

УДК 681.2

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД НА ОСНОВЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Вадова Л.Ю.

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, e-mail: lvadova@mail.ru

Разработана и протестирована сенсорная структура с малым энергопотреблением для детектирования цианистого водорода. Сенсор работает по принципу регистрации тепла, выделяемого при протекании каталитической реакции окисления цианистого водорода на поверхности чувствительного слоя. При разработке сенсора учитывались следующие технические требования: низкая стоимость, малая потеря тепла, хорошая стабильность к высоким температурам и совместимость с технологией создания тонких пленок. Исследования показали высокую температурную чувствительность и низкое энергопотребление разработанного сенсора.

Ключевые слова: сенсор, цианистый водород, детектирование

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF A SENSITIVE ELEMENT ON HYDROGEN CYANIDE ON THE BASIS OF NANOTECHNOLOGIES

Vadova L.Y.

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsky Politechnic Institute,
Dzerzhinsk, e-mail: lvadova@mail.ru

We have created and tested the touch sensitive structure for detection of hydrogen cyanide with small energy consumption. Sensor works by a principle of registration of heat, evolved at course of catalytic oxidizing reaction of hydrogen cyanide on a surface of responsive layer. Following engineering requirements were taken into account when developing sensor: low cost, small heat loss, good stability to high temperature and compatibility with the technology of creation of thin films. Studies have shown high temperature sensitivity and low power consumption of the developed sensor

Keywords: sensor, hydrogen cyanide, detection

Бурное развитие в последние годы нанотехнологий позволяет создавать интеллектуальные сенсорные системы нового поколения, резко удешевить и повысить качество обработки информации.

Для создания таких систем необходимо расширять номенклатуру чувствительных элементов, вводя новые типы датчиков. Наиболее перспективными в настоящее время являются твердотельные датчики с низким энергопотреблением и высокими динамическими характеристиками.

Интерес к этим сенсорам связан с возможностью использования современной микроэлектронной технологии, позволяющей получать в условиях массового производства большие партии дешевых приборов с одновременным снижением энергопотребления и материалоемкости, а также вызван такими важными характеристиками, как высокая селективная чувствительность, длительная стабильность и воспроизводимость рабочих характеристик.

Постановка задачи

Необходимость обеспечения безопасности на предприятиях, производящих цианистый водород (HCN), наиболее остро стоит в связи с высокой токсичностью дан-

ного вещества [2]. Предельно допустимая концентрация его в атмосфере производственных помещений очень мала и составляет 0,3 мг/м³. Это определяет необходимость разработки новых типов сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и быстродействием для обеспечения надежного контроля.

Особый интерес для решения задачи детектирования цианистого водорода представляют микроэлектронные каталитические сенсоры резистивного типа, т.к. изучение свойств цианистого водорода показало, что он вступает в реакцию каталитического окисления при температуре 125–700 °С на поверхности таких катализаторов как серебро, кобальт, платина, окись магния, палладий, цирконий [3]. Каталитические датчики работают по принципу регистрации количества тепла, выделяющегося при протекании каталитических реакций на поверхности катализатора. В качестве термочувствительного параметра обычно используют изменение сопротивления пленки самого катализатора. Предполагается, что реакция каталитического окисления имеет место в присутствии на поверхности катализатора активных центров, обеспечивающих кислородный обмен. В зависимости от

концентрации анализируемого газа, а также от особенностей конструкции термокаталитического сенсора температура его поверхности может изменяться на несколько десятков и даже сотен градусов.

Селективная газочувствительность рассматриваемых сенсоров связана с концентрацией и природой адсорбционных центров. Такими центрами являются как сами атомы адсорбента, так и различного рода микродефекты на его поверхности, вакансии, собственные атомы в междоузлиях, чужеродные атомы в узлах и междоузлиях, межкристаллитные границы, поры и трещины.

