Дослідження стабільності довготривалої роботи адсорбційно - напівпровідникових газових сенсорів на основі SnO_2 з добавками кобальту

Н.П. Максимович, І.П. Матушко, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул.Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна; e-mail:**n.maximovich@gmail.com**

Надійшла: 16 квітня 2011 р./ Прийнята до друку: 6 жовтня 2011 р.

Досліджено стабільність адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі SnO_2 з добавками кобальту під час їх довготривалої роботи. Показано, що з часом роботи сенсори не втрачають чутливості до H_2 (концентрація 40 ppm) і за чутливістю і стабільністю не поступаються аналогічним сенсорам з добавками паладію. Показано, що первинне електротермотренування та періодична калібровка сенсора покращує характеристики стабільності сенсорів.

N.P. MAKSYMOVYCH, I.P. MATUSHKO, O.P. RIPKO, N.M. DERKACHENKO *THE INVESTIGATION OF THE STABILITY OF LONG-TERM WORKING OF THE ADSORPTION SEMICONDUCTOR GAS SENSORS BASED ON SNO_2 WITH ADDITIONS OF COBALT.- The stability of the adsorption semiconductor sensors based on SnO_2 with additions of cobalt during their long-term working was investigated. It was shown that the sensors in time do not lose the sensitivity to H_2 (concentration 40 ppm) and the sensitivity and the stability do not yield to the same sensors with additions of palladium. It was shown that the initial electrothermotraining and the periodic calibration of the sensor is improves the characteristics of the stability of the sensors.*

Ключові слова: адсорбційно-напівпровідниковий газовий сенсор, чутливість, стабільність, диоксид олова, кобальт
Keywords: adsorption semiconductor gas sensor, sensitivity, stability, tin dioxide, cobalt

В наш час H_2 розглядається як ідеальне паливо, тому що воно може бути отримане з різних джерел, що є поновлювальними. Перспектива використання водневого палива пов'язана ще й з тим, що воно є екологічно чистим для довкілля, адже продуктами згоряння H_2 є не токсичний CO і не CO_2, збільшення вмісту котрого поступово, але незворотно, впливає на клімат Землі, а лише водяна пара, яка зволожує атмосферу.

Разом з тим, з урахуванням вибухонебезпечності H_2, особливого значення набуває розробка газоаналітичних приладів та систем, які контролюють наявність водню в оточуючій атмосфері при його зберіганні, транспортуванні та використанні [1,2].

Відомо, що для контролю за вибухонебезпечними та токсичними газами у повітрі широко застосовують адсорбційно-напівпровідникові сенсори [3,4].

Принцип їх дії базується на зміні електричного опору сенсорів під впливом газу, що аналізується. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори мають багато переваг перед іншими, зокрема, високу чутливість до газів-відновників, мале енергоспоживання, малі масу та габарити. Для практичного впровадження таких сенсорів в газоаналітичну техніку безумовною є вимога стабільності їх характеристик з часом роботи сенсорів. Адже відомо, що параметри сенсорів можуть поступово змінюватись, більш того, внаслідок довготривалої роботи деякі сенсори можуть зовсім втрачати свою активність. [5-11]

Метою даної роботи є дослідження стабільності характеристик сенсорів на основі SnO_2 з добавкою Co протягом їх довготривалої роботи.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рис. 1 представлений зовнішній вигляд сенсора. Сенсор має планарну конструкцію, його нагрівач (рис.1а) та вимірювальні контакти (рис.1б) зроблені з платини та впечені в керамічну плату сенсора. Між вимірювальними контактами впікають адсорбційно-напівпровідниковий газочутливий шар (рис.1в).

Матеріал для газочутливого шару сенсора одержували методом співосадження гідроксидів стануму та стибію із солянокислих розчинів, взятих у відповідних концентраціях. Солянокислі розчини готували із $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та $SbCl_3$ кваліфікації "хч". Для осадження використовували 20%-ний розчин гідроксиду амонію. Осад гідроксидів промивали дистильованою водою не менше 10 раз, фільтрували на воронці Бюхнера та вису-

© Н.П. Максимович, І.П. Матушко, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко

шували в сушильній шафі при температурі 100°С.

