

hydrogen. With respect to methanol decomposition, copper and zinc oxides (in CuO–ZnO–CeO₂/Al₂O₃/cordierite) carry out function of promoting additives reducing temperature of full conversion of the substrate, minimizing formation of methane as a by-product. At the same time, ceria plays a role of a key component which stabilizes catalyst work — prevents deposition of carbon on a surface, providing production of hydrogen with a yield of 85–96 %. A non-additive effect of decrease in selectivity concerning CO (by-product in partial oxidation of methanol) on binary Cu–ZnO-composition, as compared with the samples based on individual components Cu and ZnO, is found.

1. Клабуновский Е.И., Мордвин В.П., Крылов О.В. // Катализ в промышленности. -2004. -№ 6. -С. 3–9.
2. Geissler K., Newson E., Vogel F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2001. -3. -P. 289–293.
3. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. -2006. -61. -P. 2540–2549.
4. Heck R.M., Gulati S., Farrauto R.J. // Chem. Eng. J. -2001. -82. -P. 149–156.

5. Schuyten S., Wolf E.E. // Catal. Lett. -2006. -106. -P. 7–14.
6. Lin S.D., Hsiao T.C., Chen L.-C. // Appl. Catal. A: General. -2009. -360. -P. 226–231.
7. Соловьев С.А., Жигайло Б.Д., Курилец Я.П. и др. // Хим. промышленность. -2002. -№ 4. -С. 48–52.
8. Mokhnachuk O.V., Soloviev S.O., Kapran A.Yu. // Catalysis Today. -2007. -119. -P. 145–151.
9. Kapran A. // 6th World Congress on Oxidation Catalysis (6WCOC), Lille–France, July 5–10, 2009. -3C-286. -P. 240–241.
10. Alejo L., Lago R., Pena M.A., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. A: General. -1997. -162. -P. 281–297.
11. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M. et al. // J. Catal. -2003. -219. -P. 389–403.
12. Matter P.H., Braden D.J., Ozkan U.S. // Ibid. -2004. -223. -P. 340–351.
13. Miki T., Ogawa T., Haneda M. et al. // J. Phys. Chem. -1990. -94. -P. 6464–6467.
14. Xi J., Wang Z., Lu G. // Appl. Catal. A: General. -2002. -225. -P. 77–86.
15. Bera P., Mitra S., Sampath S., Hegde M.S. // Chem. Commun. -2001.-P. 927–928.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 26.11.2009

УДК 544.47; 546.92

Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕНСОРА СО

Методом термопрограммированной десорбции изучены адсорбционные свойства газочувствительного материала полупроводникового сенсора СО. Установлено, что платина играет роль активатора молекул СО, которые мигрируют в матрице полупроводника и удаляют адсорбированный кислород, изменяя электрическое сопротивление сенсора.

Для определения микроконцентраций горючих и токсичных газов при контроле окружающей воздушной среды широко используют адсорбционно-полупроводниковые сенсоры (АПС) [1–3]. Матрицей-полупроводником газочувствительного слоя сенсоров чаще всего служит легированный сурьмой SnO₂. Под действием анализируемого газа-восстановителя происходит частичное удаление кислорода из поверхностного слоя оксида, что ведет к изменению электросопротивления АПС [4]. Этот процесс происходит эффективно лишь при

наличии в газочувствительном сенсорном материале каталитических добавок, например, платины или палладия, активирующих взаимодействие газа с твердым телом.

Одним из распространенных токсичных газов является монооксид углерода, присутствие которого в атмосфере в малых количествах можно определить с помощью АПС. Полезную информацию для выяснения механизма действия сенсора могут дать адсорбционные методы, в частности, метод термопрограммированной десорбции

© Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.П. Максимович, С.В. Гайдай, Б.Г. Мисчанчук, 2010

(ТД). Целью данной работы было исследование методом ТД адсорбционных свойств газочувствительного материала полупроводникового сенсора CO в сопоставлении с его чувствительностью к CO.

