

УДК 543.272.2

І. Матушко, асп.,  
 Н. Максимович, канд. хім. наук,  
 А. Яцимирський, канд. хім. наук,  
 П. Силенко, канд. техн. наук,  
 Н. Нікітіна, пров. інж.,  
 О. Каскевич, пров. інж.,  
 Н. Деркаченко, інж.

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ДОВГОТРИВАЛОЇ РОБОТИ АДсорбційно-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

*Досліджено довготривалу стабільність 32 адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі SnO<sub>2</sub> з домішками Sb та паладію різних концентрацій. Установлено, що сенсори не втратили чутливість до водню протягом 9 місяців їхньої неперервної роботи. За цей час відносна зміна сигналу сенсора становила ±10 % практично для всіх сенсорів при застосуванні періодичного калібрування.*

*Stability of 32 adsorption semiconductor sensors based on SnO<sub>2</sub> with additions Sb and Pd of different concentration was studied. It was established that the sensors didn't lose their sensitivity towards H<sub>2</sub> during 9 months of their long-term operation. A change of the sensor signal was in the range of ±10 % for all sensors practically if a periodical calibration was applied*

**Вступ.** У наш час спостерігається зростання інтересу до водню як до палива найближчого майбутнього, оскільки воно ефективне і, на відміну від інших видів, не забруднює навколишнє середовище. Нині створюються різноманітні газоаналітичні прилади на основі високочутливих сенсорів для попередження наявності водню у повітрі [11; 13]. Раніше повідомлялось про створення модифікованих Pd адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню на основі SnO<sub>2</sub> [2], які можуть бути основою таких приладів.

Відомо, що параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можуть поступово змінюватись з часом роботи, більш того, унаслідок довготривалої роботи деякі сенсори можуть зовсім втрачати свою активність [4-10; 12]. У той же час, лише стабільні сенсори можуть бути впровадженими у практику і гарантувати точність вимірювання концентрації водню.

У пропонованій статті представлено результати дослідження довготривалої роботи створених сенсорів водню та оцінка стабільності їхніх параметрів.

**Об'єкти й методи дослідження.** Газочутливі матеріали для сенсорів готували методом співосадження гідроксидів із підкислених розчинів хлоридів олова та сурми з наступним їхнім відмиванням, висушуванням і високотемпературним розкладом у атмосфері повітря в печі LABOTHERM (Німеччина) [1]. Для підвищення чутливості сенсорів до їхнього складу вводили паладій шляхом просочування газочутливого шару сенсора розчинами PdCl<sub>2</sub> певної концентрації (0,05–3,2)×10<sup>-2</sup> М.

Дослідження стабільності роботи сенсорів проводили протягом 9 місяців на електричному стенді, який дозволяв одночасно забезпечити електричне живлення 32 сенсорів і вимірювати електричний опір кожного з них. На сенсори, які були включеними щоденно протягом 12 год, декілька разів на день подавали воднево-повітряну суміш (40 ppm водню). За весь період досліджень воднево-повітряна суміш на кожний сенсор подавалась 1183 рази.

Стабільність сенсорів оцінювали за величиною відносної зміни сигналу сенсора ( $\Delta R_{ij}$ ) з часом його роботи. Величина відносної зміни сигналу і-го сенсора в j-й день  $\Delta R_{ij}$  визначалась наступним чином:

$$\Delta R_{ij} = \frac{\Delta R_{ij \text{ variable}} - \Delta R_{ik \text{ compare}}}{\Delta R_{ik \text{ compare}}} \times 100\%$$

де  $\Delta R_{ij \text{ variable}} = (R_{ij 0} - R_{ij \text{ min}})_{\text{variable}}$  – значення  $\Delta R$  довільного і-го сенсора в довільний j-й день;  $\Delta R_{ik \text{ compare}} = (R_{ik 0} - R_{ik \text{ min}})_{\text{compare}}$  – значення  $\Delta R$  довільного і-го сенсора в k-ий день порівняння;  $R_{ij 0}$  – величина опору і-го сенсора в j-й день в атмосфері повітря;  $R_{ij \text{ min}}$  –

величина опору і-го сенсора в j-й день в атмосфері 40 ppm водню.

