

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ СЕРОВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $\text{SiO}_2/\text{WO}_3\text{-CuO}$** **Бегматов Ризамат Хушвактович***докторант (PhD) кафедры аналитической химии Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд***Абдурахманов Илхом Эргашбоевич***преподаватель кафедры неорганической химии и материаловедения
Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд***Абдурахманов Эргашбой***профессор кафедры аналитической химии Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ergash50@yandex.ru***GAS SENSORS FOR HYDROGEN SULFIDE BASED ON SEMICONDUCTOR FILMS
 $\text{SiO}_2/\text{WO}_3\text{-CuO}$** **Rizamat Begmatov***Doctoral candidate (PhD), Department of Analytical Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Ikhom Abdurakhmanov***Lecturer, Department of Inorganic Chemistry and Materials Science, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Ergashboy Abdurakhmanov***Professor, Department of Analytical Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***АННОТАЦИЯ**

В работе рассматриваются результаты разработки селективного ППС для контроля содержания H_2S и изучения его некоторых характеристик. В результате проведенных экспериментов установлено, что существует относительно узкий температурный интервал (350°C), в котором чувствительность полупроводникового слоя $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$ к H_2S максимальна. При детектировании H_2S наиболее высокой чувствительностью обладает сенсор на основе $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к H_2S , соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

ABSTRACT

The paper deals the results of the development of selective SCS for monitoring the H_2S content and studying some of its characteristics. It was established in experiments that there is a relatively narrow temperature range (350°C) in which the sensitivity of the semiconductor layer of $\text{SiO}_2 / \text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$ to H_2S is maximum. When detecting H_2S , the sensor based on $\text{SiO}_2 / \text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$ has the highest sensitivity. A layer of copper oxide deposited on the surface of the WO_3 film in an amount of 1.0; 5.0 and 10% increases the sensitivity of the sensor to H_2S , respectively, by 2.5; 8.5 and 10.5 times.

Ключевые слова. Сероводород, сенсор, полупроводник, оксид вольфрама, оксид меди, сигнал, чувствительность, отклик сенсора.

Keywords: hydrogen sulfide, sensor, semiconductor, tungsten oxide, copper oxide, signal, sensitivity, sensor response.

Введение. H_2S легко воспламеняется, а в сочетании с кислородом образует взрывоопасные смеси. Очень ядовит: острое отравление человека наступает уже при концентрациях 0,2–0,3 мг/л, концентрация выше 1 мг/л смертельна. Диапазон взрывоопасных концентраций его смеси с воздухом составляет от 4 до 45 % об. При контакте с металлами вызывает сильную коррозию [1,2]. Одним из перспективных направлений создания портативных газоанализаторов сероводорода являются использование полупроводниковых сенсорных элементов [3]. Область применения полупроводниковых газоанализаторов сероводорода охватывает множество технологических и экологических задач, где необходим постоянный контроль компонентов газовых сред. В качестве чувствительного полупроводникового слоя для детектирования микроконцентраций токсичных газов используют преимущественно оксиды металлов [4]. Поэтому разработка на основе оксидов металлов чувствительных и селективных полупроводниковых сенсоров H_2S является актуальной.

В работе рассматриваются результаты разработки селективного (избирательного) полупроводникового сенсора (ППС) для контроля содержания H_2S и изучения его некоторых метрологических характеристик. Полученные нами результаты позволили разработать селективный полупроводниковый сенсор сероводорода «ППС- H_2S », предназначенный для контроля количества H_2S в смеси газов и окружающей среде [5]. Газовые сенсоры на основе полупроводниковых элементов привлекают значительное внимание специалистов в силу их исключительно высокой чувствительности к составу газовой фазы и простотой конструкции [6]. В связи с этим в работе изучено возможности использования WO_3 и CuO в качестве чувствительного материала ППС- H_2S .

Методика эксперимента и полученные результаты. Конструкции сенсоров газов во многом определяются типом подложки. В работе в качестве подложки, на которую наносится газочувствительный материал (ГЧМ), использована спираль (диаметром 0,05 мм) из остеклованного микропровода диаметром 20 мкм. Чувствительные элементы газовых сенсоров изготовлены в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение золь на 10-витковую спираль из платиновой

проволоки с последующей их термической дегидратацией и обработкой при $650^\circ C$. Спираль изготовлена из литого платинового микропровода в кварцевой изоляции с диаметром жилы 10 мкм и толщиной кварцевой изоляции 2 мкм. Образующееся на спирали покрытие изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к расслоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно-каталитических процессов [7, 8]. Платиновой микропровод, расположенный внутри стеклянной трубки, выполняет функцию нагревателя.

