

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АНОДНЫХ ПЛЕНОК

© 2009 А.В. Ефименко¹, Т.Л. Семенова¹, А.Н. Салюк²

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

² Тихоокеанский институт ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 22.09.2009

Разработаны физико-химические основы сенсоров к горючим и токсичным газам анодных оксидных пленок вентильных металлов (Zr, Ti, Nb). Во-первых, применены новые технологии для формирования заданных, легированных примесями, оксидных структур, в том числе пленок высокотемпературной стабилизированной сальцием модификации ZrO_2 . Использовался метод микроискрового оксидирования в водных растворах требуемых солей. Во-вторых, изучен и установлен оптимальный режим и механизм функционирования сенсоров в области низкотемпературной границы твердоэлектrolитной проводимости до 600K ZrO_2 , TiO_2 и Nb_2O_5 , суть которого заключается в модуляции ЭДС окисления электронной составляющей, возникающей в результате гетерогенных каталитических реакций донорных газов с хемосорбированным кислородом формы O.

Ключевые слова: газосенсоры, анодные оксидные пленки, микроискровое оксидирование

В связи с проблемами экологической безопасности особую актуальность приобретает необходимость совершенствования парка приборных систем мониторинга, обеспечения контроля загрязнения, воздушной атмосферы горючими и токсичными газами, которые оказывают влияние не только на здоровье человека, но и приводят к техногенным катастрофам. Это предопределило спрос на твердотельные полупроводниковые и твердоэлектrolитные сенсоры и широкий диапазон их применения для измерений концентраций токсичных паров и газов в нефти, газе, горнодобывающей промышленности, в химических производствах, экологический мониторинг воздушных сред. Принцип действия полупроводниковых (электронных) сенсоров основан на изменении электропроводности оксидных пленок n-типа (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Nb_2O_5 и др.) [1], в результате каталитических реакций с донорными газами CO, H_2 , CH_4 и др. на их поверхности при 500-700 K. В классе твердоэлектrolитных (ионных) наиболее применяемы сенсоры на основе керамических гальванических ячеек (г.я.) стабилизированной модификации ZrO_2 , действующие на изменение электродвижущей силы (ЭДС) г.я., зависящей от величины парциального давления кислорода на измерительном электроде. Наряду с достоинствами полупроводниковых сенсоров – высокая чувствительность, быстрое действие, возможность миниатюризации, к недостаткам следует отнести

нестабильность параметров вследствие несовершенства технологии получения пленок и влияния на электропроводность деградации контактного (с металлом) электросопротивления при $T \sim 650$ K. В твердоэлектrolитных сенсорах эти недостатки исключены благодаря потенциометрическому принципу измерения, но по технологии изготовления, чувствительности и возможности миниатюризации они уступают полупроводниковым. Для решения указанных проблем, рассмотрен новый класс сенсоров электронно-ионного типа на основе структур анодных оксидных пленок (АОП) вентильных металлов Zr, Ti, Nb, основанный на суперпозиции механизмов функционирования полупроводниковых и твердоэлектrolитных сенсоров.

Методика эксперимента. Анодные оксидные пленки получали на Zr, Ti, Nb методом микроискрового оксидирования (МИО) в растворах гипофосфита кальция, что обеспечивало [2] образование повышенного содержания анионных вакансий в АОП, как активных каталитических центров [3]. Сенсоры представляли собой фольгу металла (0,1×1×2 мм) покрытую АОП толщиной 1-20 мкм с контактами из высокотемпературного графитового клея. Сенсоры снабжались никелевым микронагревателем. Идентификацию фазового состава АОП проводили с использованием ДРОН-3.0 (CuK_{α} -излучение), элементного с помощью микрорентгеноспектрального анализатора JXA-5A. Измерения параметров сенсоров проводили в газовой камере в режиме диффузионного отбора пробы. Концентрации измеряемых газов получали путем двукратного увеличения концентраций поверочных газовых смесей в калиброванных

Ефименко Александр Васильевич, доктор физико-математических наук

Семенова Татьяна Леонидовна, кандидат химических наук, научный сотрудник. E-mail: tcalibri@mail.ru

Салюк Анатолий Назарьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

объемах. Измерения зависимостей ЭДС сенсоров от концентраций газов и температур проводили с помощью цифрового мультиметра MAS-345. Для сравнительной оценки параметров электронно-ионных и полупроводниковых сенсоров использовали сенсоры серии TGS (фирма «Фигаро», Япония) [4, 5].