Далі напівпровідниковий матеріал прожарювали в атмосфері повітря у високотемпературній печі GERO (Німеччина) при 1000°С. Після розмелювання в агатовій ступці та просіювання через сита одержували порошок напівпровідника зеленуватого кольору. Газочутливий шар наносили на керамічну плату сенсора додаванням до отриманого порошку 3% колоїдного розчину карбоксиметилцелюлози. Нанесений шар сушили та просочували розчином хлориду кобальту.

Концентрацію хлориду кобальту варіювали в діапазоні 1,6–6,0·10^{-2}М. Після просушування сенсор прожарювали в атмосфері повітря у печі за спеціальною температурною програмою з кінцевою температурою спікання 590°С.

Вміст кобальту у газочутливому шарі сенсора визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

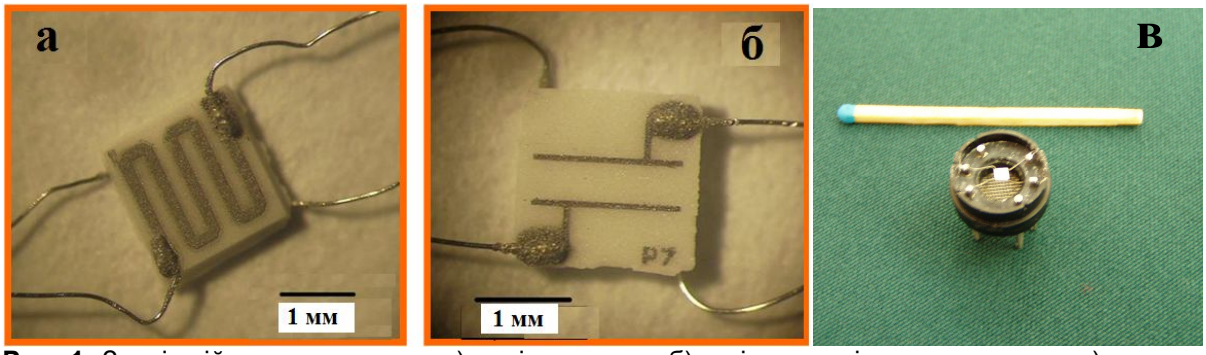

Рис. 1. Зовнішній вигляд сенсора а)нагрівач плати; б)вимірювальні контакти плати; в)сенсор з адсорбційно-напівпровідниковим газочутливим шаром.

Принцип дії сенсора пов'язаний зі зміною його електричного опору під дією газу, що аналізується. Дослідження характеристик сенсорів проводили на електричному стенді, схема якого показана на рис. 2.

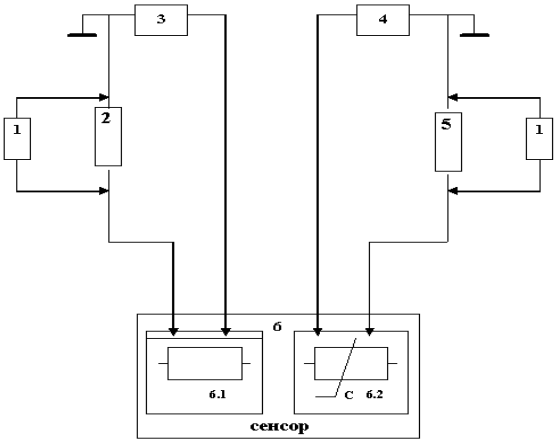

Рис. 2. Електрична схема стенду для дослідження параметрів сенсора:

1 – вольтметр;

2 – резистор для реєстрації струму через нагрівач сенсора;

3 – блок живлення нагрівача сенсора;

4 – блок живлення чутливого шару сенсора;