Структуру газочутливого шару сенсора досліджували на растровому електронному мікроскопі Superprobe 733 (Jeol Company, Японія).

**Результати та їх обговорення.** Отримані результати показали, що жоден із 32 сенсорів за час досліджень не втратив чутливості до водню. Щодо стабільності сигналу за весь період досліджень сенсори можна умовно поділити на три наступні групи:

- ✓ сенсори, які практично не мали суттєвих змін величини  $\Delta R$  (до ± 10 %);
- ✓ сенсори, які мали порівняно невелику зміну величини  $\Delta R$  (до ± 30 %);
- ✓ сенсори, які мали значну зміну величини  $\Delta R$  (до ± 55 %).

При цьому експериментально встановлено, що основне збільшення величини  $\Delta R$  спостерігалось в перші два місяці роботи сенсорів. Проведення калібрування сенсорів після двох місяців їхньої роботи (цей період визначили як "тренування" сенсорів) дозволило значно зменшити величину  $\Delta R$ . Ця величина зменшилась до ±25 % для 94 % усіх досліджених сенсорів. Причому 60 % з них мали величину  $\Delta R$  до ±10 % за 7 місяців неперервної роботи.

Калібрування сенсорів кожні 3 місяці їхньої роботи після початкового етапу тренування дозволило зменшити величину  $\Delta R$  ще більше, причому, як видно з рис. 1, це зменшення з кожним наступним калібруванням спостерігалось для все більшої кількості сенсорів. Цей факт демонструє збільшення стабільності сенсорів з часом їхньої роботи. Очевидно, що величину  $\Delta R$  можна зменшити шляхом збільшення частоти перекалібрувань сенсорів.

Слід відзначити, що для всіх сенсорів спостерігалась синхронізація зміни параметра  $\Delta R$  з часом роботи, яка відмічена також у роботах інших авторів [8]. Безумовно, цей факт відображає колективний фактор впливу на сенсори. Вірогідно, це пов'язано з однаковим впливом температури оточуючого повітря на температуру кожного з нагрітих сенсорів, яка суттєво впливає на їхні параметри.

Мікроструктуру чутливого шару сенсорів на початку і після 9 місяців їхньої неперервної роботи наведено на рис. 2. Електронномікроскопічні дослідження показали, що морфологія поверхні газочутливого шару сенсорів є подібною, що свідчить про надійність методики виготовлення матеріалу (рис. 2, а). Для всіх типів зразків спостерігали високорозвинену пористу поверхню газочутливого шару з розміром кристалітів приблизно 1–10 мкм.

