

УДК 543.544.45

СЕНСОР НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ

М.А. Гавриленко, Н.А. Филатова, М.С. Бурметьева*

Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: dce@mail.ru

Создан сенсор с полупроводниковыми датчиками газа на основе оксида никеля для измерения концентрации компонентов загрязнения воздуха. Изучена электрическая проводимость полученного сенсора при варьировании условий получения, температуры и природы определяемых веществ. Сенсор апробирован на модельной газовой смеси и применен для определения углеводородов в окружающей среде.

Ключевые слова:

Оксид никеля, углеводороды, сенсор.

Key words:

Nickel oxide, hydrocarbons, sensor.

Оксиды различных металлов являются одним из наиболее используемых материалов для полупроводниковых сенсоров [1–3]. Селективность датчиков зависит от микроструктуры чувствительного материала и технологии изготовления сенсорной пластины. Однако сенсоры, полученные с помощью наиболее распространенной технологии «тонких пленок», часто обладают низкой селективностью и чувствительностью при измерении концентрации газов в атмосфере вследствие разнообразия ее составляющих [4, 5].

Существует два основных подхода к минимизации этих недостатков: многомерный анализ данных [6] и оптимизация состава или структуры сенсора с получением сложных гетеросистем, повышающих избирательную чувствительность сенсора к газу [7]. Некоторого улучшения сенсорных свойств добиваются также выбором температурного интервала детектирования, позволяющего регистрировать определенные частицы, в то время как другие компоненты газовой смеси в этой области температур не обладают достаточной активностью [8, 9].

В настоящей работе для чувствительного и селективного определения углеводородов в воздухе предложен сенсор на основе пленки из оксида никеля. В ходе работы изучено влияние температуры на чувствительность системы и оптимизированы условия определения углеводородов.

Нанесение никеля в виде пленки на алюминиевую пластину со слоем 0,1 нм Al_2O_3 высокой чистоты осуществляли при помощи магнетрона A500 (Edwards) с последующим отжигом полученной пленки в диапазоне 300...500 °С при атмосферных условиях. В процессе отжига удельное сопротивление полученного сенсора стабилизировалось на уровне 28,4 мОм. Степень окисления пленки никеля установлена дисперсионным спектрометром Oxford ED 2000. Сопротивления измерены в температурном диапазоне 0...150 °С с использованием точного цифрового мультиметра NI PXI-4071.

Испытания сенсора проводили в герметичном перчаточном боксе Plus Labs. Модельную концен-

трацию углеводорода обеспечивали через блок регулировки газов хроматографа Chrom 5.

Удельное сопротивление слоя оксида никеля как функция температуры отжига представлено на рис. 1. Удельное сопротивление пленки уменьшается и стабилизируется при 300...350 °С. Аналогичная зависимость наблюдается для концентрации кислорода в сенсорном слое (рис. 2). Наиболее чувствителен к изменению удельного сопротивления интервал температуры от 400 до 450 °С. При дальнейшем повышении температуры отжига удельное сопротивление пленки слишком высоко для использования слоя оксида никеля как сенсорного датчика.

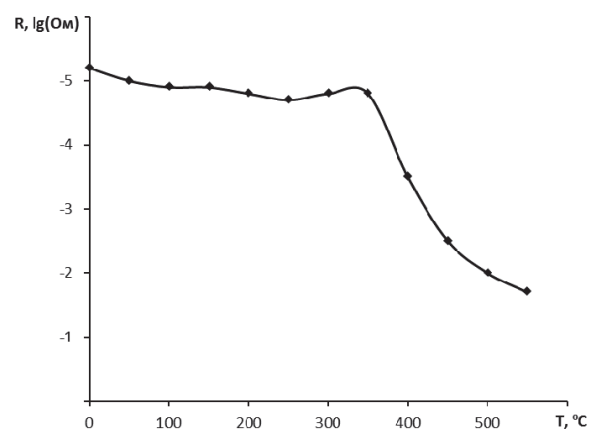


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления пленки оксида никеля с увеличением температуры отжига

В изученных сенсорах механизм газовой чувствительности включает в себя процессы хемосорбции, которые сопровождаются изменением концентрации носителей в объеме полупроводника. Кислород при адсорбции на поверхности оксида никеля частично компенсирует активные заряженные центры поверхности, тем самым резко увеличивая общее сопротивление системы [10]. Перспективным является создание локализованной границы раздела между материалами с различными электронными свойствами. В таких системах процессы хемосорбции газовых компонент будут опре-

делять высоту энергетического барьера для носителей тока, что может привести к возникновению повышенной газовой чувствительности по сравнению с системой, состоящей из одного полупроводникового оксида никеля.

