : Chemical Enhanced H₂ gas sensing properties by Pd-loaded urchin-like W₁₈O₄₉ hierarchical nanostructures. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 260: 900-907.
 18. Lee J., Kim S.Y., Yoo H.S., Lee W.



- Pd-WO₃ chemiresistive sensor with reinforced self-assembly for hydrogen detection at room temperature. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 368: 132236.
19. Senguttuvan T.D., Srivastava V., Tawal J.S., Mishra M., Srivastava S., Jain K. Gas sensing properties of nanocrystalline tungsten oxide synthesized by acid precipitation method. *Sensors Actuators, B Chem.* 2010; 150(1): 384-388.
20. Boudiba A., Zhang C., Umek P., Bittencourt C., Snyders R., Olivier M.G., Debliquy M. Sensitive and rapid hydrogen sensors based on Pd-WO₃ thick films with different morphologies. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013; 38(5): 2565-2577.
21. Horprathum M., Srichaiyaperk T., Samransuksamer B., Wisitsoraat A., Eiamchai, P., Limwichean S., Chananonawathorn C., Aiempanakit K., Nuntawong N., Patthanasettakul V. Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO₃ nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014; 6(24): 22051-22060.
22. Zhang C., Boudiba A., Navio C., Bittencourt C., Olivier M., Snyders R., Debliquy M. Highly sensitive hydrogen sensors based on co-sputtered platinum-activated tungsten oxide films. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010; 36(1): 1107-1114.
23. Drmosh Q.A., Hendi A.H., Hossain M.K., Yamani Z.H., Moqbel R.A., Hezam A., UV-activated gold decorated rGO/ZnO heterostructured nanocomposite sensor for efficient room temperature H₂ detection. *Sensors Actuators, B Chem.* 2019; 290: 666-675.
24. Kumar G.S., Xuejin L., Du Y., Geng Y., Hong X. UV-light enhanced high sensitive hydrogen (H₂) sensor based on spherical Au nanoparticles on ZnO nanostructured thin films. *J. Alloys Compd.* 2019; 798: 467-477.
25. Adachi Y. Enhancement of H₂ gas sensing properties of ZnO films by Mg alloying. *Surfaces and Interfaces.* 2022; 28: 101597.
26. Du Y., Gao S., Mao Z., Zhang C., Zhao Q., Zhang S. Sensors and Actuators B: Chemical Aerobic and anaerobic H₂ sensing sensors fabricated by diffusion membranes depositing on Pt-ZnO film. *Sensors Actuators B. Chem.* 2017; 252: 239-250.
27. Kim H., Pak Y., Jeong Y., Kim W., Kim J., Young G. Sensors and Actuators B: Chemical Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 262: 460-468.
28. Kim J., Mirzaei A., Woo H., Sub S. Sensors and Actuators B: Chemical Pd functionalization on ZnO nanowires for enhanced sensitivity and selectivity to hydrogen gas. *Sensors Actuators B. Chem.* 2019; 297; 126693.
29. Bao Y., Wei P., Xia X., Huang Z., Homewood K., Gao Y. Remarkably enhanced H₂ response and detection range in Nb doped rutile/anatase heterophase junction TiO₂ thin film hydrogen sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2019; 301: 127143.
30. Kumaresan M., Venkatachalam M., Saroja M., Gowthaman P. TiO₂ nanofibers decorated with monodispersed WO₃ heterostructure sensors for high gas sensing performance towards H₂ gas. *Inorg. Chem. Commun.* 2021; 129: 108663.
31. Kim H., Moon W., Jun, Y., Hong S. High H₂ sensing performance in hydrogen trititanate-derived TiO₂. 2006; 120: 63-68.
32. Xia X., Wu W., Wang Z., Bao Y., Huang Z., Gao Y. Sensors and Actuators B: Chemical A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO₂ thin films with low concentration detecting limit and short response time. *Sensors Actuators B. Chem.* 2016; 234: 192-200.
33. Yoo K.S., Park S.H., Kang J.H. Nano-grained thin-film indium tin oxide gas sensors for H₂ detection. *Sensors and Actuators* 2005; 108: 159-164.
34. Steinebach H., Kannan S., Rieth L., Solzbacher F. Sensors and Actuators B: Chemical H₂ gas sensor performance of