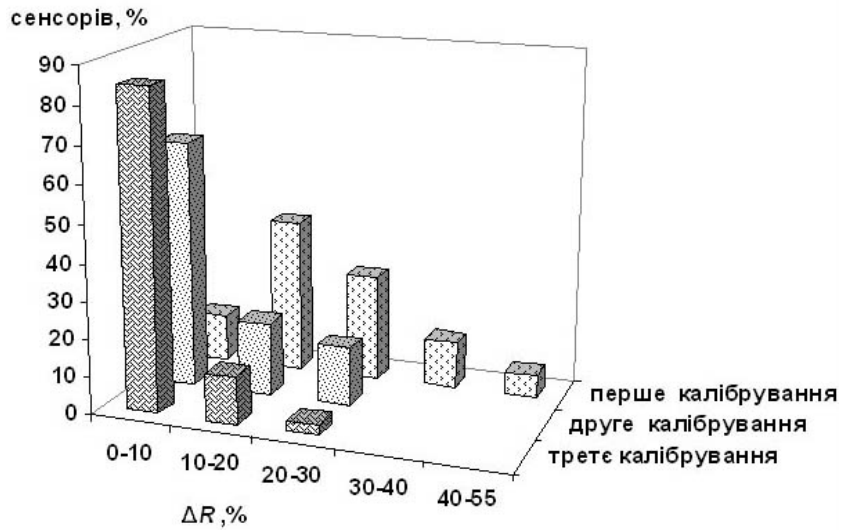


Рис. 1. Зміна величини  $\Delta R$  з кількістю калібрувань сенсорів

Після довготривалої роботи деякі сенсори візуально не змінили свою структуру (рис. 2, б), а для деяких із них спостерігали появу дефектів у вигляді чисельних мікротріщин, довжина яких досягала декількох міліметрів (рис. 2, с). На окремих зразках (рис. 2, д) спостерігали наявність пор значних розмірів (до 60 мкм), які проникали на всю товщину газочутливого шару.

Природно, що поява великої кількості мікротріщин, а також великих пор, може суттєво впливати на робочі параметри сенсорів, а саме на їхню стабільність і дов-

готривалість роботи. Для більшості сенсорів зміна структури їхнього поверхневого шару корелювала з розподілом сенсорів щодо їхньої стабільності. Справді, найстабільніші сенсори мали практично незмінну мікроструктуру газочутливого шару (рис. 2, а). Сенсор із невеликим дрейфом  $\Delta R$  мав незначну зміну структури (рис. 2, б).

Сенсори з великим дрейфом  $\Delta R$  мали значну зміну своєї структури (рис. 2, с). Для деяких сенсорів така кореляція не спостерігалась.