5 – навантажувальний резистор;

6 – напівпровідниковий сенсор (6.1 – нагрівач; 6.2 – чутливий шар)

Електричний опір включеного у стенд сенсора визначали вимірюванням падіння напруги ($U_н$) на навантажувальному резисторі $R_н$, опір якого відомий. Згідно із законом Ома для послідовного з'єднання провідників, знаходили опір чутливого шару сенсора $R_г$ за формулою:

$$R_г = \frac{R_н(U_{Дж.с.} - U_н)}{U_н} \qquad (1)$$

де $U_{дж.с.}$ – напруга джерела живлення у ланцюзі чутливого шару сенсора, В; $U_н$ – напруга на навантажувальному резисторі $R_н$, В; $R_н$ – опір навантажувального резистора, кОм.

Мірою чутливості сенсора вважали відношення R_0 до R_{H_2}, де R_0 – електричний опір сенсора в атмосфері повітря, а R_{H_2} – електричний опір сенсора в присутності 40 ppm водню.

Дослідження стабільності проводили на 10 сенсорах оптимального складу протягом 3 місяців їх роботи. На сенсори, які були увімкненими щоденно протягом 12 годин, декілька разів на день подавали воднево-повітряну суміш з концентрацією 40 ppm H_2. За весь період досліджень на кожний сенсор ця суміш подавалась 180 разів.

Оскільки подальше використання сенсора передбачалось в якості хроматографічного детектора [12] то при дослідженні стабільності оцінювали величину R^{ij}, яка дорівнювала різниці

між середнім значенням опору *i*-го сенсора в атмосфері повітря та середнім значенням його опору в присутності 40 ppm водню в день вимірювання *j*:

$$R^{ij} = \overline{R}_0^{ij} - \overline{R}_{H_2}^{ij} \quad (2)$$

Стабільність кожного з сенсорів з часом його роботи оцінювали за величиною відносної зміни сигналу *i*-го сенсора в *j*-ий день його роботи (ΔR^{ij}), яку розраховували за слідуючою формулою:

$$\Delta R^{ij} = \frac{R^{ij} - R^{ik}}{R^{ik}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де R^{ik} – різниця між середнім значенням опору сенсора в атмосфері повітря та середнім значенням його опору в присутності 40 ppm водню в перший або, так званий, калібрувальний день вимірювання: значення R^{ik} в цей день використовували при подальших розрахунках величини ΔR^{ij} під час дослідження довготривалої роботи сенсора.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені залежності чутливості досліджених сенсорів до 40 ppm водню у повітрі від концентрації введеного кобальту при різних потужностях нагрівача сенсора.

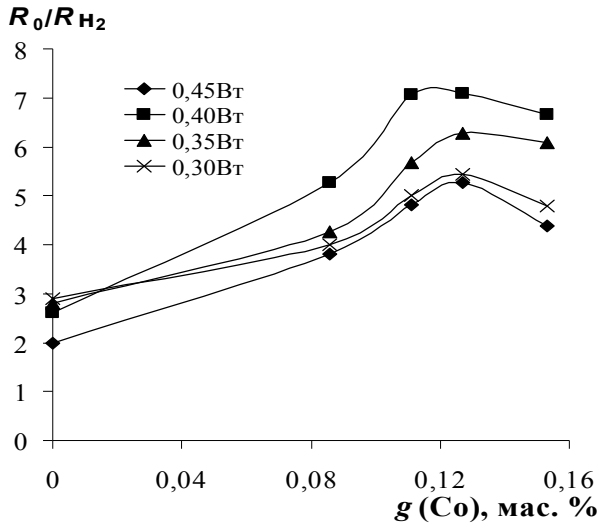

Рис. 3. Залежність чутливості сенсорів від вмісту добавки Со в сенсорному матеріалі при різних потужностях нагрівача сенсора (Вт)

Як бачимо, сенсор з добавкою 0,11 мас. % Со є найбільш чутливим серед досліджених. При потужності нагрівача 0,4 Вт він має максимальну чутливість до H_2, що дорівнює 7,1. Саме для сенсорів такого складу були проведені дослідження їх довготривалої роботи (при потужності нагрівача 0,4 Вт).

