



УДК 543.061:547.281.1

Сенсорные свойства наноматериалов на основе диоксида олова по отношению к сероводороду

Шапошник А.В.¹, Сизаск Е.А.¹, Корчагина С.Н.¹, Звягин А.А.¹,
Рябцев С.В.², Назаренко И.Н.¹

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж
²ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20/2014 г.

Аннотация

Исследованы сенсорные свойства нанодисперсного материала на основе диоксида олова по отношению к низким концентрациям паров сероводорода в воздухе. Порошок диоксида олова с размером частиц 4-6 нм получали в результате термической обработки золя оловянной кислоты. Газочувствительный материал был получен золь-гель методом. Наибольший отклик к сероводороду получен для сенсора состава SnO₂ + 3% CuO. Предел обнаружения сероводорода составил менее 10 ppm.

Ключевые слова: сероводород, металлоксидный сенсор, диоксид олова, нанопорошок

Sensor properties of SnO₂ based nanomaterial toward hydrogen sulfide has been investigated. Tin dioxide nanopowder prepared by thermal treatment of the sol of tin acid. Tin dioxide nanopowder with mean size 4-6 nm has been obtained by annealing sol of stannic acid. Gas sensing material we obtained by sol gel method.

Keywords: hydrogen sulfide, metal oxide sensor, tin dioxide, nanopowder

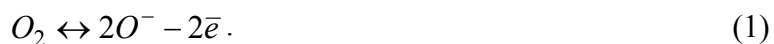
Введение

Сероводород является очень опасным для здоровья человека газом, оказывающим необратимое воздействие на нервную систему. Вдыхание паров сероводорода способно вызывать состояние комы и даже приводить к летальному исходу. В связи с этим детектирование сероводорода является очень важной практической задачей, особенно, в газовой и нефтяной промышленности, в пищевой промышленности, в химии, в сельском хозяйстве, а также в медицинской диагностике.

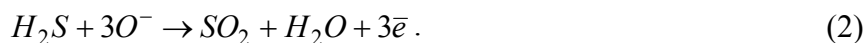
В настоящее время для определения сероводорода в воздухе используют приборы на основе газовых сенсоров. Среди газовых сенсоров наибольшее распространение получили оптические, электрохимические и кондуктометрические (полупроводниковые) сенсоры.

Принцип действия кондуктометрических металлоксидных сенсоров (МОХ-сенсоров) основан на зависимости электропроводности полупроводникового материала от состава газовой среды, в которой он находится. Если сенсор, выполненный из полупроводникового материала, обладающего электрической проводимостью n-типа, находится на воздухе, то на поверхности материала

происходит хемосорбция молекул кислорода воздуха, которая приводит к снижению его электропроводности за счет уменьшения концентрации свободных электронов. Например, при температурах 250-400 °С восстановление молекулярного кислорода приводит к появлению анионов O^- и O^{2-} :



Сорбция восстановителей на поверхности полупроводника приводит к их окислению:



В результате электрохимической реакции электроны переходят в полупроводник и снижают его электрическое сопротивление. В качестве аналитического сигнала (G) кондуктометрического сенсора обычно используют относительную разность электропроводностей газочувствительного слоя в анализируемой среде (σ) и в эталонной среде, например, в воздухе (σ_0):

$$G = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0 . \quad (3)$$

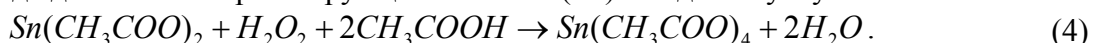
Для создания газочувствительного слоя при определении паров сероводорода могут быть использованы материалы на основе диоксида олова, полученного гидролизом хлорида олова (+4) [1]. Ее недостатком является необходимость длительной и трудоемкой очистки золя оловянной кислоты от хлорид-ионов. В данной работе в качестве прекурсора использовался ацетат олова (+2).

Основной целью данной работы является создание полупроводниковых сенсоров с газочувствительными слоями на основе SnO_2 с добавками Pd, Au и CuO, полученными с помощью золь-гель технологии, а также определение их сенсорных свойств по отношению к парам сероводорода.

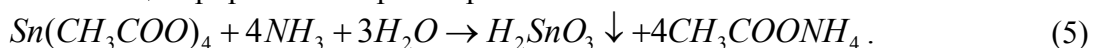
Эксперимент

Для создания газочувствительных сенсоров необходимо использовать материалы, обладающие большой удельной площадью поверхности. В работе использовали сенсорные слои на основе диоксида олова, полученные золь-гель методом [2,3].

На первом этапе получали ацетат олова (+4), для этого избыток пероксида водорода добавлялся к раствору ацетата олова (+2) в ледяной уксусной кислоте:



На втором этапе происходило образование золя α -оловянной кислоты при добавлении концентрированного раствора аммиака:



Коллоидные частицы оловянной кислоты выделяли центрифугированием. Порошок диоксида олова с размером частиц 4-6 нм образовывался в результате прокаливании оловянной кислоты:



Далее к нанопорошку добавляли вещества, обладающие каталитическими свойствами. Для внесения катализаторов нанопорошок диоксида олова пропитывали солями металлов и отжигали. В результате отжига мог происходить процесс восстановления металлов катализаторов из их солей. При создании газочувствительных материалов в качестве каталитических добавок традиционно используют палладий и золото. Эти катализаторы использовались и в данной работе. Однако наряду с катализаторами в состав газочувствительных слоев добавлялся

оксид меди (+2), способный химически взаимодействовать с сероводородом с образованием сульфида меди (+2). Для формирования газочувствительного слоя сенсорные материалы смешивали с этиленгликолем до образования однородной пасты. Полученная паста наносилась на специальную диэлектрическую подложку с платиновыми электродами. Затем проводился отжиг пасты при температуре 750 °С. После охлаждения подложка закреплялась на корпус ТО-8.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 показана зависимость отклика сенсора от концентрации сероводорода при температуре поверхности сенсора 250 °С.