Анализ экспериментальных результатов. В данной работе рассмотрен новый класс сенсоров электронно-ионного типа на основе оксидных структур $M | MO_x | M'$ (1) анодных пленок вентильных металлов Zr, Ti, Nb, где M и M' - вентильный металл и проводящий контакт на поверхности АОП. Функциональная зависимость ЭДС твердоэлектролитных сенсоров от концентрации измеряемого компонента определяется соотношением Нернста и в случае кислородопроводящего электролита ЭДС равна:

$$E = t_i RT / 2xF \cdot \ln a/P, \quad (1)$$

где T – температура чувствительного элемента, t_i – число переноса анионов, R – постоянная Больцмана, a и P – активность и атмосферное давление кислорода на измерительном и электроде сравнения сенсора, 2x – валентность металла. Принцип действия сенсоров электронно-ионного типа основан на эффекте модуляции ЭДС структур (1) и электронной составляющей, возникающей в результате гетерогенных каталитических реакций на поверхности анодной пленки с участием донорных (CO, CH₄, H₂, этанол и др.) газов при температурах 400-600 К [6-9]. Функциональная зависимость ЭДС АОП (1) от концентрации газов определяется выражением вида:

$$E = \alpha P^n (1 + \alpha P^n)^{-1} \cdot t_i (RT / 2xF) \cdot \ln a/P^* \quad (2)$$

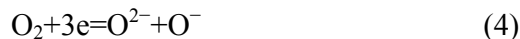
где α -коэффициент чувствительности, n-показатель степени (0,3–0,6), P*-величина давления кислорода в таком параллельном подложке сечении пленки MO_x, при котором ионные и электронные числа переноса равны $t_i = t_e = 0,5$, a – активность кислорода на поверхности АОП. Эффект изменения ЭДС под воздействием концентраций CO при температурах 600 К рассматривался в качестве основы получения сенсоров нового типа, названных сенсорами смешанного потенциала по принятой терминологии. [1,10].

Анализ закономерностей генерации ЭДС в г.я. на основе АОП ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅ в диапазоне температур 450-600 К нами был проведен в работе [11]. Как следовало из анализа, процесс хемосорбции кислорода на

поверхности АОП осуществляется путем образования ионизированного кислорода форм O⁻ и O²⁻. Генерация ЭДС обеспечивается реакцией окисления металла-подложки за счет диффузии кислорода O²⁻ к металлу: $M + xO^{2-} = MO_x + 2xe$. Величина ЭДС АОП в нормальной атмосфере, как г.я., определяется соотношением Нернста [11]:

$$E_0 = t_i (RT / 2xF) \ln a/P^*; \quad (3)$$

Динамика низкотемпературного процесса окисления состоит в диссоциации молекул кислорода на атомы и последующей хемосорбции кислорода на поверхности оксида в формах O⁻ и O²⁻ путем перехода к поверхности АОП и передачи трех электронов от металла атомам кислорода, рис.1. Процесс осуществляется по реакции:



В случае «нормального» высокотемпературного окисления:



Тогда в соответствии с законом действующих масс уравнение (8) примет вид:

$$[O_2] \cdot [e]^3 = k [O^{2-}] \cdot [O^-] \quad (6)$$

Молекулы донорного газа взаимодействуют с наиболее реакционноспособной формой адсорбированного кислорода O⁻ [12], рис.1, в соответствии с каталитической реакцией, например, с CO, типа:

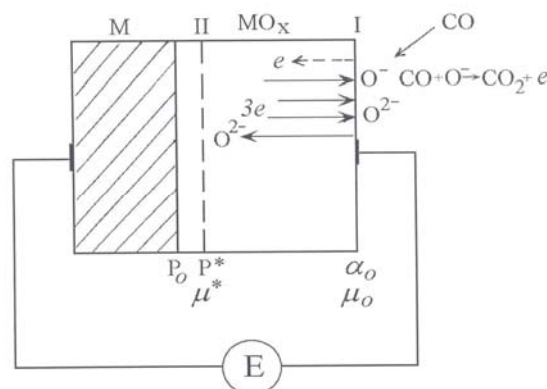


Рис. 1. Схема генерации ЭДС низкотемпературного окисления в г.я. в условиях каталитической реакции с CO на поверхности АОП при T = 600 К

