

ОДНОЭЛЕКТРОДНЫЕ ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $WO_3-In_2O_3$ Гайдук Ю.С.¹, Гуляева Н. М.², Савицкий А.А.¹, Соколов А.В.³¹Белорусский государственный университет²НП ОДО «Фармэк»³Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

Минск, Республика Беларусь

Традиционно полупроводниковые газовые датчики имеют двухэлектродную конструкцию, при которой газочувствительный материал нанесён между парой металлических электродов (Pt, Au, Ni и т.д.), а третий металлический электрод (обычно Pt) используется для нагрева подложки. Известное распространение получили также датчики, имеющие в своей конструкции лишь один электрод (рисунок 1). На тонкой Pt-проволоке ($20 \div 50$ мкм) сформирована спираль (обычно 7 – 13 витков), на которой при нагревании постоянным током наносят коллоидный раствор гидроксидов определённых металлов или их композиций. После отжига при повышенной температуре вокруг спирали формируется цилиндрическая или шаровидная капсула.

В первом приближении относительный отклик одноэлектродного газового датчика определяется по уравнению

$$\frac{\Delta U}{U_{air}} = \frac{\Delta R_{MeO}}{R_{MeO}(air)} \frac{R_{Pt}}{R_{Pt} + R_{MeO}(gas)}, \quad (1)$$

где R_{Pt} и R_{MeO} – сопротивление платиновой спирали и полупроводниковой металлооксидной капсулы, соответственно, а $R_{MeO}(air)$ и $R_{MeO}(gas)$ – сопротивление оксида металла на воздухе, и в атмосфере, содержащей определяемый газ. [1].

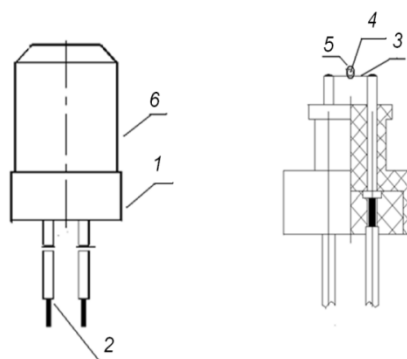
Методика эксперимента. Вольфрамовая кислота осаждалась из 1,23М р-ра вольфрамата натрия 12М р-ром азотной кислоты. ($Na_2WO_4 \times 2H_2O$ капельно добавляли к раствору HNO_3 при интенсивном перемешивании). Термическое разложение $H_2WO_4 \times H_2O$ при температурах выше $200^\circ C$ приводит к образованию WO_3 .

Оксид индия In_2O_3 получали осаждением 9,24 М р-ром аммиака гидроксида индия из 0,78 М р-ра $In(NO_3)_3 \times 4,5H_2O$, последующий отжиг ксерогеля при $200 - 800^\circ C$ приводил к получению нанокристаллического In_2O_3 . Оксид галлия получали аналогичным образом после растворения металлического галлия в разб. азотной кислоте. Золи WO_3 , In_2O_3 и Ga_2O_3 смешивались в необходимых пропорциях.

Чувствительные элементы (ЧЭ) одноэлектродных датчиков, представляющие собой сформированную на спирали из Pt-проволоки керамическую капсулу, изготавливали по методике, использованной ранее [2]. ЧЭ после формирования отжигали при 140 мА в течение 3 ч.

Исследовались датчики, содержащие в качестве ЧЭ керамический материал на основе $WO_3-In_2O_3$ (3 % мас. In_2O_3), и $WO_3-In_2O_3$ (5 % мас. WO_3), а также тройной композиции $In_2O_3-Ga_2O_3$ (4 % мас.)– WO_3 (5 % мас.).

Чувствительность (сенсорный отклик) S , мВ, определяли по формуле $S = U_0 - U_g$, где U_0 напряжение на выводах датчика при нагреве спирали постоянным током 11 – 201 мА на воздухе, U_g – при воздействии анализируемой газовой смеси. Потребляемая мощность по формуле $P = U \times I$.



1-корпус, 2-токоподводы, 3-Pt-электрод, 4 - нагревательный элемент в виде спирали, 5-керамическая капсула (ЧЭ), 6 - газопроницаемый колпачок

Рисунок 1 – Схема одноэлектродного (керамического) сенсора

Рентгенографические исследования композиции образцов $WO_3-In_2O_3$ при различных температурах отжига проводились при помощи дифрактометра ДРОН-3 (Co-K α_1 -излучение).

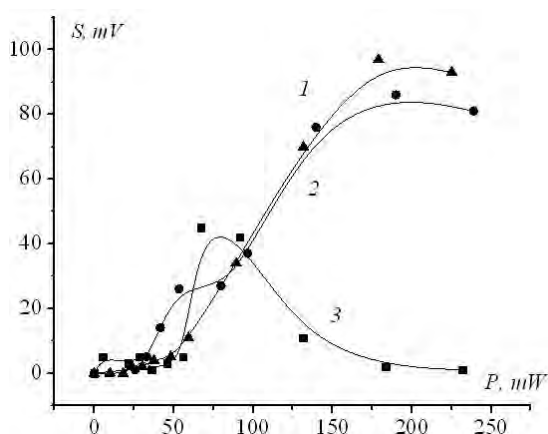
Обсуждение результатов. В указанных условиях отжига и эксплуатации ЧЭ датчиков представляли собой наногетерофазный материал, состоящий из моноклинной WO_3 (PDF 87–2404) и C– In_2O_3 (PDF 6–416). Образование примесных фаз соединений и твёрдых растворов на основе WO_3 и In_2O_3 не обнаружено.