Відомо, що сенсори, як правило, мають початковий дрейф їх параметрів, який пов'язаний з формуванням стабільної фізико-хімічної структури свіжого газочутливого шару сенсора, який працює в атмосфері повітря та аналізованого газу при достатньо високій його температурі (в інтервалі 400-500°С) [5, 13]. Досліджувані сенсори також змінювали свої параметри на початку експерименту. Встановлено, що за величиною зміни величини ΔR^{ij} на протязі першого місяця роботи всі досліджені сенсори розділились на дві групи. Два сенсори мали величину ΔR^{ij} більшу ніж 50%, для 8 інших ΔR^{ij} становила до 50%. Як показали дослідження, ці дві групи сенсорів забезпечували при подальшій їх роботі дещо відмінні дані щодо зміни величини ΔR^{ij}. Ця величина була меншою для сенсорів, які мали меншу початкову зміну величини ΔR^{ij} (< 50%).

Вважаючи перший місяць роботи сенсорів (коли спостерігається найбільша зміна їх параметрів) етапом електротермотренування сенсорів, був проведений розрахунок величини ΔR^{ij} по відношенню до так званих калібрувальних днів, які обирали на початку кожного місяця протягом 3-місячної роботи сенсорів. Крім того, були проведені розрахунки величини ΔR^{ij} при щотижневій калібровці досліджених сенсорів. Результати досліджень приведені на рис.4 на прикладі сенсора №129-2, який мав зміну ΔR^{ij} за перший місяць його роботи більшу, ніж на 50% (81%) і для сенсора №129-9 – зі зміною ΔR^{ij} до 50% (33 %).

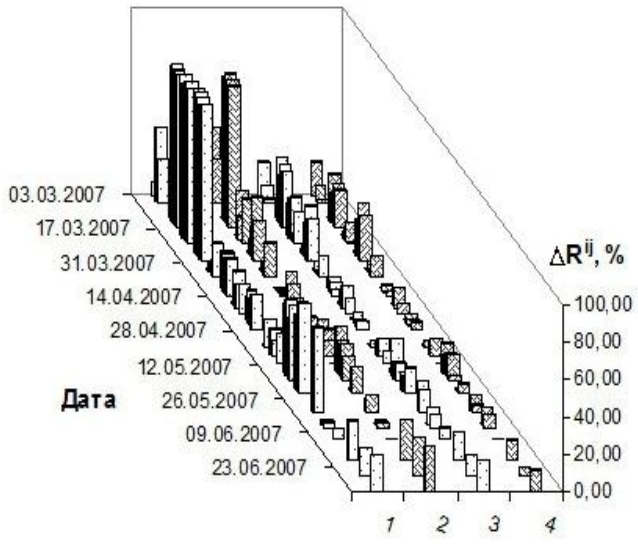

Рис. 4. Відносна зміна сигналів ΔR^{ij} сенсорів протягом 3-х місяців їх роботи: *1* – 192-2 калібровка щомісяця; *2* – 192-2 калібровка щотижня; *3* – 192-9 калібровка щомісяця; *4* – 192-9 калібровка щотижня

© Н.П. Максимович, І.П. Матушко, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко

Як видно з рис.4 для обох досліджених сенсорів проведення калібровки зменшує величину ΔR^{ij} і вона для кожного з сенсорів стає ще меншою при щотижневій калібровці, що природньо. Відмінність між цими сенсорами полягає тільки в тому, що за абсолютним значенням величина ΔR^{ij} при довготривалій роботі сенсора є більшою для сенсора, який має більшу початкову зміну ΔR^{ij} .

