



УДК 541.183

Сорбционные процессы на поверхности металлоксидного газового сенсора при определении низких концентраций сероводорода

Мешкова Н.Л., Звягин А.А., Шапошник А.В., Назаренко И.Н.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 27.02.2012 г.

Аннотация

Для создания газочувствительных слоев металлоксидных сенсоров использовали спекание нанопорошка диоксида олова с каталитическими добавками. Порошок диоксида олова был синтезирован термической дегидратацией коллоидных частиц оловянной кислоты, полученных гидролизом ацетата олова. Каталитические добавки Pd, Pt, Au и CuO увеличили сенсорный отклик по отношению к сероводороду. Наименьший предел обнаружения сероводорода был достигнут сенсором с добавкой CuO и составил менее 1 ppm.

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

To create a gas-sensitive layers of metal oxide sensors used nanopowder sintering of tin dioxide with catalytic additives. Tin dioxide powder was synthesized by thermal dehydration of the colloidal particles of tin acids obtained by hydrolysis of the acetate of tin. Catalytic addition of Pd, Pt, Au and CuO increased sensory response in relation to hydrogen sulfide. The lowest detection limit for hydrogen sulfide sensor was achieved with the addition of CuO to less than 1 ppm

Keywords: metal-oxide sensors, nanopowder, tin dioxide, hydrogen sulfide

Введение

Светлые и легкие виды нефти, источники которой расположены в северокавказском и в каспийском регионах, представляют большой интерес для нефтеперерабатывающей промышленности. Однако для нефти этих регионов характерно высокое содержание сероводорода и меркаптана. Например, в астраханской нефти содержание сероводорода доходит до 30%. Нефть с высоким содержанием сероводорода непригодна для прямого использования и требует дополнительной очистки. Для очистки от сероводорода нефть пропускают через водные растворы щелочей, подвергают отдувке (десорбция в потоке газа) или ректификации с целью удаления серосодержащих кислот.

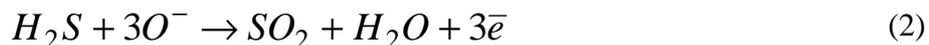
Высокая химическая активность сероводорода вызывает коррозию металлоконструкций и снижает срок их эксплуатации, что увеличивает затраты добычи нефти примерно на 30 %. Токсичность сероводорода и меркаптанов осложняет добычу и переработку, требуя их удаления для обеспечения безопасности обслуживающего персонала.

Для контроля состава воздуха рабочей зоны и управления технологическим процессом используют различные устройства, позволяющие определять содержание сероводорода. В настоящее время для определения сероводорода в воздухе используют приборы на основе газовых сенсоров. Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили оптические, электрохимические и кондуктометрические (полупроводниковые).

Принцип действия полупроводниковых металлоксидных (МОХ) сенсоров основан на изменении электропроводности полупроводникового материала в различных газовых средах. Если металлоксидный сенсор на основе полупроводника n-типа находится на воздухе при рабочей температуре порядка 350°C, то хемосорбция молекул кислорода приводит к снижению его электропроводности в связи с уменьшением концентрации свободных электронов:



При попадании в воздушную среду паров аналитов-восстановителей и их последующей сорбции на поверхности полупроводника протекает окислительно-восстановительный процесс, в результате которого электроны возвращаются в полупроводник и повышают его электропроводность. Например, при сорбции сероводорода может происходить процесс его окисления до диоксида серы и воды:



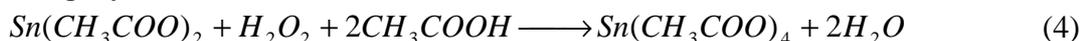
Аналитический сигнал G полупроводникового сенсора обычно определяют как относительную разность электропроводностей газочувствительного слоя в анализируемой среде (σ) и в эталонной среде, например, в воздухе (σ_0):

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

Эксперимент

Для создания высокочувствительных МОХ-сенсоров требуется использование полупроводниковых материалов, обладающих высокой сорбционной активностью, что предполагает наличие развитой площади поверхности. Для получения таких материалов используют различные методы, например, магнетронное напыление, являющееся разновидностью CVD (chemical vapor deposition). В данной работе для создания газочувствительного слоя применяли золь-гель метод [1-3].

На первом этапе был получен нанопорошок диоксида олова. К раствору ацетата олова (+2) в ледяной уксусной кислоте добавляли избыток пероксида водорода, в результате чего олово окислялось:



Золь α -оловянной кислоты образовывался при добавлении к раствору небольших количеств концентрированного аммиака:



Полученную нанодисперсную оловянную кислоту осаждали центрифугированием, промывали, просушивали и прокаливали при 400-500°C, в результате чего она превращалась в нанопорошок диоксида олова:



Снимки зерен SnO_2 , полученные на просвечивающем электронном микроскопе, показаны на рис. 1. Как показывают данные электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, средний размер зерен составляет 3-7 нм [4,5].

