

Адсорбция и каталитическое окисление метана сенсорами на основе легированного платиной оксида индия

В.В. Голованов *, Б.В. Назарчук, В.В. Голованова

Центр инновационных технологий, Южноукраинский национальный университет,
ул. Старопортофранковская, 26, 65020 Одесса, Украина

(Получено 30.06.2016; в отредактированной форме – 22.11.2016; опубликовано online 29.11.2016)

Механизм взаимодействия метана с поверхностью оксида индия легированного платиной исследован методами дифференциально сканирующей калориметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показан существенный вклад сорбционных процессов в формирование выходного сигнала сенсора при рабочих температурах ниже 370 °С для легированных сенсоров Pt/In₂O₃ и температурах ниже 500 °С для сенсоров на основе In₂O₃. При температурах выше граничных, сигнал сенсора обусловлен каталитическим окислением метана. Легирование платиной (0.5 вес.%) уменьшает рабочую температуру сенсора на 80 °С. Формирующиеся при этом кластеры Pt_nIn_m оказывают существенное влияние на каталитические свойства In₂O₃. Разработанные сенсоры обладают высокой чувствительностью, малым разбросом рабочих параметров и низкой потребляемой мощностью наряду с простой технологией изготовления.

Ключевые слова: Оксид индия, Сенсоры, Метан, Катализ, Платина.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04016](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04016)

PACS numbers: 82.47.Rs, 68.47.Fg

1. ВВЕДЕНИЕ

За год выделяется более сорока шести миллионов тонн метана, который является третьим по вкладу в парниковый эффект газом. Поскольку метан чрезвычайно легко воспламеняется, в течение длительного времени усилия исследователей направлены на создание недорогих газовых сенсоров, способных надежно детектировать метан в диапазоне ниже предельно допустимой взрывобезопасной концентрации [1]. Нанокристаллические матрицы на основе оксидов индия, олова и цинка (In₂O₃, SnO₂, ZnO) являются перспективным материалом для создания коммерческих датчиков метана [2, 3].

Функциональные свойства газовых сенсоров на основе оксидов металлов могут быть улучшены не только не только за счет контроля размера кристаллитов, но также путем поверхностного легирования материалов различными примесями. Поверхностное легирование значительно влияет на электрофизические и адсорбционные свойства поверхности [4, 5] через изменение положения уровня Ферми, а также путем непосредственного участия примесей в адсорбционном процессе как центров адсорбции, в том числе, за счет возникновения новых локальных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника [6]. При этом как коллективный, так и локальный механизмы влияния примеси могут действовать одновременно и противоположным образом [7].

Одним из самых распространенных способов поверхностного легирования, стимулирующим электронно-молекулярные процессы на поверхности оксидометаллических полупроводников является включение благородных металлов в нанокристаллическую матрицу оксида в качестве катализаторов. Модификация поверхности оксида металла платиной (Pt), палладием (Pd) и другими благородными

металлами (Au, Ag), позволяет существенно снизить рабочую температуру сенсора и улучшить его газочувствительные характеристики [8, 9]. Вместе с тем, влияние зарядового состояния этих легирующих элементов на активацию каталитических процессов изучена недостаточно.

В настоящей работе исследуются свойства моноэлектродных сенсоров на основе поликристаллического оксида индия, легированного платиной. Сенсоры продемонстрировали значительную чувствительность к метану при пониженных рабочих температурах. Показана взаимосвязь между выходным сигналом, зарядовым состоянием примеси и каталитической активностью сенсора.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сенсоры на основе In₂O₃ были изготовлены в форме моноэлектродных сенсоров, где платиновая спираль была внедрена в пористую керамику In₂O₃ [10]. Конструкция сенсора и микрофотография чувствительного элемента представлены на Рис. 1.

Принцип действия моноэлектродных сенсоров на основе In₂O₃ основан на шунтировании нагревательного резистора в результате взаимодействия газа с окисным полупроводниковым материалом. Платиновая спираль действует одновременно как нагреватель и измерительный электрод. Сенсор работает в режиме стабилизированного тока. При экспозиции в газовой атмосфере выходной сигнал сенсора формируется в виде изменения падения напряжения на сенсоре. Изменение сопротивления полупроводникового слоя приводит к изменению общего сопротивления R сенсора, что ведет также к изменению выделяемой энергии RI² в режиме постоянного тока I. В случае газа восстановителя, например CH₄, уменьшение R ведет к уменьшению рабочей температуры

* alban@te.net.ua

сенсора, что защищает датчик от перегрева при перегрузке по концентрации анализируемого газа. Толщина полупроводникового слоя составляет 30-100 мкм; диаметр платиновой спирали – 20 мкм; размер чувствительного элемента 300 мкм. При рабочей температуре около 500 °С выходное напряжение сенсора составляет 1.5 вольт в режиме постоянного тока величиной 100 мА.