Таким чином, експериментальні дані, одержані для сенсорів на основі диоксиду олова з добавками кобальту, отриманих методом співосадження, вказують на можливість використання їх для високочутливого аналізу водню у повітрі. Результати з дослідження стабільності роботи таких сенсорів показують, що сенсори не втрачають чутливість до H_2 протягом їх довготривалої роботи.

Експериментально встановлено, що відносно значну зміну своїх параметрів сенсори демонструють тільки на протязі першого місяця роботи, що свідчить про необхідність їх первинного електротермотренування, яке надалі забезпечує подальші стабільні характеристики сенсорів. Показано, що для зменшення величини відносної зміни сигналу сенсорів з часом їх довготривалої роботи сенсори необхідно періодично калібрувати.

Порівняння досліджених сенсорів з сенсорами з добавками паладію, які були розроблені на нашій кафедрі раніше, показало, що за чутливістю сенсори з Co не поступаються сенсорам з Pd [14], а дані щодо стабільності, отримані в даній роботі, вказують на реальну можливість заміни драгметальних сенсорів на практиці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pregger T., Graf D., Krewitt W. Prospects of solar thermal hydrogen production processes // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – № 34 (10). – P. 4256–4267.
2. Sakintuna B., Lamari-Darkrimb F., Hirscherc M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – № 32 (9). – P. 1121–1140.
3. Shimizu Y., Egashira M. Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors // MRS Bulletin. – 1999. – № 24(6). – P. 18–24.
4. Maksymovych N.P., Ripko O.P., Maksymovych O.I. Adsorption semiconductor detector for malfunction diagnosis of high voltage transformers // Sensors and Actuators. – B-Chemical. – 2003. – № 93. – P. 321 – 326.
5. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J. Influence of the completion of oxidation on the long-term response of RGTO SnO_2 gas sensors // Sensors and Actuators. – 2000. – B 66. – P. 40–42.
6. Faglia G., Groppelli S. Separation of grain and contact contribution to sensitivity and stability of metal oxide gas sensors // The 6th International meeting on Chemical Sensors : International Conference, – Gaithersburg, USA, Technical Digest. – 1996. – P. 145–148.
7. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. Sensitivity and stability of substitude phthalocyaninato-polysilixane Langmuir-Blodgett films and its gas sensor // –Sensors and Actuators. – 2000. – B 66. – P. 207–209.
8. Xu C.N., Tamaki J., Miura N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2-based elementa // Sensors and Actuators. – 1991. – B 3. – P. 147–155.
9. Ozaki Y., Suzuki S., Morimitsu M., Matsunaga M. Enhanced long-term stability of SnO_2-based CO gas sensors modified by sulphuric acid treatment // Sensors and Actuators. –2000. – B62. – P. 220–225.
10. Poghossian M., Schoning J., Schroth P., Simonis A., Luth H. An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime // Sensors and Actuators. – 2001. – B 76. – P. 519–526.
11. Massok P., Loesch M., Bertrand D. Comparison between two Figaro sensors (TGS 813 and TGS 842) for the detection of methane, in terms of selectivity and long-term stability // Sensors and Actuators. – 1995. –B-Chemical. – № 24–25. – P. 525–528.
12. Матушко И.П., Максимович Н.П., Яцимирский А.В., Никитина Н.В., Павлов Л.Н., Ручко В.П., Рипко А.П., Деркаченко Н.М. Прибор на основе адсорбционно-полупроводникового сенсора для определения водорода в воздухе. // Заводская лаборатория. – 2007. – №10. – т. 73. – С. 22–25.
13. Isaienko O., Yatsimirsky V., Maximovich N. Determination of the sensitive Layer Temperature of the Adsorption Semiconductor Gas Sensor. // Sensors and Actuators. – 2005. – B 108. – P.134–142.
14. Матушко И.П., Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В., Силенко П.М., Ручко В.П., Ищенко В.Б. Чувствительность к водороду и каталитические свойства в реакции окисления водорода промотированных 3d-металлами сенсорных материалов на основе SnO_2. // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – Т. 44. – №2. – С. 121–125.