В результате реакции (7) в АОП инжектируются свободные электроны (пунктирная стрелка, рис. 1), понижая ЭДС г.я. вследствие шунтирования её в соответствии с соотношением вида [13]:

$$E = E_0(1 - \Delta t_e) \quad (8)$$

$$\text{где } \Delta t_e = \Delta \sigma_e / \Delta \sigma_e + \sigma_0 \quad (9)$$

Тогда изменение ЭДС АОП, $\Delta E = E_0 - E$, можно представить следующим образом:

$$\Delta E = E_0 \Delta \sigma_e^{\text{отн.}} / (1 + \Delta \sigma_e^{\text{отн.}}) \quad (10)$$

где E_0 – ЭДС АОП в нормальной атмосфере, Δt_e – изменение числа переноса электронов, σ_0 – электропроводность АОП в нормальной атмосфере, $\Delta \sigma_e^{\text{отн.}} = \Delta \sigma_e / \sigma_0$ – относительное увеличение электропроводности АОП за счет возникновения электронной составляющей. В соответствии с законом действующих масс, уравнение (7) принимает вид:

$$[\text{CO}] \cdot [\text{O}^-] = K[\text{e}] \cdot [\text{CO}_2] \quad (11)$$

На основании рассмотренных моделей электронно-ионных (окислительных и каталитических) процессов в АОП была получена аналитическая зависимость изменения ЭДС АОП от концентрации донорного газа, например, для простого случая мономолекулярной реакции с CO. Так, формулу (6) можно представить в виде:

$$n^3 = k q \quad (12)$$

где $n = [e]$, а q – плотность отрицательного заряда на поверхности АОП, $q = k[\text{O}^-][\text{O}^{2-}]$. Изменение ЭДС АОП пропорционально изменению концентрации электронов:

$$\Delta E = \alpha_1(n - n') = \alpha \Delta n \quad (13)$$

и определяется изменением плотности заряда поверхности $\Delta q = q - q'$ в результате каталитической реакции с CO (7). Выражение (12) примет вид:

$$\Delta n^3 = k \Delta q \text{ или } (\Delta E)^3 = k \Delta q \quad (14)$$

Изменение заряда Δq , как следует из формулы (16), пропорционально концентрации [CO] и равно $\Delta q = k[e] = \text{CO} = P_{\text{CO}}$, тогда соотношение (14) примет вид:

$$(\Delta E)^3 = k[e] \quad (15)$$

$$\text{или } \Delta E = \alpha_1 P_{\text{CO}}^{1/3} \quad (16)$$

Зависимость (16) совпадала с экспериментально полученной в области малых

концентраций P_{CO} и, при условии $\Delta \sigma_e^{\text{отн.}} \ll 1$, в соответствии с формулой (10), принимала вид:

$$\Delta E = E_0 \Delta \sigma_e^{\text{отн.}} = \alpha_1 P_{\text{CO}}^{1/3} \quad (17)$$

где $\alpha_1 = \alpha E_0$. Так как $\Delta \sigma_e^{\text{отн.}} \sim P_{\text{CO}}^{1/3}$, то для всего диапазона концентраций можно считать справедливым соотношение вида:

$$\Delta \sigma_e^{\text{отн.}} / (1 + \Delta \sigma_e^{\text{отн.}}) = k P_{\text{CO}}^{1/3} / (1 + P_{\text{CO}}^{1/3}) \quad (18)$$

С учетом формул (17, 18) была получена зависимость величины «отклика» сенсора (ΔE) от концентрации CO, соответствующая (6), следующего вида:

$$\Delta E = \alpha P_{\text{CO}}^{1/3} (1 + \alpha P_{\text{CO}}^{1/3})^{-1} E_0 \quad (19)$$

где E_0 определяется соотношением (3), α – коэффициент чувствительности, пропорциональный концентрации каталитических центров и зависит от свойств материала АОП, а также характера межфазной границы $\text{MO}_x\text{-M}'$. Справедливость рассматриваемых моделей и механизмов подтверждает тот факт, что формула (19) имеет обобщенный вид, адекватно отражает характер электронных и ионных процессов в г.я. и согласуется с основными законами хемосорбционных, каталитических, характеризующихся электронным обменом, и окислительных процессов, связанных с ионным переносом.