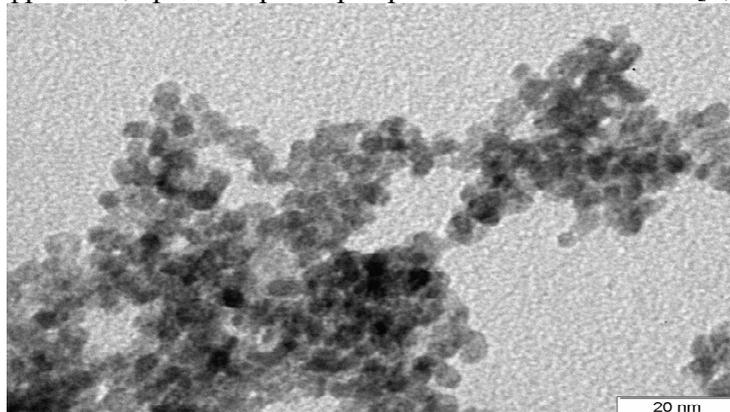


Рис. 1. Изображение зерен SnO_2 , полученное на просвечивающем электронном микроскопе

В дальнейшем к нанопорошку диоксида олова добавляли вещества, обладающие высокой каталитической активностью, и вязкий жидкий наполнитель, превращающий порошок в пасту. В качестве каталитических добавок использовали тетраамминплатины (+2) нитрат, тетраамминпалладия (+2) нитрат, водорода тетрахлоороаурат (+3), меди (+2) нитрат, а в качестве связующего вещества – этандиол-1,2. Полученную пасту наносили на диэлектрическую подложку, выполненную из оксида алюминия. С одной стороны подложки находится платиновая дорожка, выполняющая роль нагревателя, с другой - платиновые электроды, на которые наносится газочувствительный слой.

Нанесенную на диэлектрическую подложку пасту высушивали при 150 °С и отжигали 15 минут при 700 °С. При отжиге происходило формирование высокодисперсного наноматериала в результате частичного сращивания зерен диоксида олова, а также восстановление благородных металлов (Pd, Pt, Au, Cu) из их солей и выгорание связующего вещества.

Исследование характеристик сенсоров проводилось в проточном режиме. Газовые смеси создавались при использовании газосмесительной установки «МИКРОГАЗ-Ф-12» и источника микропотока «Сероводород» ИМ ИМ03-М-А2. В соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерения компонентов в газовых средах (ГОСТ 8.578-2008) данный источник микропотока является рабочим эталоном 1-го разряда.

Для обеспечения работы газосмесительной установки был использован безмасляный компрессор и фильтр «Поток-01», содержащий цеолиты и активированный уголь.

Определение сенсорных свойств полученных материалов по отношению к сероводороду проводили в стационарных температурных режимах работы. Для этого использовали автоматизированный прибор, позволяющий задавать необходимую рабочую температуру сенсора и поддерживать ее при проведении измерений, а также регистрировать изменение сопротивления газочувствительного слоя в процессе определения его электрофизических характеристик. Результаты измерений сопротивления сенсора в режиме on-line выводились на монитор компьютера, а также регистрировались для последующей обработки.

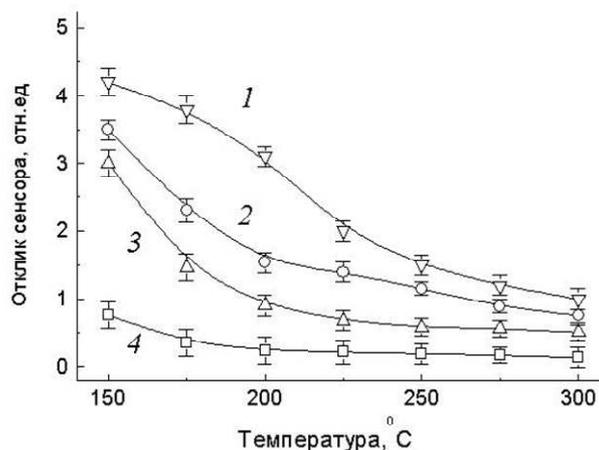


Рис. 2. Зависимость отклика сенсоров от температуры (пояснения в тексте)

Отклик сенсора определяли, сравнивая его электропроводность в исследуемой среде с электропроводностью в чистом воздухе по формуле (3). На рисунке 2 показана зависимость отклика сенсоров от температуры газочувствительного слоя при концентрации сероводорода 10 ppm. Были испытаны сенсоры на основе диоксида олова с различными каталитическими добавками: 3 % CuO (кривая 1), 2 % Pd + 2 % Pt (кривая 2), 2 % Au + 2 % CuO (кривая 3), 3 % Pd (кривая 4).