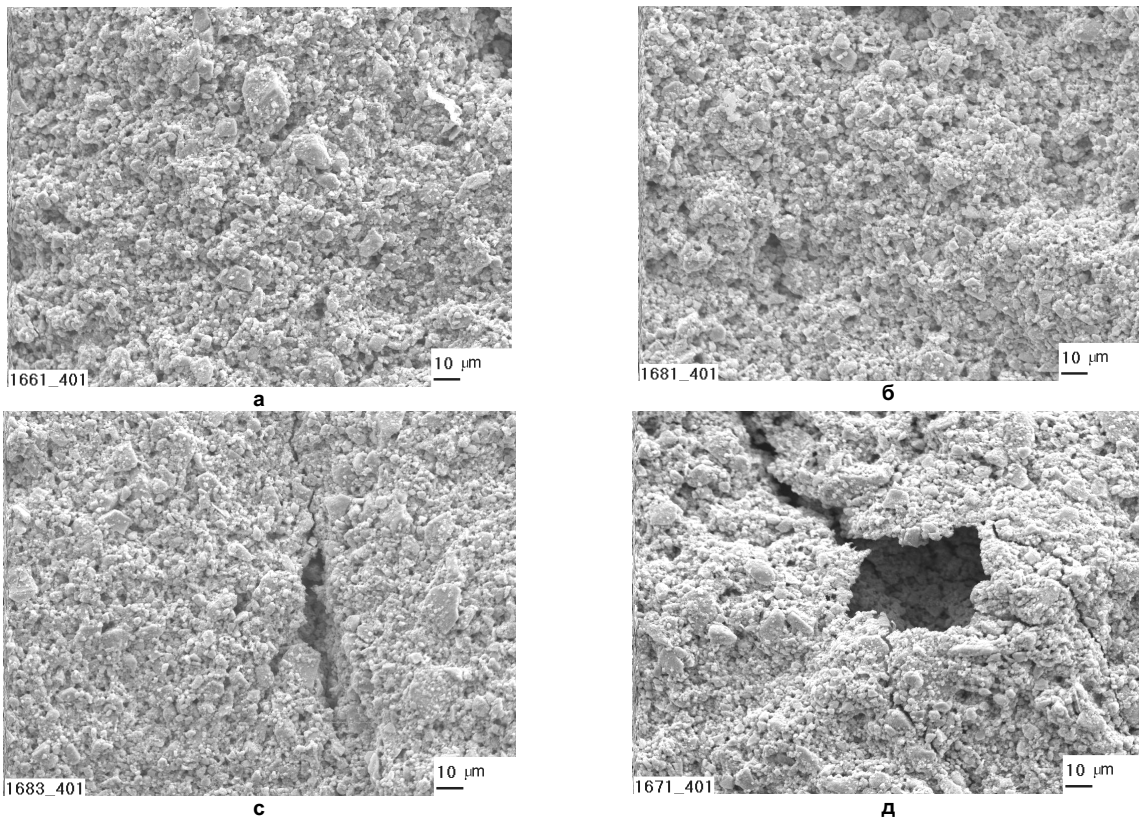


Рис. 2. Мікроструктура газочутливого шару: сенсор № 5 (а) на початку довготривалих досліджень; сенсори № 12 (б), №20(с) і № 15 (д) після 9 місяців роботи

Можна припустити, що зміна структури поверхні у більшості випадків визначається неоднаковим коефіці-

єнтом теплового розширення (КТР) матеріалів плати сенсора (кераміка), його вимірювальних електродів (Pt)

та газочутливого шару. Цей процес можна зробити менш впливовим, при подальшій розробці нових, більш споріднених за КТР, матеріалів для елементів сенсора.

Крім того, структура сенсора визначається також "вдалим" або "невдалим" нанесенням газочутливого шару на поверхню плати сенсора, що поки робиться вручну. Слід чекати, що при серійному випуску сенсорів цей вплив буде зменшено за рахунок використання спеціальних технічних засобів, які використовують при виготовленні товстоплівкових мікросхем.

Одержані експериментальні дані демонструють значну зміну величин  $\Delta R$  для всіх сенсорів в основному тільки протягом перших двох місяців експерименту, що свідчить про процес первинного електро-термотренування сенсорів. У цей час, вірогідно, здійснюється початкове формування стабільної фізико-хімічної структури "свіжого" чутливого шару в атмосфері повітря і при контакті з воднем ("тренування" сенсорів), що спостерігали також і автори роботи [5]. Досить великий час тренування сенсорів пов'язаний з їхньою порівняно невисокою робочою температурою. Вірогідно, цей час може бути зменшений, якщо тренування проводити при більш високій температурі сенсорів, як це встановлено в роботі [3].

**Висновки.** Дослідження довготривалої (протягом 9 місяців) роботи 32 сенсорів дозволило встановити стабільність їхніх параметрів, що сприятиме створенню надійних приладів вимірювання слідових кількостей водню.

1. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Никитина Н.В., Карабун П.А., Мартыненко Ф.П., Бакай Э.А. Патент № 2119695, Российская федерация, С1, 6 H01L29/12, G01N27/26, опубл. 27 сент.1998., бюл. № 27.

УДК 546.15:543.24.243

2. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Болдирева О.Ю. та ін. Каталітичні властивості сенсорних матеріалів на основі  $\text{SnO}_2$  модифікованих Pt і Pd в реакції окислення водню // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 31-34. 3. Debeda H., Lucat C., Menil F., Massok P. Long-term Drifts in Semiconductor and Pellistor Gas Sensors: Metal Diffusion as a Possible Source, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 4. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J.R. et al. Influence of the completion of oxidation on the long-term response of RGTO  $\text{SnO}_2$  gas sensors // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 40-42. 5. Faglia G., Groppelli S., Sberveglieri G. Separation of grain and contact contribution to sensitivity and stability of metal oxide gas sensors, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 6. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. Sensitivity and stability of substitute phthalocyaninato-polysilixane Langmuir-Blodgett films and its gas sensor // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 207-209. 7. Massok P., Bertrand D. Evaluation of new cosmos sensor CH-01 for the detection of methane in terms of selectivity and long-term stability // Proceeding of the 6th International Meeting on Chemical Sensors. – Gaithersburg, USA, July 22-25. – Gaithersburg, 1996. 8. 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. – Vol. B24-25. – P. 525-528. 9. Morimitsu X., Matsunaga M., Ozaki Y., Suzuki S. Sensing Properties and Stability of  $\text{SnO}_2$ -based CO Gas Sensor Modified with Platinum Group Metal, Sulfuric acid, and Thiourea // Abstract Book, 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Switzerland, July 2-5. – Basel, 2000. – P. 504. 10. Pitts J.R., Liu P., Lee S.-H. et al. Interfacial stability of thin film hydrogen sensors // Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NERL/CP-570-28890, P. 1-16. 11. Prudenziati M. Present and future of thick film sensors, Handbook of Sensors and Actuators // Elsevier. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 12. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous  $\text{SnO}_2$ -based elements // Sensors and Actuators – 1991. – Vol. B3. – P. 147-155. 13. Yamazoe N., Sakai G. Sensors for Environmentally Concerned Gases-Recent Trends in Research for Environmental Gas Sensor // Trans. of Inst. Of Elect. Eng. of Japan. – 1998. – Vol. 118-E. – P. 60-63.