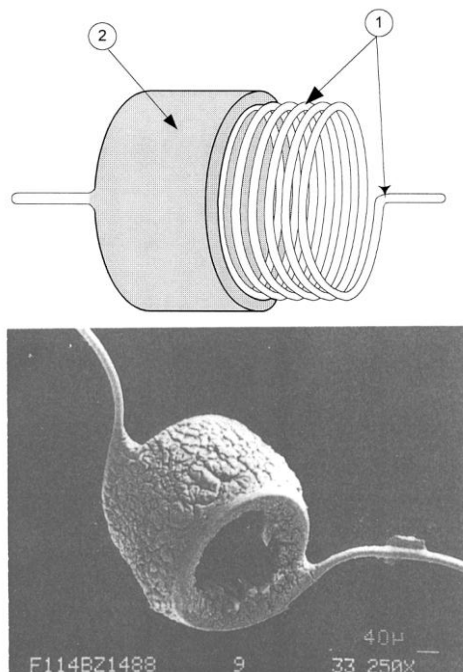


Рис. 1 – Конструкция и микрофотография чувствительного элемента моноэлектродного сенсора: 1 – платиновая спираль, 2 – полупроводниковый оксидный слой

Поликристаллический оксид индия был синтезирован с применением золь-гель технологии. Золь хлорида индия, полученный гидролизом нитрата индия в водном растворе аммония и стабилизированный азотной кислотой, был использован в качестве исходного материала, нанесенного на платиновую спираль. Последующая сушка на воздухе (1 час) и отжиг при 800 °С в течение одного часа приводили формированию поликристаллического слоя In_2O_3 . Платина добавлялась в исходный золь в виде H_2PtCl_6 (0.1 – 0.5 вес.%).

Измерения чувствительности были проведены в потоке газа при скорости 0.5 л/мин. Чувствительность (ΔU) была рассчитана как разница между выходным напряжением сенсора в воздухе (U_0) и в метановоздушной смеси (U_g). Морфология образцов исследовалась на электронном микроскопе ЭВМ-100АК. Электронные состояния Pt в слое In_2O_3 были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на аппарате SCIENTA ESCA-300 с Al K α источником излучения. Стандартная процедура анализа энергии связи (E_b) In 3d, O 1s и Pt 4f позволяющая различить поверхностные центры в различном валентном состоянии применялась по отношению к калибровочной линии C 1s ($E_b = 248.8$ эВ). Ошибка в определении E_b составила

± 0.2 эВ. Относительная атомная концентрация химических элементов рассчитывалась по площади пиков с помощью обычной процедуры РФЭС. Каталитическая активность сенсоров была измерена методом дифференциально сканирующей калориметрии (DSC) на приборе “METTLER TA 3000 SYSTEM”.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанные сенсоры показали высокую чувствительность к анализируемому газу. Зависимости выходного сигнала моноэлектродного сенсора на основе In_2O_3 в синтетическом воздухе и атмосфере CH_4 , концентрацией 1 % об., от величины рабочего тока представлены на рисунке 2. Максимум чувствительности сенсора наблюдался при температурах чувствительного элемента 450-500 °С. При дальнейшем увеличении температуры, чувствительность сенсора понижается.

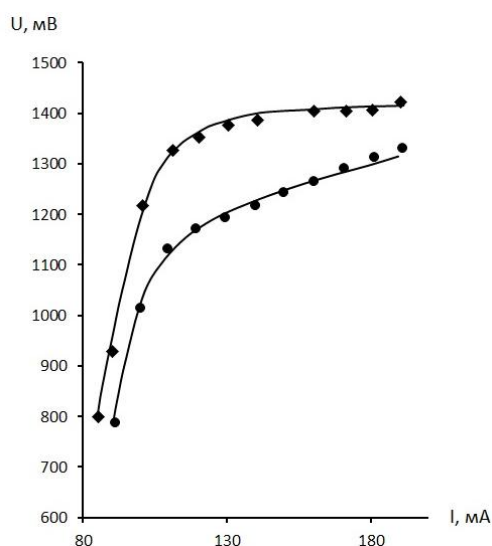


Рис. 2 – Зависимости выходного сигнала (U) моноэлектродного сенсора на основе In_2O_3 в синтетическом воздухе (1) и метано-воздушной смеси с концентрацией CH_4 1 % об. (2), от величины рабочего тока (I)

На Рис. 3 представлены зависимости выходного сигнала сенсора от концентрации анализируемого газа. Сенсоры обладают высокой разрешающей способностью к CH_4 с порогом чувствительности от 50 ppm. Времена адсорбции и десорбции сенсоров составляют 3 и 20 секунд, соответственно.