Сенсорный газочувствительный материал готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим прогревом и измельчением. Катализатор-платину вводили пропиткой порошков полученного материала подкисленным раствором платинохлористоводородной кислоты (0.04 М), что давало 0.3 % мас. Pt в образце после повторного прогрева газочувствительного материала. Состояние поверхности сенсорного материала изучали методом ТД с использованием масс-спектрометра MX 7304A как детектора частичек, которые десорбируются. Измеренная методом тепловой десорбции аргона удельная поверхность полученного материала составляла 5.6 м²/г.

Планарный толсто пленочный сенсор изготавливали из газочувствительного материала путем его нанесения в смеси с коллоидным раствором карбоксиметицеллюлозы на поверхность керамической платы сенсора с последующим спеканием. Мерой чувствительности сенсора служила величина R_0/R_g , где R_0 — сопротивление сенсора на воздухе, а R_g — в присутствии анализируемого газа.

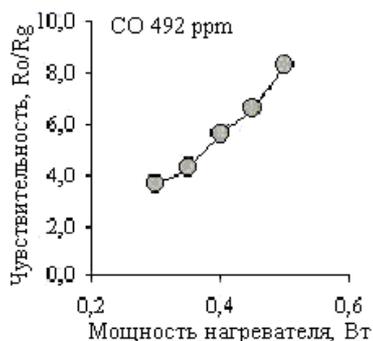


Рис. 1. Чувствительность сенсора к монооксиду углерода.

На рис. 1 приведены данные по чувствительности сенсора по отношению к монооксиду углерода при разных потребляемых мощностях нагревательного элемента сенсора, соответствующих температурному интервалу работы сенсора 300—450 °С [5]. Наблюдаемое возрастание чувствительности с ростом потребляемой мощности нагревателя сенсора соответствует увеличению скорости

химического процесса с температурой в данном температурном интервале.

Полученный сенсорный материал разделили на две части: образец 1 — исходный материал и образец 2, который готовили в условиях, близких к условиям работы сенсора, а именно, сенсорный материал нагревали при 250 °С в газовой атмосфере, содержащей 50-кратный избыток кислорода по отношению к CO. Для обоих образцов были сняты ТД-спектры с масс-спектрометрической регистрацией десорбирующихся частиц. Результаты представлены на рис. 2.

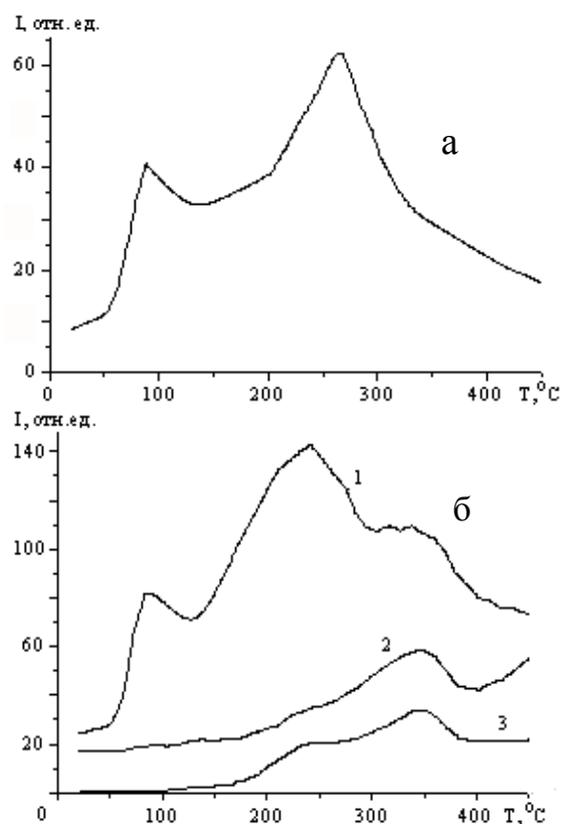
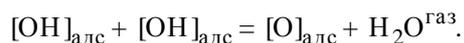


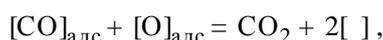
Рис. 2. а — ТД-спектр H₂O ($m/e=18$) образца 1; б — ТД-спектры: 1 — H₂O ($m/e=18$), 2 — CO ($m/e=28$), 3 — CO₂ ($m/e=28$) образца 2.