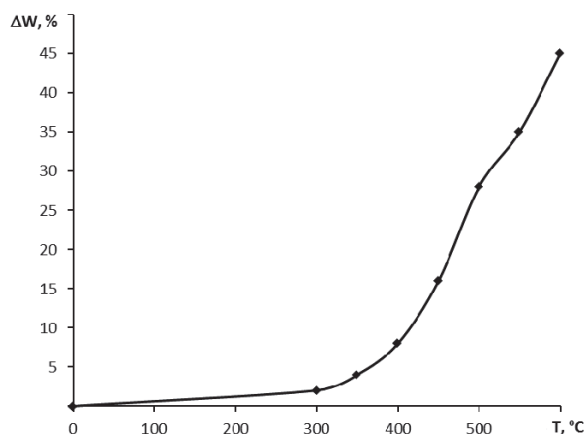


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в пленке оксида никеля с увеличением температуры отжига

С увеличением процентного содержания веса кислорода в пленке сопротивление уменьшается, но линейность изменения сопротивления улучшается. При 300 °С изменение сопротивления менее линейно, чем при 450 °С. При хранении при комнатной температуре в воздухе в течение двух месяцев изменения сопротивления сенсорными датчиками зафиксировано не было (рис. 3).

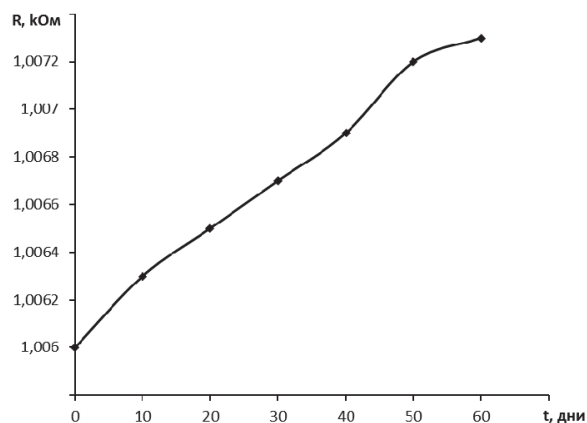


Рис. 3. Данные стабильности сопротивления пленки оксида никеля при 150 °С на протяжении 60 дней

Сенсор испытан на модельных газовых смесях и применен для определения углеводородов в воздухе. На рис. 4 представлены зависимости отклика сенсора от концентрации некоторых газов в модельной смеси.

Для углеводородов получены линейные отклики. Для кислородсодержащего метанола зависимость существенно не линейная и характеризуется снижением чувствительности сенсора при возрастании концентрации метанола. Следует отметить, что в присутствии паров воды чувствительность также снижается для всех компонентов модельной смеси. В целях устранения этого эффекта примене-

но пропускание анализируемого объема воздуха через осушительную трубку. Апробация сенсоров с модельными смесями показала возможность их использования для контроля углеводородов в воздухе.

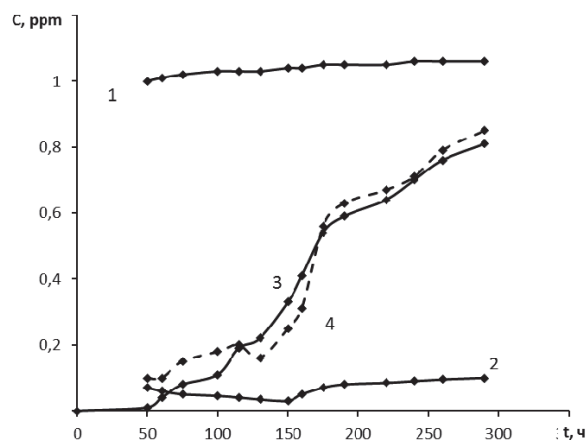


Рис. 4. Концентрационная зависимость отклика сенсора для модельных веществ: 1) метан; 2) этан; 3) бутан; 4) метанол

Принимая во внимание сложность атмосферного загрязнения, исследование проводили параллельно с помощью разработанных сенсоров и анализатора углеводородов EuroFID (Мерк, Германия) с датчиком фотоионизации (рис. 5).