Чувствительность сенсора (S) определялась по формуле: $S = R_{возд}/R_{газ} = \sigma_{газ}/\sigma_{возд}$ (1) где $\sigma_{газ}$, $R_{газ}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки при воздействии газа заданной концентрации; $\sigma_{возд}$, $R_{возд}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки в воздухе при отсутствии газа (соответствует величине проводимости пленки при нулевой концентрации газа). Испытывались образцы ППС, работающих в составе переносных и стационарных автоматических газоанализаторов, используемых для контроля количества H_2S в атмосферном воздухе и технологических газах. Программа испытания сенсора включала специальные эксперименты, связанные с подбором оптимального значения температуры ППС и установлению его чувствительности к воздействию H_2S .

Зависимость сигнала полупроводникового сенсора сероводорода (ППС- H_2S) от температуры. Чувствительность сенсора к H_2S существенно зависит от температуры. Это связано с тем, что все протекающие этапы реакции взаимодействия сенсibiliзирующего газа (кислород в заряженной форме) протекают с определенными тепловыми эффектами. Конечной стадией процесса является десорбция продукта, приводящая к регенерации свободных центров адсорбции кислорода. Эта модель объясняет влияние газа на электропроводность полупроводниковых оксидов лишь при наличии кислорода в окружающей среде. Исследование чувствительности сенсора H_2S от температуры проводили в диапазоне $200 - 500^\circ C$ с интервалом $50^\circ C$. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость сигнала сенсора H_2S а от температуры опыта. ($C_{H_2S}=500$ мг/м³)

Температура, °С	Состав ГЧМ			
	SiO ₂ /WO ₃	SiO ₂ /WO ₃ -1%CuO	SiO ₂ /WO ₃ -5%CuO	SiO ₂ /WO ₃ -10%CuO
R _{воз} фоновой сигнал при 50°С	4120	3960	2534	2200
50	3905	3648	2350	1832
100	3838	3518	2350	1677
150	3796	3456	2169	1503
200	3727	3397	1996	1321
250	3628	3223	1819	1172
300	3534	3456	1685	1014
350	3475	3397	1533	859
400	3417	3223	1484	816
450	3417	3031	1611	859
500	3504	3152	1843	1012

Как видно из данных, приведенных в табл.1, сопротивление сенсора ($R_{газ}$) зависит от температуры газочувствительного слоя. При одной и той же концентрации H_2S с ростом температуры до определенного значения сопротивление газочувствительного слоя уменьшается, дальнейшее повышение температуры приводит к росту сопротивления ГЧМ. Вероятно, это связано с тем, что при малой рабочей температуре t_0 продукты реакции не будут десорбироваться, т. е. невозможна регенерация центров адсорб-

ции кислорода. Если t_0 весьма велика, становится невозможной адсорбция, как кислорода, так и восстановительного газа. Рабочая температура сенсора принимается оптимальной, если обеспечивает приемлемую величину сигнала и быстродействие сенсора. По результатам проведенных экспериментов (таблица 1), было определено изменение чувствительности ($\Delta\sigma_{газ}/\sigma_{возд}$) газочувствительного слоя (сигнал сенсора) при разных температурах. Зависимость сигнала сенсора H_2S от температуры приведена на рис.1.

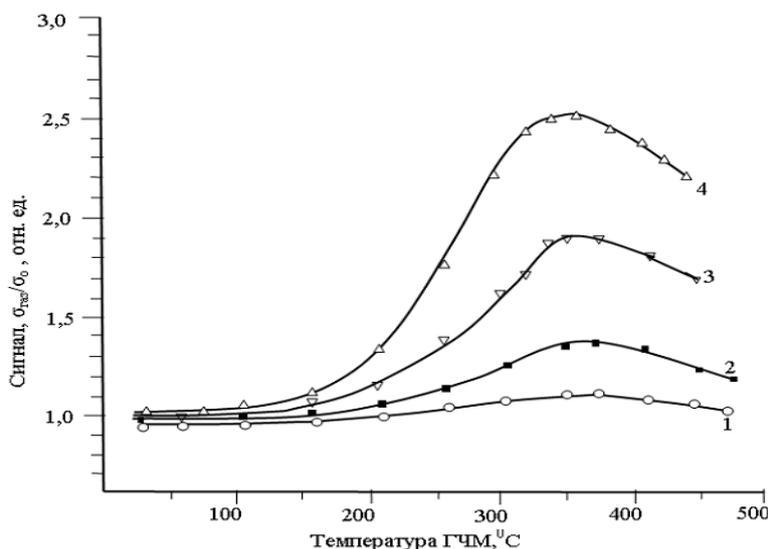


Рисунок 1. Зависимость сигнала сенсора H_2S от температуры опыта: 1- SiO₂/WO₃; 2- SiO₂/WO₃-1%CuO; 3- SiO₂/WO₃-5%CuO; 4- SiO₂/WO₃-10%CuO