Зависимости величин откликов сенсоров на основе ZrO_2 от концентраций ряда газов были получены и представлены на рис.2. Систематизация экспериментальных данных показала, что величина n (тангенс угла наклона) формула (19), для различных сенсоров на основе АОП ZrO_2 могла изменяться в пределах $n = 0,3 \div 0,4$. Рассчитанные теоретические зависимости откликов сенсоров от концентрации газов совпадали с экспериментальными. Для расчетов в формуле (2) использовались значения n , соответствующие значениям тангенса угла наклона экспериментальных зависимостей ΔE от концентрации газов P , представленных в логарифмическом масштабе и коэффициенты чувствительности α , полученные из экспериментальных зависимостей, равные относительным значениям отклика сенсора $\alpha = \Delta E / E_0$ в присутствии концентрации газа равной 1 ppm . Измеренная постоянная времени отклика сенсора составляла 3-5 с., время выхода отклика на стационар 1-2 мин., величины сравнимые с параметрами сенсоров серии TGS. Однако, время выхода на стационарное значение ЭДС E_0 , рабочего режима, составляло 3-6 мин., а время выхода на рабочий режим

сенсоров TGS составляло 30-60 мин. Зависимость величины отклика сенсоров, на основе TiO_2 и Nb_2O_5 , от концентраций этанола представлены на рис. 3. В области концентраций этанола выше 60 ppm концентрационные зависимости сенсоров аналогичны зависимостям для сенсоров на основе ZrO_2 и характеризуются степенной функцией (19) с величиной показателя n равной $1/3$. В области малых концентраций до 60 ppm изменения откликов сенсоров характеризуются аномально высокой крутизной чувствительности ($tg\alpha=1$), которая, очевидно, обусловлена дополнительным влиянием хемосорбционно-каталитического эффекта поля, проявляющегося под воздействием паров этанола.

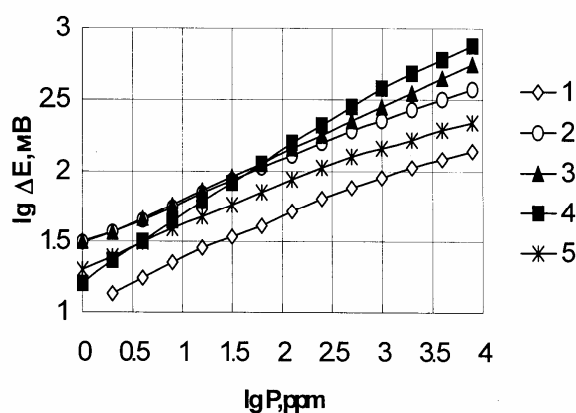


Рис. 2. Зависимость изменений ЭДС сенсора на основе ZrO_2 от концентрации газов при $T=600$ К:

1 – метан; 2 – этанол; 3 – неленгмюровская теоретическая зависимость от концентрации этанола; 4 – водород; 5 – оксид углерода

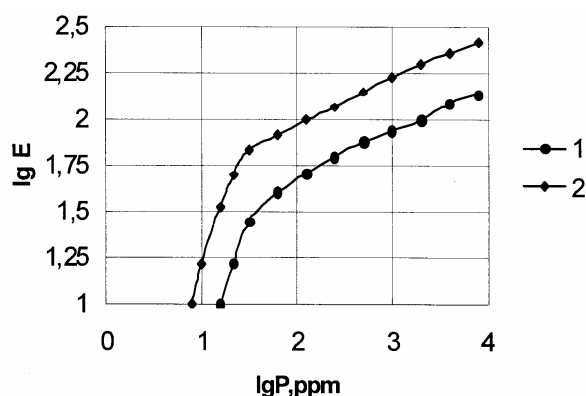


Рис. 3. Зависимость изменений ЭДС сенсоров от концентраций этанола:
1 – TiO_2 ; 2 – Nb_2O_5