Материалы и методы исследований

Для разработки чувствительного элемента на цианистый водород проведено теоретическое исследование физико-химических процессов, происходящих на поверхности каталитического сенсора при детектировании HCN. В качестве методов исследования в работе использовались основные положения теории гетерогенного катализа, законов молекулярной физики, термодинамики, теории массопереноса, физики полупроводников. Для изучения физико-химических процессов была рассмотрена структура микроэлектронного каталитического сенсора, представляющего собой пластину кремния с размерами 2.5*2.1 мм и толщиной 250 мкм с нанесенным на нее диэлектриком SiO₂, толщиной 1.6 мкм. На поверхность слоя диэлектрика нанесен тонкий слой титана для лучшей адгезии к поверхности диэлектрика, а затем тонкий слой платины (Pt), толщиной 100 нм, выполняющей одновременно роль чувствительного слоя, нагревательного элемента для поддержания необходимой температуры катализатора и термопреобразователя сопротивления для измерения повышения температуры в процессе каталитической газообразной реакции. Наличие диэлектрической мембраны обеспечивает теплоизоляцию чувствительного слоя от кремниевой подложки. Использование переходных металлов (Pt, Pd,...) в качестве газочувствительного слоя определяется их высокой каталитической активностью по отношению к большому ряду химических реакций, в том числе к реакции окисления. Вместе с тем, они весьма устойчиво ведут себя в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

Так как на поверхности катализатора происходит реакция каталитического окисления HCN кислородом, то необходимыми стадиями гетерогенно-каталитической реакции являются [5]:

– диффузия к внешней поверхности катализатора;

– физическая адсорбция реагентов;
– диссоциативная хемосорбция кислорода. Наличие сенсбилизирующей поверхности пленки кислорода – обязательное условие протекания окислительной реакции детектируемого газа на поверхности датчика [1]. Диссоциация молекулы кислорода на атомы сопровождается присоединением к кислороду электрона с поверхностных атомов платины и последовательным образованием на поверхности катализатора следующих форм кислорода: O₂ – O₂ – O[•] – O²⁻. Взаимодействие заряженных форм кислорода с окисляемым веществом и образование продуктов окисления сопровождается обратным переходом электрона к катализатору. Наличие электронных переходов при промежуточном взаимодействии объясняет исключительную роль соединений переходных металлов как катализаторов реакций окисления [5].

– реакция на поверхности;
– десорбция продуктов реакции;
– перенос тепла, выравнивающий градиенты температуры как между катализатором и газовой фазой, так и внутри катализатора, обусловленные тепловым эффектом реакции.

Составление математической модели детектирования цианистого водорода

На основании изучения процессов, протекающих на поверхности сенсора, составлена математическая модель детектирования. Полное математическое описание физических процессов, происходящих при детектировании HCN представляет систему уравнений, включающую такие процессы, как:

– адсорбционные, описанные уравнением степени заполнения поверхности чувствительного элемента молекулами цианистого водорода и кислорода,

– процессы гетерогенного катализа, позволившие определить кинетическое уравнение скорости реакции,

– процессы переноса вещества к поверхности чувствительного элемента,

– тепловые процессы в структуре сенсора, описывающие пути распределения тепла, выделенного в результате реакции окисления синильной кислоты, и определившие уравнение теплового баланса,

– процессы преобразования тепловой энергии в электрическую, описанные уравнением температурной зависимости сопротивления.

С целью упрощения решения системы уравнений был введен ряд допущений. Поскольку детектирование будет происходить в условиях естественно диффузионной подачи газовой смеси, то потерями, связанными с конвективным переносом, можно пренебречь.

Если принять, что все стадии процесса происходят в стационарных условиях, то количество выделившегося и поглощенного тепла при адсорбции и десорбции можно считать примерно равным. В результате уравнение теплового баланса существенно упрощается. Для составления математической модели детектирования цианистого водорода будем считать, что протекание реакции каталитического окисления на поверхности сенсора идет по ударному механизму, т.к. предельно-допустимая концентрация HCN в воздухе очень мала. Для упрощения дальнейших выкладок при составлении математической модели к предложенным выше допущениям добавлены следующие:

– адсорбция молекул кислорода осуществляется одним слоем (монослоем);

$$\Delta R = \frac{\alpha \cdot R_n \Delta H_p F_{Pt} A \cdot e^{\frac{-E_{акт}}{RT_n}} K^* T_{газ} c_{HCN} n_{Si} n_{Pt} b_o p_o}{2 \cdot (n_{Si} (\lambda_{Pt} F_{Pt} + \lambda_{Au} s_{Au} n_{Pt}) + \lambda_{Si} F_{Si} n_{Pt}) (1 + b_o p_o + b_{HCN} K^* T_{газ} c_{HCN})} \quad (1)$$

где b_{O_2} , b_{HCN} – адсорбционные коэффициенты, p_{O_2} , p_{HCN} – парциальное давление кислорода и синильной кислоты в газовой фазе соответственно; A – предэкспоненциальный множитель; $E_{акт}$ – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная; K^* – постоянная Больцмана; T – рабочая температура сенсора; ΔH – энтальпия реакции; c_{O_2} , c_{HCN} – концентрация кислорода и цианистого водорода в воздухе соответственно; D_{O_2} , D_{HCN} – коэффициенты диффузии молекул кислорода и синильной

– концентрация кислорода достаточно велика и остается постоянной;

– продукты реакции не хемосорбируются, а сразу десорбируются в газовую фазу;

– скорость реакции на каталитической поверхности меньше скорости диффузии для предотвращения истощения диффузионного слоя;

– все стадии процесса происходят в стационарных условиях, которые определяются равенством скоростей адсорбции, десорбции и реакции взаимодействия.

Решение модели при поставленных начальных и граничных условиях позволило получить функцию преобразования, устанавливающую связь между сопротивлением чувствительного слоя и концентрацией цианистого водорода.

кислоты соответственно; λ_{Pt} , λ_{Si} , λ_{Au} – коэффициенты теплопроводности платины, кремния и золота соответственно; F_{Pt} , F_{Si} – площадь поверхности платиновой пленки и кремниевой пластины сенсора соответственно; s_{Au} – площадь поперечного сечения золотых контактных проводков; n_{Pt} , n_{Si} – толщина платиновой пленки и кремниевой пластины соответственно.

График, отражающий концентрационную зависимость сопротивления, представлен на рис. 1.

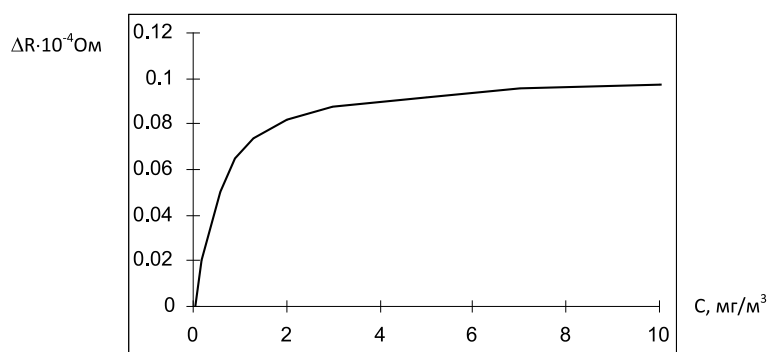


Рис. 1. Концентрационная зависимость сопротивления при $T_n = 400$ К

Зависимость представляет собой кривую, имеющую при малых концентрациях цианистого водорода участок, близкий к линейному и асимптотически приближающийся к прямой, параллельной оси абсцисс, при концентрациях, превышающих 2 мг/м³. Это объясняется постепенным насыщением поверхности катализатора и завершением покрытия поверхности монослоем реактантов.

Как видно из уравнения (1), на работу сенсора оказывают влияние характеристики, определяемые технологией изготовления, такие как площадь поверхности чувствительного слоя F_{Pt} , его толщина n_{Pt} , размеры кремниевой подложки F_{Si} и n_{Si} , площадь поперечного сечения золотых контактов s_{Au} , а также режимный параметр – рабочая температура T_n , при которой на поверхности сенсора происходит каталитическая реакция окисления

цианистого водорода. Очевидно, что при уменьшении размеров кремниевой подложки, уменьшении площади поперечного сечения контактов и увеличении площади чувствительного слоя сенсора, величина отклика при прочих равных условиях будет расти.