Надійшла до редколегії 10.12.06

В. Ананьєва, студ.,  
О. Трохименко, канд. хім. наук,  
М. Хворов, д-р хім. наук,  
О. Голуб, д-р хім. наук

## ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНИХ ФОРМ ЙОДУ У ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОДАХ КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

У високомінералізованих геотермальних водах визначено вміст різних форм йоду та одержано ізотерми сорбції йодиду на хлориді срібла, імпрегнованому в силікагель, та силікагелі з прищепленими тетраалкіламмонійними групами, а також елементного йоду на активованому вугіллі.

*In high mineralized geothermal waters was determined the contents of various form of iodine and was obtained isotherms sorption of iodide on chlorid argentum, impregnated on silica gel, and on silica gel with grafted tetraalkylammonium groups, as well as elemental iodine on activated coal.*

**Вступ.** З огляду на те, що значна частина України розташована на поверхні "киплячого моря", котре знаходиться глибоко під земною поверхнею, вітчизняними вченими розробляються теоретичні та практичні засади добування з глибинних шарів Землі тепла та цінних мінералів для подальшого використання в хімічній промисловості. Підземні геотермальні води – це рідини з температурою від 20 до 290 °С та концентрацією солей, що досягає десятків грамів на літр [1]. Умовно геотермальні води поділяють на 2 типи: вуглекислотні (рН від 4,5 до 8,5), що містять великі кількості карбонату чи гідрокарбонату кальцію, і лужні з рН вище 8.5. За такого високого значення рН води є натрієвими, лужність яких зумовлена присутністю соди або наявністю силікатів чи боратів. Хімічний склад геотермальних вод Кримського півострова є недостатньо дослідженим. Так, даних про вміст у цих водах йоду нами в літературі не виявлено. Відмітимо, що наявність йоду у водах глибинних свердловин є одним з пошуково-оціночних критеріїв їхньої нафтогазоносності [8]. Крім того, сполуки йоду є цінною мінеральною сировиною. Отже, надійне визначення

згаданого компонента на рівні різних концентрацій у підземних водах з високою мінералізацією, включаючи розсоли, є актуальним завданням. З огляду на будову зовнішньої електронної оболонки найстійкішими формами йоду є йодид і йодат. У нейтральному середовищі ці форми співіснують між собою. Більше того, суміш розчинів йодату певної концентрації з надміром йодиду використовують як аналітичний реагент для стандартних розчинів йоду [7], оскільки суміш розчину йодату з надлишковою кількістю йодиду є надзвичайно стійкою системою і утворює при додаванні кислоти кількість йоду, еквівалентну кількості йодату.

**Мета роботи** – визначити титриметричним і каталітичним фотометричним методами з використанням різних способів пробопідготовки вміст йоду у формі йодиду, йодату та загального йоду в геотермальних водах та дослідити можливість його сорбційного концентрування.

**Об'єкти й методи дослідження.** Об'єктом дослідження були геотермальні води різних свердловин Кримського півострова із загальною мінералізацією 30–40 г/дм<sup>3</sup>. Застосування інструментальних методів визначення йоду