Влияние длительности работы моноэлектродного сенсора на чувствительность представлено на рисунке 4, при измерении в атмосфере метана концентрацией 0.1 % об. Преимуществом сенсоров подобной конструкции является надежность и малое изменение начальных параметров ($\leq 5\%$).

Рабочая температура сенсора может быть изменена легированием базового материала In_2O_3 различными добавками. Так, добавление 0.5 вес. % платины при детектировании CH_4 приводит к понижению рабочей температуры сенсора на 80 °С и повышению его чувствительности (Рис. 5).

Механизм каталитического взаимодействия метана с поверхностью оксидов, легированных Pt, можно представить следующим образом:

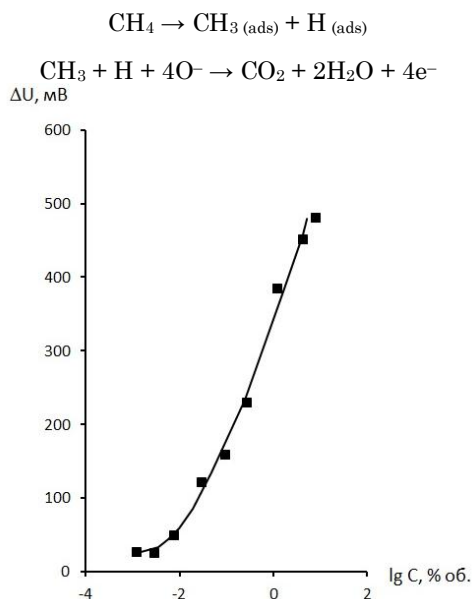


Рис. 3 – Зависимости выходного сигнала сенсора от концентрации CH₄

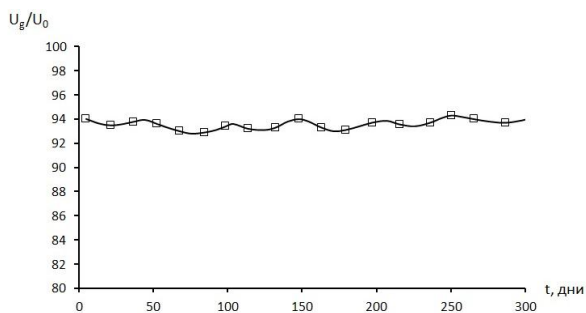


Рис. 4 – Влияние длительности работы моноэлектродного сенсора на его чувствительность при экспозиции в атмосфере метана, концентрацией 0.1% об

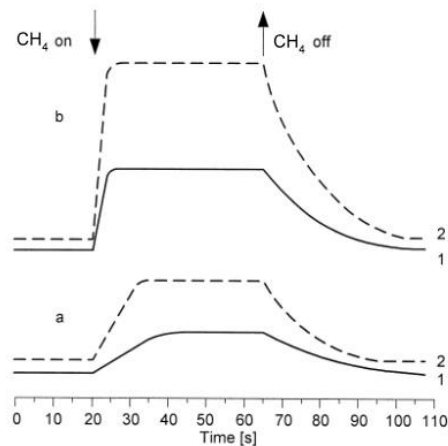


Рис. 5 – Транзитные характеристики сенсоров на основе In₂O₃ (1) и Pt/In₂O₃ (2) при детектировании 50 (а) и 1000 (б) ppm CH₄

При взаимодействии с кластером благородного металла происходит диссоциация молекулы метана на атом водорода и радикал CH₃.

Спилlover на поверхности оксида и реакция с ад-

сорбированным кислородом приводят к освобождению захваченных электронов, а также образованию молекул воды и диоксида углерода, которые десорбируются с поверхности при повышенных рабочих температурах сенсора [11]. Как будет показано далее, понижение температуры реакции приводит к существенному вкладу сорбционных процессов в формирование выходного сигнала сенсора.