Температуру нагревателя регулировали соответствующим изменением напряжения его питания. Оптимальную температуру нагрева ГЧМ определяли по максимальным значениям сигнала к H_2S . Как следует из результатов, экспериментов, зависимость поверхностной проводимости или чувствительности

сенсоров от температуры имеют немонотонный (нелинейный) характер. В результате экспериментальных исследований зависимости проводимости поликристаллического WO₃ от температуры в присутствии сероводорода было установлено, что оптимальная рабочая температура сенсора 350°С.

Таким образом, существует относительно узкий температурный интервал, в котором чувствительность ППС к H_2S максимальна. При детектировании H_2S для чувствительного слоя SiO_2/WO_3+CuO температура, при которой достигается максимальная чувствительность, $350^\circ C$. При высоких температурах в сенсоре наблюдаются большие градиенты темпера-

тур, что приводит к деградационным процессам и выходу сенсора из строя. В связи с этим, температура нагрева ГЧМ должна быть, по возможности, низкой. Сопоставление зависимости сигнала от температуры термостата сенсора и зависимости сигнала от напряжения питания нагревателя, сенсора представлено на рис. 2.

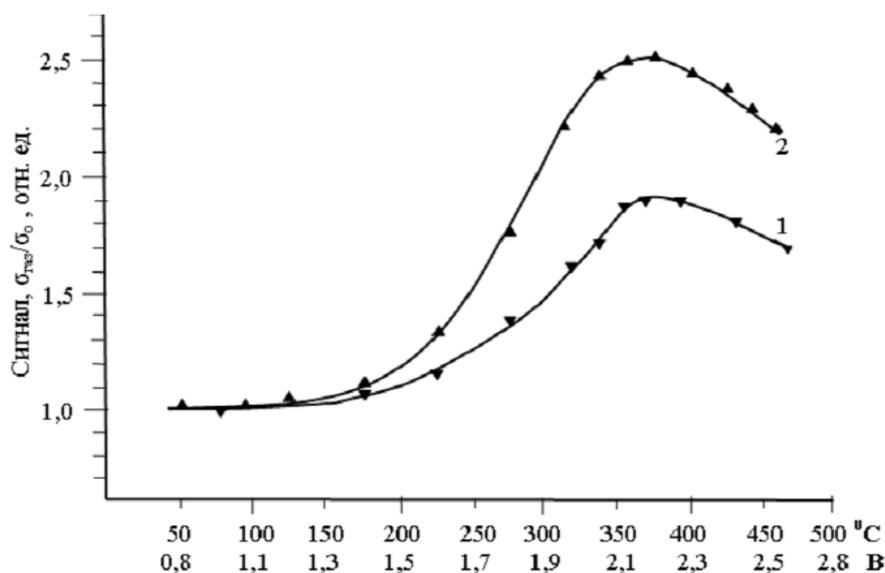


Рисунок 2. Зависимость сигнала ППС- H_2S от температуры ($^\circ C$) и напряжения питания (V) сенсора. Точка-температура, линия-напряжение питания нагревателя сенсора 1 - $SiO_2/WO_3-5\%CuO$; 2- $SiO_2/WO_3-10\%CuO$.

Результаты, приведенные на рис. 2 позволяют выбрать питание нагревателя, обеспечивающее определенную температуру на поверхности ГЧМ. Как следует из приведенных данных, наиболее высокие сигналы ППС- H_2S наблюдаются, соответственно, при значениях питания, равных 3,1 В. Поэтому все последующие опыты по определению концентрации H_2S проводились при этих оптимальных значениях питания сенсора.

Чувствительность полупроводникового сенсора к воздействию H_2S . Чувствительность полупроводникового сенсора H_2S (S), иногда называемым в зарубежных публикациях откликом сенсора (sensor response), определяется по формуле (1). Чувствительность пленки оксида кремния к H_2S повышается при введении в ее структуру WO_3 и CuO . Более чувствительные сенсоры H_2S получаются при использовании смешанных оксидов кремния, вольфрама и меди. Как правило WO_3 , является основным по массе, а CuO добавленный в небольших количествах в состав ГЧМ, позволяет улучшить селективность и чувствитель-