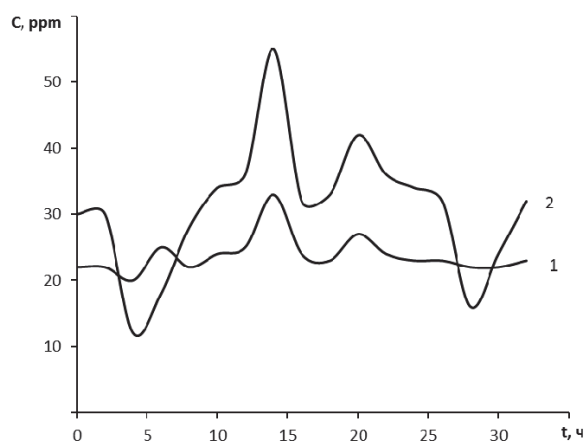


Рис. 5. Анализ концентрации углеводородов в воздухе: 1) на анализаторе; 2) оксидно-никелевом сенсоре

Установлено, что разработанный сенсор фиксирует сигнал, пропорциональный содержанию углеводородов в воздухе, симбатно стандартному анализатору, но с более высокой чувствительностью. Воспроизводимость сигнала характеризуется $S_r < 0,13$, что достаточно для датчиков оксидного типа.

Таким образом, сенсор на основе оксида никеля, характеристики которого могут варьироваться путем изменения температуры и продолжительности отжига, применен для чувствительного и селективного определения углеводородов в воздухе. В оптимальных условиях углеводороды могут быть определены до содержания 20 ppm при влажности воздуха менее 50 %.

Выводы

Методом магнетронного напыления синтезируются сенсоры на основе оксида никеля для определения концентраций насыщенных углеводородов,

например метана, этана и бутана до 20 ppm, в том числе в присутствии паров метилового спирта.

Работа проведена в рамках темы 1.78.2012 госзадания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weizhen X., Kale G.M. Novel high-selectivity NO₂ sensor incorporating mixed-oxide electrode // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 114. – № 1. – P. 101–108.
2. Yasuhiro S., Takeo H., Makoto E. Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application // *J. European Ceramic Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 1389–1398.
3. Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 186–195.
4. Vilar M.R., El-Beghdadi J., Debontridder F., Naaman R., Arbel A., Ferrara A.M., Botelho Do Rego A.M. Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 253–259.
5. Arshak K., Gaidan I. Development of a novel gas sensor based on oxide thick films // *Materials Science and Engineering*. – 2005. – V. 118. – № 1–3. – С. 44–49.
6. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571–573.
7. Hai Z., Wang J. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 119. – P. 449–455.
8. Arshak K. Humidity-insensitive and low oxygen dependence tungsten oxide gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 113. – P. 365–271.
9. Tan O.K., Cao W., Hu Y., Zhu W. Nano-structured oxide semiconductor materials for gas-sensing applications // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – P. 1127–1133.
10. Селюнина Л.А., Наливайко Т.М., Машкова К.П., Арустамян А.С., Мишенина Л.Н. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 63–67.

Поступила 03.09.2012 г.

УДК 542.913:54.061

ФТОРГАЛОГЕНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В.И. Соболев, В.Б. Радченко, С.И. Ивлев, Р.В. Оствальд, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин

Томский политехнический университет
E-mail: vsobolev1989@tpu.ru

*Впервые изучены реакции тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с *n*-нитробензолдиазоний тозилатом, нитробензолом и стиролом. Выявлена высокая реакционная способность тетрафтороброматов по отношению к указанным органическим субстратам. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что среди продуктов изученных реакций содержатся продукты электрофильного бромирования и фторирования (в случае стирола). Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве реагентов органического синтеза.*

Ключевые слова:

Органический синтез, трифторид брома, фторгалогенаты, бромирование, фторирование.

Key words:

Organic synthesis, bromine trifluoride, fluorohalogenates, bromination, fluorination.

В технологии и аналитической практике редких элементов важное место занимают фторидные процессы. В то же время введение атомов разнообразных элементов в органические молекулы является мощным средством создания новых соединений и материалов на их основе, обладающих совершенно другими свойствами. С положением фтора в периодической системе Д.И. Менделеева связаны уникальные свойства и возможности, среди которых наиболее интересной является возможность замены любого числа атомов водорода на атомы этого элемента с сохранением многих присущих органическому ве-

ществу черт (таких как подвижность, летучесть, низкоплавкость) и одновременным появлением принципиально новых свойств. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор с образованием так называемых перфторуглеродов [1]. Другим интересным направлением является комбинированный ввод атомов галогенов в органические соединения. Так, фторхлор- и фторбромсодержащие органические соединения успешно зарекомендовали себя в промышленности и в быту.

В настоящее время многие фторсодержащие и бромхлорфторсодержащие органические соеди-