Добавление платины наряду с непосредственным влиянием на протекание химической реакции может изменять положение уровня Ферми, а также существенно изменять структуру керамики (основной уровень дефектов кристалла, дисперсность частиц, пористость, площадь поверхности) [12]. Было обнаружено, что в интервале температур прогрева от 300 °C до 1000 °C происходил рост среднего размера зерен оксида индия от 144 до 740 Å, причем спекание протекало путем коалесценции по граням ближайших кристаллитов. Однако, введение Pt (0.5 вес. %) замедляло процесс спекания. Методами электронной микроскопии было зарегистрировано присутствие микрокристаллов металла в керамике In₂O₃.

Исследование методом РФЭС позволило определить структуру наблюдаемых кластеров как комплексов Pt_xIn_y, в которых наблюдается частичный перенос заряда от Pt к In. В частности, сигнал от Pt 4f с E_b = 71.8-72 эВ был отнесен к Pt-In кластерам с формированием частично восстановленных ионов платины – Pt^{δ+}. Увеличение данного сигнала при обработке образцов в водороде при 250 °C подтверждает сделанное предположение, поскольку восстановление оксида стимулирует формирование металлической связи между Pt и In. Частичный перенос заряда от платины к индию подтверждается уменьшением E_b от In 3d на 0.3-0.4 эВ и увеличением величины E_b от Pt 4f на 1 эВ относительно Pt⁰.

Детальное изучение спектров In 3d у образцов In₂O₃ и Pt/In₂O₃ частично восстановленных обработкой в H₂ и вакууме выявило сигналы с энергиями связи E_b = 443.2 эВ (In₂O); 443.7 эВ (InO); 444.4 эВ (In₂O₃) и 445 эВ (In(OH)₃). In(OH)₃ практически отсутствует в образцах Pt/In₂O₃, в то время как сигнал с E_b = 443.2 эВ, который может характеризовать частично восстановленный индий или In⁰ – значительно возрастает. Известно, что сдвиг в энергии связи при изменении зарядового состояния индия от In⁰ до In⁺ очень мал, что не дает возможность надежно разделить эти состояния. Присутствие сигнала с E_b = 529.5 эВ в спектре O 1s оксида индия наряду с главным пиком, соответствующему состояниям кислорода O²⁻ в In₂O₃ (530.8 эВ) и в In(OH)₃ (531 эВ) указывает на присутствие частично восстановленного оксида (In₂O_{3-x}, x = 1;2). Сигнал 529.5 эВ отсутствует в образцах Pt/In₂O₃, при восстановлении которых, происходит формирование не In₂O_{3-x}, а кластеров Pt_xIn_y.

Спектры Pt 4f имеют сложную структуру, представляющую собой суперпозицию нескольких сигналов от атомов платины в различном зарядовом состоянии (Pt⁰ и Ptⁿ⁺, где n = 1-4). Прогрев в спектрометре до температуры 600 °C приводил к изменению концентрации различных форм платины на поверхности образцов. Процентное содержание различных

форм платины в образцах Pt/In₂O₃ в зависимости от температуры прогрева в спектрометре показано на Рис. 6.

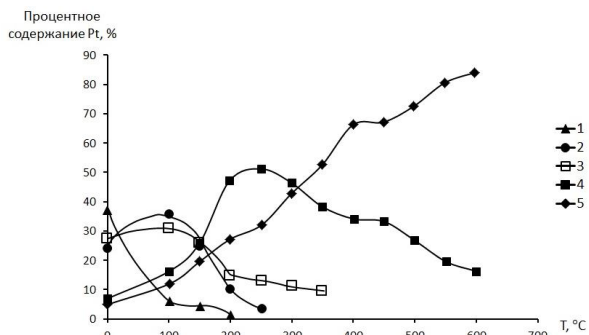


Рис. 6 – Процентное содержание различных форм Pt в образцах Pt/In₂O₃ в зависимости от температуры прогрева образца. (1) – $E_b = 74.8$ эВ, (2) – $E_b = 74.25$ эВ (Pt²⁺), (3) – $E_b = 72.95$ эВ (Pt⁺, Pt²⁺), (4) – $E_b = 71.9$ эВ (Pt⁰, Pt⁺), (5) – $E_b = 70.9$ эВ (Pt⁰)

Каталитическая активность сенсоров исследовалась при прогреве образцов на воздухе в течение 1 часа (рис. 7). Образцы помещались в алюминиевую кювету и экспонировались в метановоздушной смеси (концентрация CH₄ – 1 % об.). Скорость прогрева образцов составляла 10 °C/мин, а температурный интервал 30-600 °C. Из рисунка 7 видно, что образцы содержащие платину, начинают вступать в каталитическую реакцию окисления метана уже при 370 °C, тогда как нелегированные образцы проявляют заметную каталитическую активность только при 450 °C.