Данные, приведенные на рис. 2, а, соответствуют образцу 1. Для этого образца интенсивные пики зарегистрированы лишь для m/e (отношение массы иона к его заряду), равном 18 (вода). Первый пик, наблюдаемый в районе температуры максимума ($T_m=90—100$ °С), можно отнести к молекулярно адсорбированной на поверхности воде. Второй, более высокотемпературный ($T_m=270$

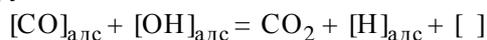
°С) пик симметричный и отвечает рекомбинационной десорбции, то есть в этом случае вода образуется при взаимодействии двух близко расположенных адсорбированных ОН-групп по схеме:



Данные, приведенные на рис. 2, б, соответствуют образцу 2. Для этого образца интенсивные пики зарегистрированы для $m/e = 18$ (H_2O), 28 (CO) и 44 (CO_2). Характерно, что для CO и CO_2 $T_m = 350$ °С, то есть пики совпадают и приходятся на температурный интервал, в котором работает сенсор CO . Полученный результат можно объяснить следующим образом. Адсорбированный на платине монооксид углерода частично десорбируется в газовую фазу, а частично мигрирует по поверхности, достигая полупроводниковой матрицы, где рекомбинирует с адсорбированным кислородом, образуя молекулу диоксида углерода. Это подтверждается также тем фактом, что пик CO_2 на ТД-спектре симметричный, то есть десорбция в этом случае носит рекомбинационный характер. Для $m/e = 18$ пики в районе $T_m = 90\text{—}100$ °С и 270 °С идентичны пикам для образца 1, кроме того, появляется пик при $T_m = 350$ °С, соответствующий области, где происходит десорбция CO и CO_2 . Это можно объяснить следующим образом. Образование CO_2 из адсорбированного CO может происходить не только по реакции с поверхностным кислородом, как отмечалось выше, то есть

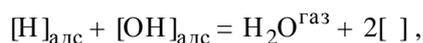


где $[]$ — адсорбционная вакансия на поверхности, но и за счет взаимодействия с оставшимися ОН-группами:



Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

и далее



что и обуславливает появление пика воды в том же температурном интервале, что и пики для CO и CO_2 .

Таким образом, полученные данные подтверждают модель [1, 4], согласно которой катализатор (платина) играет роль активатора молекул газа-восстановителя, которые затем мигрируют к матрице полупроводника (в частности, путем эффекта спилловера) и удаляют из нее кислород, за счет чего наблюдается изменение электрического сопротивления сенсора.

РЕЗЮМЕ. Методом термопрограмованої десорбції вивчено адсорбційні властивості газочутливого матеріалу напівпровідникового сенсора CO . Встановлено, що платина відіграє роль активатора молекул CO , які мігрують до матриці напівпровідника і видаляють адсорбований кисень, змінюючи електричний опір сенсора.

SUMMARY. The adsorption properties of gas-sensitive material of the semiconductive CO sensor were investigated by the thermoprogrammed desorption method. It was determined that platinum acts as an activator of CO molecules, which migrate to the semiconductor matrix and remove the adsorbed oxygen, changing the electric resistance of the sensor.

1. Яцимирский В.К., Максимович Н.П. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**. -С. 3—15.
2. Максимович Н.П., Дьшель Д.Е., Еремина Л.Э. и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**. -С. 1312—1316.
3. Maximovich N., Vorotyntsev V., Nikitina N. et al. // Sensors and Actuators. -1996. -**35-36**. -P. 419—421.
4. Vorotyntsev V., Maximovich N., Yeremina L. et al. // Ibid. -1996. -**35-36**. -P. 333—337.
5. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Sensors and Actuators. -2005. -**108**. -P. 134—142.

Поступила 02.12.2009