Как следует из рисунка 2, повышение температуры приводит к уменьшению отклика сенсоров, что связано со снижением сорбции сероводорода.

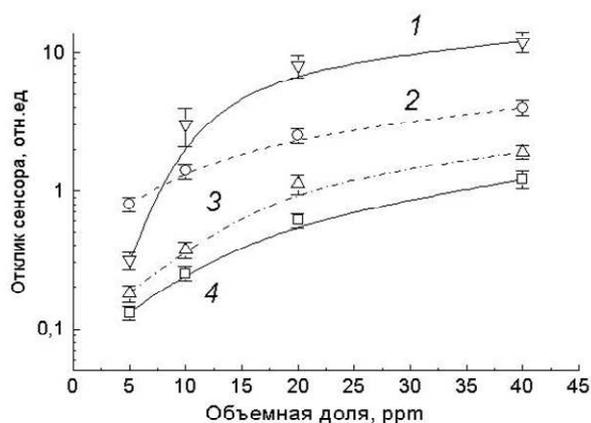


Рис. 3. Градуировочные кривые сенсоров с газочувствительными слоями различного состава (1- $\text{SnO}_2 + 3\% \text{CuO}$, 2- $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Pd} + 2\% \text{Pt}$, 3- $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Au} + 2\% \text{CuO}$, 4- $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$)

На рисунке 3 представлены градуировочные зависимости сенсоров с различными газочувствительными слоями (температура сенсоров составляла 200 °C). Полученные зависимости описываются степенными функциями $G = a \cdot \phi^b$ (где G – отклик сенсора, ϕ – объемная доля, выраженная в ppm, b – степенной коэффициент). Коэффициенты детерминации во всех случаях превышали 0,987.

Таблица 1. Чувствительность и пределы обнаружения металлооксидных сенсоров при определении сероводорода в воздухе

Состав сенсора	Чувствительность, отн.ед./ppm	Предел обнаружения, ppm
SnO ₂ +3%CuO	0.55±0.06	1
SnO ₂ +2%Pd+2%Pt	0.07±0.01	8
SnO ₂ +2%Au+2%CuO	0.03±0.01	18
SnO ₂ +3%Pd	0.02±0.01	28

Как следует из табл. 1, наибольшую чувствительность при определении сероводорода показал сенсор на основе диоксида олова с добавкой 3 % CuO. На поверхности этого газочувствительного слоя в присутствии сероводорода протекает обратимый фазовый переход, связанный с образованием сульфида меди:



Электрофизические характеристики сульфида олова (+2) существенно отличаются от характеристик оксида олова (+2), что и приводит к значительному повышению отклика.

Для оценки стабильности показаний сенсора проводились расчеты относительного стандартного отклонения, которое во всех измерениях не превышало 12 %.

Заключение

В результате повышения дисперсности сенсорного слоя, подбора его состава, а также использования оптимальной рабочей температуры удалось достигнуть низких пределов обнаружения при определении сероводорода в воздухе (1 ppm).

*Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП 02.527.11.2008
и У.М.Н.И.К №5 2011.*

Список литературы

1. Мешкова Н.Л., Рябцев С.В., Шапошник А.В. и др. Определение сероводорода полупроводниковыми газовыми сенсорами // Сборник материалов XIII Международной конференции (ИОНИТЫ-2011). Воронеж: 2011. С. 310-312.
2. Шапошник А.В., Звягин А.А., Корчагина С.Н. и др. Селективное определение аммиака и его производных в воздухе с использованием металлооксидного сенсора и микрореактора // Сборник материалов III Всероссийского симпозиума. Краснодар: 2011. С. 283.
3. Звягин А.А. Автореферат на соискание ученой степени кандидата ученой степени химических наук. Воронеж: 2011. 16с.
4. Звягин А.А., Корчагина С.Н., Мешкова Н.Л. и др. Определение формальдегида в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010.Т. Вып.5. С. 769-773.
5. Шапошник Д.А., Звягин А.А., Васильев А.А. 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»)(Воронеж).2010.Т.1.- С. 477-479.

Мешкова Наталья Леонидовна – аспирант кафедры химии, Воронежский аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, тел.(4732)53-76-78

Звягин Алексей Алексеевич - ассистент кафедры химии, Воронежский аграрный университет им.императора Петра I, Воронеж

Шапошник Алексей Владимирович – д.х.н., заведующий кафедрой химии Воронежский аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж.

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

Meshkova Natalia L. – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: n.l.meshkova@rambler.ru

Zviagin Alexey A. – teaching assistant, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh.

Shaposhnik Alexey A. – head of chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh.

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