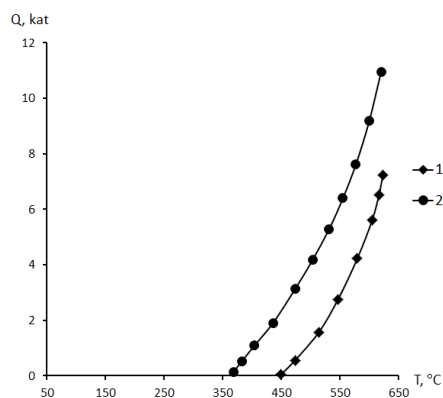


Рис. 7 – Кривые каталитической активности сенсоров In₂O₃ (1) и Pt/In₂O₃ (2), измеренные методом DSC в метановоздушной смеси (концентрация CH₄ составляла 1 % об.)

Это хорошо коррелирует с газочувствительными свойствами In₂O₃ и Pt/In₂O₃ сенсоров (Рис. 8).

Таблица 1 – Элементный состав поверхности образцов In₂O₃ в зависимости от температуры прогрева

T, °C	20	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
O/In	1.70	1.68	1.65	1.60	1.55	1.53	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50	1.49

Об этом свидетельствует также сохранение работоспособности сенсоров в 100 % метане, где исключе-

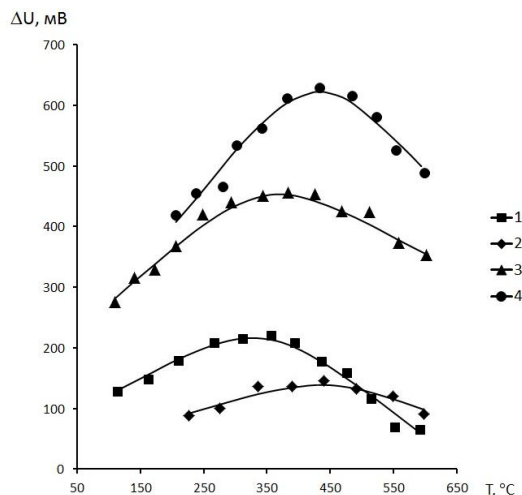


Рис. 8 – Температурные зависимости чувствительности сенсоров In₂O₃ (2,4) и Pt/In₂O₃ (1,3), измеренные в атмосфере метана концентрацией 1% об. (1,2) и 100% об. (3,4)

Максимум чувствительности к метану концентрацией 1 об. % был обнаружен одновременно с началом реакции каталитического окисления метана. Введение Pt уменьшает рабочую температуру сенсора на 80 °C, что, соответственно, приводит к уменьшению потребляемой мощности. Следует отметить, что при экспозиции сенсоров в 100 % метане легирование платиной понижает чувствительность элемента.

Полученный набор экспериментальных фактов свидетельствует о том, что выходной сигнал In₂O₃ и Pt/In₂O₃ сенсоров формируется из двух процессов: а) до 370 °C для легированных сенсоров Pt/In₂O₃ и до 450 °C для сенсоров на основе In₂O₃ выходной сигнал обусловлен хемосорбцией метана на поверхность полупроводника; б) при температурах выше 370 °C для Pt/In₂O₃ и 450 °C для In₂O₃ газочувствительность обусловлена каталитическим окислением метана. Количественный анализ элементного состава поверхности образцов In₂O₃ в зависимости от температуры сенсоров показан в таблице 1.

Из приведенных результатов видно, что увеличение температуры отжига сенсоров приводит к уменьшению относительной концентрации решеточного кислорода и тем самым к снижению каталитической активности сенсоров.

Максимум выходного сигнала сенсоров совпадает с началом каталитической активности в реакции окисления. Уменьшение чувствительности сенсора с ростом интенсивности каталитического окисления CH₄ указывает на существенный вклад хемосорбционных процессов в газочувствительные свойства сенсоров.