ность пленочного материала и рабочие характеристики сенсора H_2S в целом. Исследовано влияние CuO на чувствительность пленок, полученных золь-гель методом, из растворов на основе тетраэтоксисилана. Ионы меди добавляли в виде хлорида меди на этапе созревания золь-гель растворов. После нанесения пленок на подложку проводилась термообработка в атмосфере воздуха при $550-600^\circ C$. Для сравнения была получена нелегированная силикатная пленка состава (SiO_2/WO_3) , которая также была отожжена в атмосфере азота. При этом было установлено, что пленки на основе SiO_2/WO_3+CuO проявляют большую чувствительность к H_2S , чем пленки SiO_2/WO_3 . Рабочая температура сенсоров газа на основе пленок состава SiO_2/WO_3+CuO за счет легирования оксидами меди снижена до $320-340^\circ C$. Чувствительность сенсоров, построенных на принципе изменения проводимости ГЧМ, к H_2S определялась, по отклику ППС при воздействии газа известной концентрации (250 мг/м^3) при постоянной температуре ($350^\circ C$). На рис. 3 показан отклик сенсора на основе пленок WO_3 на H_2S .

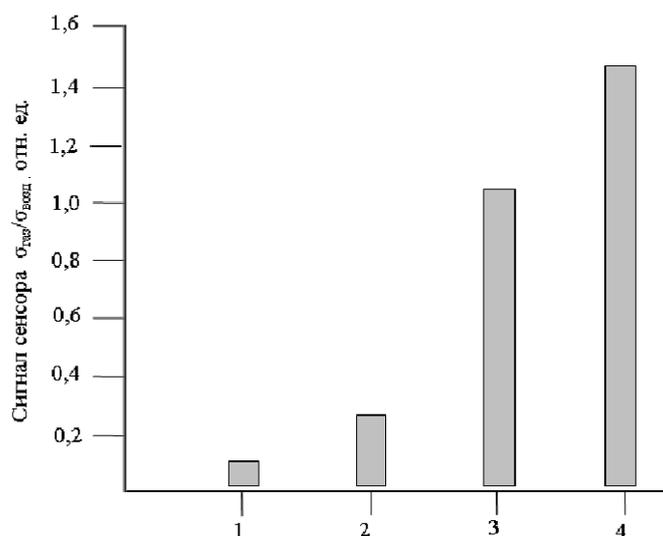


Рисунок 3. Отклик сенсора на основе WO_3 на сероводород при температуре $350^\circ C$ (содержание H_2S смеси 250 мг/м^3) 1- SiO_2/WO_3 ; 2- $SiO_2/WO_3+1\%CuO$; 3- $SiO_2/WO_3+5\%CuO$; 4- $SiO_2/WO_3+10\%CuO$

Как следует из на рис. 3, наиболее высокой чувствительностью к сероводороду обладает сенсор на основе $SiO_2/WO_3+10\%CuO$. Было установлено, что в присутствии данного ГЧМ в широком интервале концентрации сероводорода чувствительность сенсора имеет наибольшее значение. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к H_2S , соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных опытов установлено, что существует относительно узкий температурный интервал ($350^\circ C$), в котором чувствительность полупроводникового слоя $SiO_2/WO_3+10\%CuO$ к определяемому газу H_2S максимальна. При детектировании H_2S наиболее высокой чувствительностью обладает сенсор на основе $SiO_2/WO_3+10\%CuO$. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к сероводороду, соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

Список литературы:

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под общ. редакцией Н.В.Лазарева Том 3., Изд. «Химия», Ленинградское отделение. 1977. с. 49-75
2. Перекрестов А.П. Влияние сероводорода на интенсивность коррозионно-механического изнашивания // Вестник машиностроения. 2006. -№ 9. -С.44.
3. Глебова Е.В., Голубев Ю.Д., Проснуров А.П., Янкович А.Х., Каширская Л.М. Оценка загрязнения воздуха при открытом складировании серы // Безопас. труда в промышленности. 1990. -№ 3. -С. 36-37
4. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Катализатор процесса окисления аммиака и метана // Химическая промышленность.- Санкт Петербург. -2016, № 5. С. 266-270. (02.00.00, №21).
5. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Д. Исследование некоторых метрологических параметров полупроводникового сенсора сероводорода // Universum: химия и биология. -2016. № 9 (27). -С.14-16.
6. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Золь-гель метод формирования металлоксидных газочувствительных пленок на основе ZnO , TiO_2 и WO_3 // Научный вестник СамГУ. 2016. №1(95). -С.142-146. (02.00.00, №9).
7. Аверин И.А. Особенности низко температурной самоорганизации золь на основе двухкомпонентных систем на основе SiO_2-SnO_2 /И.А. Аверин, Р.М. Печерская, И.А. Пронин //Нано и микро системная техника.-2011.- №11.- С. 27-30
8. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок /И.А. Аверин, С.С. Карпова, В.А. Мошников и др. //Нано- и микро системная техника.-2011.-№1.- С. 23-25