- NiO at high temperatures in gas mixtures. *Sensors Actuators B. Chem.* 2010; 151(1): 162-168.
35. Abdul R., Sabirin A., Zhen J., Field M.R., Austin M., *Sensors and Actuators B: Chemical Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. Sensors Actuators B. Chem.* 2013; 176; 149-156.
36. Lu S., Zhang Y., Liu J., Li H.Y., Hu Z., Luo X., Gao N., Zhang B., Jiang J., Zhong A. Sensitive H₂ gas sensors based on SnO₂ nanowires. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 345: 130334.
37. Pradeep N., Venkatraman U., Grace A.N. Flexible hydrogen gas sensor: ZnO decorated SnO₂ nanowire on over head projector (OHP) sheet substrate. *Mater. Today Proc.* 2019; 45: 4073-4080.
38. Zappa D., Kaur N., Moumen A., Comini E. Metal Oxide Nanowire-Based Sensor Array for Hydrogen Detection. *Micromachines.* 2023; 14: 2124.
39. Kim J., Mirzaei A., Woo H., Sub S. *Sensors and Actuators B: Chemical Improving the hydrogen sensing properties of SnO₂ nanowire-based conductometric sensors by Pd-decoration. Sensors Actuators B. Chem.* 2019; 285: 358-367.
40. Shaposhnik A.V., Shaposhnik D.A., Turishchev S.Y., Chuvenkova O.A., Ryabtsev S.V., Vasiliev A.A., Vilanova X., Hernandez-Ramirez F., Morante J.R. Gas sensing properties of individual SnO₂ nanowires and SnO₂ sol-gel nanocomposites. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019; 10: 1380-1390.
41. Aysha Parveen R., Ajay Rakkesh R., Durgalakshmi D., Balakumar S. Graphene-Ag₂S hybrid nanostructures: A hybrid gas sensor for room temperature hydrogen sensing application. *Mater. Lett.* 2021; 303: 130470.
42. Zhu Z., Liu C., Jiang F., Liu J., Ma X., Liu P., Xu J., Wang L., Huang R. Flexible and lightweight Ti₃C₂T_x MXene@Pd colloidal nanoclusters paper film as novel H₂ sensor. *J. Hazard. Mater.* 2020; 399: 123054.
43. Tabares G., Redondo-Cubero A., Vazquez L., Revenga M., Cortijo-Campos S., Lorenzo E., de Andrés A., Ruiz E., Pau J.L. A route to detect H₂ in ambient conditions using a sensor based on reduced graphene oxide. *Sensors Actuators, A Phys.* 2020; 304: 111884.
44. Wu J., Guo Y., Wang Y., Zhu H., Zhang X. Ti₃C₂ MXene-derived sodium titanate nanoribbons for conductometric hydrogen gas sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 361: 131693.
45. Lee S., Kang Y., Lee J., Kim J., Shin J.W., Sim S., Go D., Jo E., Kye S., Kim J. Atomic layer deposited Pt nanoparticles on functionalized MoS₂ as highly sensitive H₂ sensor. *Appl. Surf. Sci.* 2022; 571: 151256.
46. Rasch F., Postica V., Schütt F., Kumar Y., Shaygan A., Lohe M.R., Feng X., Adelung R., Lupan O. *Sensors and Actuators B: Chemical Highly selective and ultra-low power consumption metal oxide based hydrogen gas sensor employing graphene oxide as molecular sieve. Sensors Actuators B. Chem.* 2020; 320: 128363.
47. Su P., Chuang Y. *Sensors and Actuators B: Chemical Flexible H₂ sensors fabricated by layer-by-layer self-assembly thin film of multi-walled carbon nanotubes and modified in situ with Pd nanoparticles. Sensors Actuators B. Chem.* 2010; 145(1): 521-526.
48. Katsuki A., Fukui K. H₂ selective gas sensor based on SnO₂. *Sensors Actuators, B Chem.* 1998; 52(1-2): 30-37.
49. Weh T., Fleischer M., Meixner H. Optimization of physical filtering for selective high temperature H₂ sensors. *Sensors and Actuators B.* 2000; 68: 146-150.
50. Fleischer, M., Seth, M., Kohl, C., & Meixner, H.P. (1996). A selective H₂ sensor implemented using Ga₂O₃ thin-films which are covered with a gas-filtering SiO₂ layer. *Sensors and Actuators B-chemical*, 1996; 36: 297-302.
51. Meng X., Zhang Q., Zhang S., He Z. The Enhanced H₂ Selectivity of SnO₂ Gas Sensors with the Deposited SiO₂ Filters on Surface of the Sensors. *Sensors.* 2019; 19:



2478.