но участие кислорода в каталитических процессах. Уменьшение чувствительности легированных Pt

сенсоров к метану в этом случае связано, очевидно, с наличием на поверхности неокисленных ионов Pt^0 , которые неактивны при взаимодействии с метаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован механизм взаимодействия метана с поверхностью оксида индия, легированного платиной. Показан существенный вклад хемосорбции в формирование выходного сигнала сенсора при взаимодействии с метаном.

Проведенные исследования позволяют заключить, что разработанные моноэлектродные сенсоры являются достаточно чувствительными для монито-

ринга CH_4 различных концентраций. Сенсоры обладают высокой чувствительностью, малым разбросом рабочих параметров, низкой потребляемой мощностью наряду с простой технологией изготовления. Такие сенсоры могут быть использованы в газоанализаторах и системах мониторинга окружающей атмосферы.

Представленная работа была выполнена при поддержке программы NATO SPS MYP "Multi-sensor system for rapid detection of dangerous and hazardous agents" (Грант №985043)

Adsorption and Catalytic Oxidation of Methane by Indium Oxide Sensors Doped with Platinum

V.V. Golovanov, B.V. Nazarchuk, V.V. Golovanova

Center for Innovation Technologies, South-Ukrainian National University, 65000 Odessa, Ukraine

Differential scanning calorimetry and X-ray photoelectron spectroscopy were used to investigate the mechanism of methane interaction with platinum-doped indium oxide surface. It was shown that sorption processes have a significant impact on the sensor response at the operating temperatures below 370 °C for doped Pt/In_2O_3 and below 500 °C for In_2O_3 -based sensors. Above the critical temperatures the sensor response is dominated by the catalytic oxidation of methane. The operating temperature of sensors was decreased on 80 °C by doping of the material with Pt 0.5 wt.%. Thus formed Pt_xIn_y clusters have a significant effect on the In_2O_3 catalytic properties. The developed sensors demonstrated high sensitivity, small operating parameters range, and low consuming power together with simple production technology.

Keywords: Indium oxide, Sensors, Methane, Catalysis, Platinum.

Адсорбція та каталітичне окиснення метану сенсорами на основі оксиду індію, легованого платиною

В.В. Голованов, Б.В. Назарчук, В.В. Голованова

Центр інноваційних технологій, Південноукраїнський національний університет, вул. Старопортофранківська, 26, 65020 Одеса, Україна

Механізм взаємодії метану з поверхнею оксиду індію, легованого платиною, був досліджений методами диференціальної скануючої калориметрії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Був показаний значний внесок сорбційних процесів у формування вихідного сигналу сенсора при робочих температурах нижче за 370 °C для легованих сенсорів Pt/In_2O_3 та температурах нижче за 500 °C для сенсорів на базі In_2O_3 . При температурах, що вищі за граничні, сигнал сенсору обумовлений каталітичним окисненням метану. Легування платиною (0.5 ваг.%) зменшує робочу температуру сенсора на 80 °C. Кластери Pt_xIn_y , що формуються при цьому, мають значний вплив на каталітичні властивості In_2O_3 . Розроблені сенсори мають високу чутливість, малий діапазон робочих параметрів та низьку споживану потужність разом в просту технологію виготовлення.

Ключові слова: Оксид Індію, Сенсори, Метан, Каталіз, Платина.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. S. Basu, P.K. Basu, *J. Sens.* **2009**, 861968 (2009).
2. S. Chakraborty, A. Sen, H. Maiti, *Sensor. Actuat. B* **115**, 610 (2006).
3. E. Comini, et al, *Sensor. Actuat. B* **179** 3 (2013).
4. K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maedaa, Y. Ozawa, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **200**, 211 (2000).
5. G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, V. Golovanov, Yu. Lychkovsky, G. Karkotsky, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Rodrigue, A. Cirera, *Sensor. Actuat. B* **103** 13 (2004).
6. V. Golovanov, V. Smyntyna, *Sensor. Actuat. B* **24-25** 647 (1995).
7. Ф.Ф. Волькенштейн, *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М.: Наука: 1987) (F.F. Vol'kenshteyn, *Elektronnyye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov pri khemosorbtsii* (M.: Nauka: 1987).
8. V. Romanovskaya, M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, *Sensor. Actuat. B* **56**, 31 (1999).
9. G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, *Sensor. Actuat. B* **127**, 455 (2007).
10. V. Golovanov, J. Solis, V. Lantto, S. Leppavuori, *Sensor. Actuat. B* **34**, 401 (1996).
11. Y. Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura, M. Egashira, *Sensor. Actuat. B* **46**, 163 (1998).
12. A. Cricentiy, et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2235 (1996).