ЧЭ из чистых In_2O_3 и WO_3 в составе газовых датчиков с рабочей температурой до $350^\circ C$ демонстрирует определённую чувствительность к газам окислительной и восстановительной природы, в т.ч. к CH_4 , C_3H_8 , CO, NO_2 (рисунок 2а), однако такие датчики не селективны между ука-

занными газами, и обладают сравнительно высокой мощностью. С целью повышения электропроводности и снижения мощности одноэлектродных датчиков на основе In_2O_3 индия применяют допирование другими оксидами, обычно оксидом галлия [2].

ЧЭ одноэлектронных датчиков из чистого WO_3 обладает очень малой чувствительностью ко всем исследованным газозвоздушным смесям (сигналы не превышают 10 – 12 мВ).

На рисунке 2 представлена чувствительность к газовым смесям одноэлектродных датчиков на основе In_2O_3 . Датчики, содержащие в своём составе чувствительные элементы на основе чистых WO_3 и In_2O_3 демонстрируют определённую чувствительность к CH_4 и CO ($S_{\text{max}} = 50\%$ и 10% соответственно для WO_3 , $S_{\text{max}} = 80\%$ и 90% для In_2O_3). Введение в состав газочувствительного слоя на основе In_2O_3 добавки оксида вольфрама WO_3 приводит к существенному увеличению чувствительности к обоим газам, причем к CH_4 в наибольшей степени (к CO – в 2 раза, к CH_4 – в 4 раза).

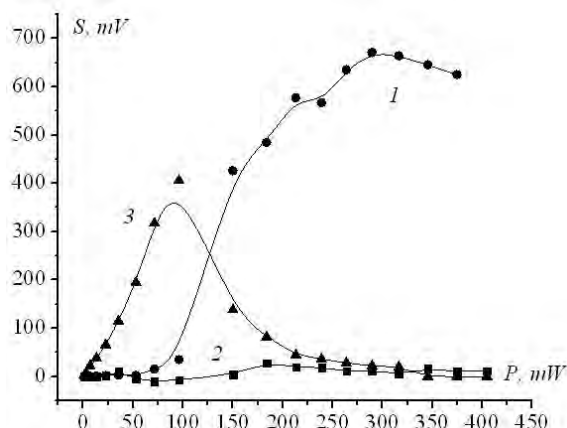


1 – 0,1 % об. CH_4/N_2 ; 2- 0,1 % об. CO/N_2 ; 3 – In_2O_3 , 10 ppm $\text{NO}_2/\text{воздух}$

Рисунок 2 – Зависимость чувствительности датчика In_2O_3 от мощности

Использование смешанной оксидной композиции $\text{WO}_3 + 3\%$ мас. In_2O_3 в качестве материала для формирования ЧЭ полупроводниковых одноэлектродных газовых датчиков позволяет детектировать CO , CH_4 и NO_2 . Время достижения максимального сигнала не превышало 30 с для 0,1 % об. CH_4 в азоте, 60 с для 0,3 % об. CO в воздухе и в азоте с быстрым временем возврата (до 10 с). Сигналы выше наблюдаемых для чистого In_2O_3 и смещены к меньшим рабочим температурам ЧЭ, что сопровождается снижением потребляемой мощности. Максимальная чувствительность ЧЭ на основе In_2O_3 и $\text{WO}_3 + 3\%$ мас. In_2O_3 к 10 – 50 ppm NO_2 в воздухе наблюда-

ется при 80 – 100 мВт, к 9,8 ppm CH_4 в воздухе – при ≈ 200 мВт, к 0,3 % мас. CO в азоте и в воздухе – при 200 ÷ 250 мВт (рисунок 3).



1- 0,3 % об. CO/N_2 ; 2- 0,3 % об. $\text{CO}/\text{воздух}$; 3 – 10 ppm $\text{NO}_2/\text{воздух}$

Рисунок 3 – Зависимость чувствительности датчика на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ (5 %) — Ga_2O_3 (4 %) и композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{—}5\%$ мас. WO_3 от мощности

Введение добавки Ga_2O_3 (4 % мас.) в состав композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ (5 %) приводит к дальнейшему увеличению газовой чувствительности ко всем исследованным газозвоздушным смесям, и в особенности к 10 ppm NO_2 . Таким образом, введение в состав оксида индия добавки WO_3 (5% мас.), и, особенно совместное введение добавок оксида вольфрама (5 % мас.) и Ga_2O_3 (4 % мас.) позволяет изготавливать датчики, обладающие высокой чувствительностью к низким концентрациям диоксида азота. Чувствительность таких датчиков к 10 ppm NO_2 оказывается заметно выше, чем для исследованных ранее и рекомендованных для практического применения в целях обнаружения диоксида азота в атмосфере на уровне ПДК и ниже одноэлектродных датчиков на основе композиций $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$.

1. Korotchenkov, G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report / Г. Коротченков // Sens. and Actuators B. Chem. – 2007. – Vol. 121. – P. 664 – 678.
2. Савицкий А.А., Гайдук Ю.С., Гуляева Н.М., Таратын И.А. Одноэлектродные газовые датчики для детектирования диоксида азота: «Менделеевские чтения – 2016»: материалы республиканской научно-практической конференции по химии и химическому образованию, 26 февраля 2016 г. / редкол.: Ступень Н.С. (под об. ред.) [и др.]. – Брест, БрГУ им. А.С.Пушкина, 2016 – с. 230. С. 67 – 72.