Выводы: применены новые технологии для формирования легированных примесями, АОП вентильных металлов (Zr, Ti, Nb) методом микроискрового оксидирования. Изучен

оптимальный режим функционирования сенсоров на основе полученных пленок в области границы твердоэлектролитной проводимости при 600 К, суть которого заключается в модуляции ЭДС окисления электронной составляющей, возникающей в результате гетерогенных каталитических реакций донорных газов с хемосорбированным кислородом на поверхности оксида. Установленные закономерности электронно-ионных процессов функционирования сенсоров для АОП группы вентильных металлов, отличающиеся от механизмов функционирования полупроводниковых и твердоэлектролитных сенсоров, имеют общий характер и могут использоваться для создания широкого класса электронно-ионных сенсоров с улучшенными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Moseley, P.T. Solid state gas sensors / P.T. Moseley, B.C. Tofield. - Bristol.: Printed in Great Britain by J.W. Arrowsmith LTD, 1987. - 245 p.
2. Крëпер, Ф. Химия несовершенных кристаллов. - М.: Мир, 1969. - 654 с.
3. Гордиенко, П.С. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония / П.С. Гордиенко, А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова. - Владивосток: Дальнаука, 2001. - 93 с.
4. Виглеб, Г. Датчики. - М.: Мир, 1989. - 196 с.
5. <http://www.figarosensor.com>
6. Ефименко, А.В. Новые высокочувствительные анодно-пленочные газовые сенсоры. Экология и психическое здоровье человека / А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова, А.Н. Салюк, Л.П. Яцков. - Владивосток, 1994. - С.25-30.
7. Efimenko, A. Gas Sensors of the New Type on Basis of Anodic Films Zirconia / A. Efimenko, T. Settenova // American Ceramic Society's 100th Annual Meeting and Exposition, Cincinnati, Ohio, May 3-5: Abstrac Book. - Cincinnati, 1998. - P. 95.
8. Ефименко, А.В. Твердотельный газовый сенсор / А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова // Патент РФ № 2100801 от 27.12.97.
9. Ефименко, А.В. Исследование электрохимических свойств анодных пленок диоксида циркония // А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова // Электрохимия. - 1999. - Т.35, №11. - С.1327-1332.
10. Феттер, К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967. - 856 с.
11. Ефименко, А.В. Закономерности процесса генерации ЭДС в структурах анодных пленок вентильных металлов / А.В. Ефименко, Т.Л. Семенова, А.Н. Салюк // Электронный журнал «Исследовано в России». - 2003. - С. 2407-2418.
12. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела. - М.: Мир, 1980. - 488 с.
13. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. - М.: Мир, 1975. - 396 с.

GAS SENSORS ON BASIS OF ANODIC FILMS

© 2009 A.V. Efimenko¹, T.L. Semenova¹, A.N. Salyuk²

¹Institute of Chemistry, FEB RAS

²Pacific Institute, FEB RAS, Vladivostok

Physical and chemical fundamentals of sensors of combustible and toxic gases anodic oxide films of valve metals (Zr, Ti, Nb) are developed. First, new technologies are applied for formation of preset oxide structures, doped by impurities, including films of the high-temperature modification of ZrO₂ stabilized by calcium. The method of micro spark oxidation in water solutions of required salts was used. Second, the optimum mode and the mechanism of functioning of a sensor in the area of low temperature border of solid-electrolyte conductivity 600K of ZrO₂, TiO₂ and Nb₂O₅ is investigated and established. This mechanism consists in modulation of EMF of oxidation by the electronic component arising as a result of heterogeneous catalytic reactions of donor gases with chemically sorbet oxygen of the form O-

Key words: *gas sensors, anodic oxide films, microspark oxidation*

Alexander Efimenko, Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Tatyana Semenova, Candidate of Chemistry, Research Fellow.

E-mail: tcalibri@mail.ru

Anatoliy Salyuk, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Fellow