По результатам исследования функции преобразования определены пути совершенствования конструктивных параметров сенсора и выведена формула (2) для определения рабочей температуры, при которой наблюдается максимальный отклик (рис. 2):

$$T_n = \frac{q}{R} \cdot \ln^{-1} \left[\frac{q - E_{акт}}{E_{акт} \cdot 10^9 \cdot (5,41 \cdot p_{O_2} + 1,88 \cdot p_{HCN})} \right] \quad (2)$$

где q – теплота адсорбции, равная $q = E_{дес} - E_{адс}$.

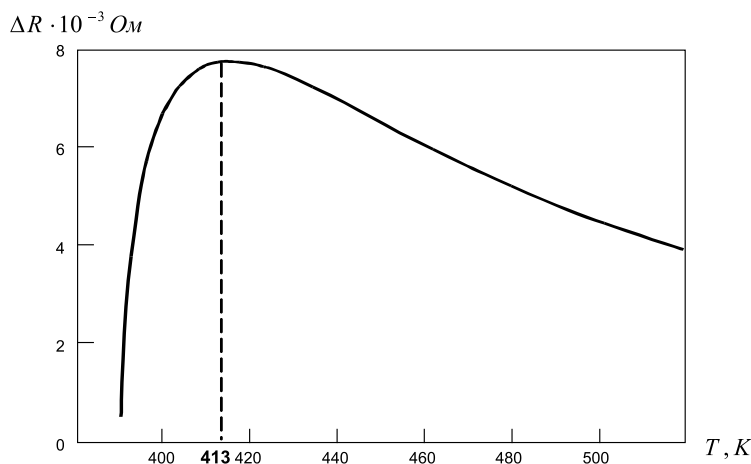


Рис. 2. Зависимость величины отклика ΔR от рабочей температуры T при концентрации $HCN = 0,3 \text{ мг/м}^3$

На графике видно, что в достаточно узком интервале температур (410–420 К) величина отклика имеет наибольшее значение, достигая своего максимума при температуре 413 К, что очень актуально для обеспечения селективности каталитического сенсора к HCN.

Для подтверждения результатов теоретических расчетов на основе математической модели, устанавливающей зависимость изменения сопротивления чувствительной пленки сенсора от концентрации HCN, были проведены экспериментальные исследования на экспериментальной установке, электрическая схема которой представляет собой мост Уинстона [50]. Одним из плеч моста являлся нагревательный элемент сенсора, последовательно которому включен магазин сопротивлений, а в два других плеча включены высокоточные манганиновые сопротивления $R_1 = R_2 = 50 \text{ кОм}$.

Для проверки адекватности найденного уравнения статической зависимости экспериментальным данным был использован критерий Фишера [4]. Результаты оценки следующие:

- критерий Фишера $F = 0,021$;
- число степеней свободы $f_{ад} = 16$ и $f_{воспр} = 8$ при 9 повторных опытах;

– при доверительной вероятности $P = 0,95$, $F_{кр} = 3,05$.

Поскольку $F < F_{кр}$, то полученная статическая характеристика является адекватной эксперименту.

Выводы

По результатам исследования функции преобразования определены пути совершенствования конструктивных параметров сенсора и выведена формула для определения рабочей температуры, при которой наблюдается максимальный отклик на HCN. Сенсор с улучшенными конструктивными параметрами лег в основу разработки микропроцессорного газоанализатора на цианистый водород.

Список литературы

1. Агеев О.А. Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин: учеб. пособие. – Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2000. – 153 с.
2. Беспямятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Бобков С.С., Смирнов С.К. Синильная кислота. – М.: Химия, 1970. – 176 с.
4. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учебное пособие для вузов. – 12-е изд., перераб. – Москва: Высшее образование, 2008. – 479 с.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Изд-во Академкнига, 2004. – 679 с.