52. Layer M. Hydrogen Sensing Performance of ZnO Schottky Diodes in Humid Ambient Conditions with PMMA. *Sensors*. 2020; 20: 835

53. Yakovlev P.V., Shaposhnik A.V., Voishchev V.S., Kotov V.V., Ryabtsev S.V.. Determination of gases using polymer-coated semiconductor sensors. *J. Anal. Chem.* 2002; 57(3): 276-279.

54. Huo L., Yang X., Liu Z., Tian X., Qi T., Wang X., Yu K., Sun J., Fan M. Sensors and Actuators B: Chemical Modulation of potential barrier heights in Co₃O₄ / SnO₂ heterojunctions for highly H₂-selective sensors. *Sensors Actuators B. Chem.*, 2017; 244: 694-700.

55. Krivetskiy V., Efitov A., Arkhipenko A., Vladimirova S., Rummyantseva M., Dolenko S., Gaskov A. Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018; 254:502-513.

56. Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A., Vasiliev A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2021; 334(18): 129376.

57. Vasiliev A., Shaposhnik A., Moskalev P., Kul O. SnO₂ – PdO_x and Selective Determination of CO and H₂ in Air. *Sensors*. 2023;. 23: 373058.

58. Fetisov V., Davardoost H., Mogylevets V. Technological Aspects of Methane–Hydrogen Mixture Transportation through Operating Gas Pipelines Considering Industrial and Fire Safety. *Fire*. 2023; 6(10)

59. Shaposhnik A., Moskalev P., Sizask E., Ryabtsev S., Vasiliev A. Selective

detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor. *Sensors (Switzerland)*. 2019;19(5): 1135.

60. Shaposhnik A. V., Zviagin A. A., Ryabtsev S. V., Dyakonova O. V., Vysotskaya E. A. Synthesis and sensory properties of tungsten (VI) oxide-based nanomaterials. *Kondensirovannyye Sredy I Mezhfaznyye Granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2024; 26(2): 349-355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

61. Krivetskiy V.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors. *Russian Chemical Reviews*. 2013; 82(10): 917-941. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n10ABEH004366>

62. SHaposhnik A.V. Opredelenie optimal'nyh temperaturnykh rezhimov poluprovodnikovyyh sensorov. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2008; 8(3): 501-506. (In Russ.)

63. Shaposhnik A., Moskalev P., Vasiliev A. Selective Detection of Hydrogen and Hydrogen Containing Gases with Metal Oxide Gas Sensor Operating in Non-Stationary Thermal Regime. *Proceedings*. 2019; 14(1):2. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019014002>.

64. Hara S., Sakamoto H., Miyayama M., Kudo T. Proton-conducting properties of hydrated tin dioxide as an electrolyte for fuel cells at intermediate temperature. *Solid State Ionics*. 2002; 154: 679-685.

65. Dobrovolsky Y., Leonova L, Nadkhina S., Panina N. Low-temperature proton conductivity in hydrated and nonhydrated tin dioxide. *Solid State Ionics*. 1999; 119(1): 275-279.

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Шапошник – д.х.н., заведующий кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

A.V. Shaposhnik – Doctor of Chemistry, Head of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia, E-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com



А.А. Звягин – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

О.А. Арефьева – технолог, АО НПО ПРИБОР, Санкт-Петербург, Россия

О.В. Дьяконова – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

С.В. Рябцев – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией физического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

А.А. Васильев – д.т.н., зав. лаборатории сенсорных систем, государственный университет «Дубна», Россия

A.A. Zviagin – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia. E-mail: a.a.zviagin@rambler.ru

O.A. Arefieva – researcher of Joint-Stock-Company Scientific and Production Association "Pribor", Saint Petersburg, Russia

O.V. Dyakonova – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia. E-mail: dyakol@yandex.ru

S.V. Ryabtsev – Doctor of Physics and mathematics, Head of Laboratory of Physics Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russia. E-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

A.A. Vasiliev – professor, head of sensor laboratory, State University «Dubna», Russia

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 02.04.2024; принята к публикации 03.04.2024.

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 02.04.2024; accepted for publication 03.04.2024.