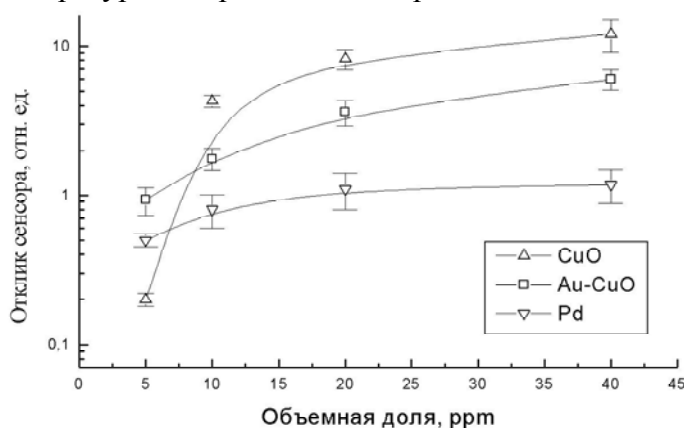


Рис. 1. Зависимость откликов сенсоров от концентрации сероводорода

Полученные зависимости показывают, что наибольшее значение отклика наблюдается для сенсора на основе SnO₂ с добавкой 3 % CuO. Его отклик при 10 ppm в 3 раза выше отклика сенсора на основе SnO₂ с добавкой 2 % CuO и 2 % Au и практически в 10 раз выше отклика сенсора на основе SnO₂ с добавкой 3 % Pd. Однако существенным недостатком такого сенсора является довольно маленький отклик при концентрациях сероводорода менее 10 ppm.

Сенсорные свойства зависят не только от состава материала газочувствительного слоя и его удельной площади поверхности, но также и от рабочей температуры газочувствительного слоя. На рисунке 2 показаны зависимости откликов сенсоров от температуры при определении паров сероводорода в воздухе.

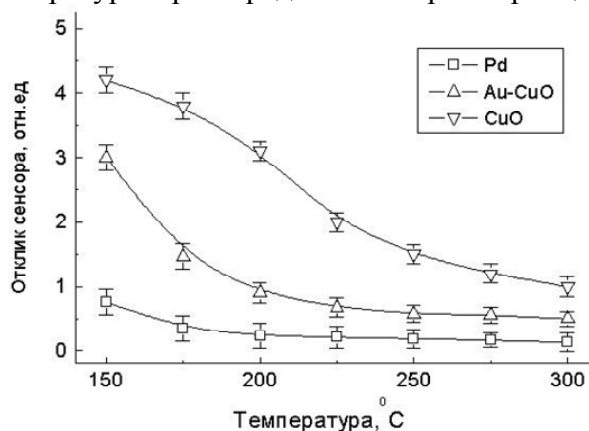


Рис. 2. Зависимость откликов сенсоров от температуры газочувствительного слоя

Как показано на рис. 2, у сенсора с добавкой оксида меди (+2) при повышении температуры отклик уменьшаются.

Заключение

Процесс определения паров сероводорода принципиально отличается от определения других газов-восстановителей, так как в процессе анализа происходит изменение фазового состава поверхности материала газочувствительного слоя и за счет этого удается определять концентрации сероводорода на уровне ниже 10 ppm.

*Работа выполнена при поддержке грантов РНФ № 14-13-01470
и РФФИ 13-04-97542/14 р_центр_а.*

Список литературы

1. Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние структуры и химии поверхности на сенсорные свойства // Известия РАН. Серия химическая. 2008. Т. 57. С. 1086-1105
2. Мешкова Н.Л., Рябцев С.В., Шапошник А.В., Звягин А.А. Определение сероводорода полупроводниковыми газовыми сенсорами // Сборник материалов XIII Международной конференции (ИОНИТЫ-2011). 2011. С.310-312.
3. Шапошник Д.А., Звягин А.А., Васильев А.А., Корчагина С.Н. и др. Получение и применение высокодисперсного наноматериала диоксида олова в создании газовых сенсоров // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» («ФАГРАН-2010»). 2010. Т.1. С.477-479.

Шапошник Алексей Владимирович – зав. кафедрой химии, д.х.н., Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, тел.(473) 253-76-78

Сизаск Елена Александровна – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, тел.(473) 253-76-78

Корчагина Светлана Николаевна – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, тел.(473) 253-76-78

Звягин Алексей Алексеевич – К.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, тел.(473) 253-76-78

Рябцев Станислав Викторович – зав.лабораторией кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный университет, физический факультет, Воронеж

Назаренко Игорь Николаевич – доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Shaposhnik Alexey A. – head of chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, ash@agrochem.vsau.ru

Sizask Elena A. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh,

Korchagina Svetlana N. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Zviagin Alexey A. – docent, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, a.a.zviagin@rambler.ru

Riyabtsev Stanislav V. – head of laboratory, Voronezh State University, Voronezh

Nazarenko Igor N. – docent, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh