

Литература

1. Реутская, О.Г. Разработка 2-х сенсорной газовой микросистемы на подложках из пористого анодного оксида алюминия / О.Г. Реутская, И.А. Таратын, В.В. Хатько // Приборостроение-2014: Материалы 7-й Международной научно-технической конференции, Минск, 19-21 ноября 2014 г. – Минск, 2014. – С. 362-364.

2. Morrison S.R. Selectivity in semiconductor gas sensors / S.R. Morrison // Sensor & Actuator. – 1997. – № 12. – P.425 – 440.

3. Румянцева, М.Н. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М.Н. Румянцева Е. А. Макеева, А.М. Гаськов // журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2008. – Т. LII, № 2. – С. 122–129.

УДК 544.22+544.08

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ag, Pd) НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА WO_3 И КОМПОЗИЦИИ $WO_3-Co_3O_4$

Савицкий А.А.¹, Гайдук Ю.С.¹, Реутская О.Г.², Ломоносов В.А.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

Композиции оксида вольфрама $WO_3-Co_3O_4$, $WO_3-In_2O_3$, WO_3-MUNT (многостенные углеродные нанотрубки), полученные золь-гель методом, зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для создания чувствительных мало-мощных полупроводниковых газовых сенсоров, способных, в зависимости от режима работы, к избирательному детектированию газов различной природы (NO_2 , CO и др.) [1, 2].

В данной работе исследовалось влияние добавок благородных металлов (Pd, Ag) на газочувствительные свойства оксида вольфрама (WO_3) и композиции $WO_3-Co_3O_4$, содержащей 5 % мас. Co_3O_4 .

Методика эксперимента. Оксид вольфрама и оксид кобальта получали из 1,23 М водного раствора вольфрамата натрия $Na_2WO_3 \cdot 2H_2O$ путем капельного вливания в 12 М раствор азотной кислоты. Оксид кобальта Co_3O_4 получали из 2,3 М водных растворов сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ путем добавления 9,24 М водного раствора аммиака и последующего удаления электролитов.

Добавки Pd и Ag вводились путём прибавления к соответствующим зольям гидроксидов вольфрама и кобальта водных растворов $PdCl_2$ или $AgNO_3$, из расчета 1,5 % мас. (в пересчете на металл) от сухого остатка оксида (220°C, 1 ч).

Электрическое сопротивление образцов (таблеток) оксида вольфрама и композиции оксида вольфрама с Co_3O_4 и добавками 1,5 % Ag и Pd в интервале 100–250 °C измеряли двухзондовым методом в корундовой ячейке, помещенной в трубчатую печь, подключенную к терморегулятору. Образцы в виде таблеток (диаметр 10 мм, толщина 3,5 мм, масса 0,7 – 0,8 г) прессовались из предварительно отожженных на воздухе порошков оксидов (400 °C, 2 ч) с применением органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекались на воздухе при 600 °C (2 ч). Для улучшения контакта на обе стороны образца наносилась серебряная паста.

Электрическое сопротивление в режиме нагрева и охлаждения измеряли при помощи цифрового ампервольтметра В7–40, температура контролировалась при помощи хромель-алюмелевой термопары, закрепленной непосредственно вблизи образца.

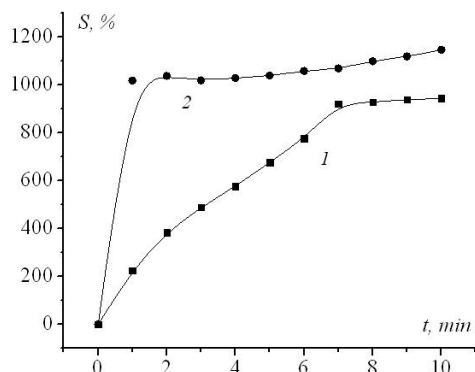
Газочувствительный отклик (S , %) определяли по формуле $S = (R_g - R_a) / R_a \cdot 100\%$, для газовой смеси, содержащей диоксид азота, и по формуле $S = (R_a - R_g) / R_g \cdot 100\%$, для газовой смеси, содержащей оксид углерода (CO), где R_a и R_g – сопротивление слоя на воздухе и при воздействии газовой смеси, соответственно. Газовоздушная смесь пропусклась через термостатированную измерительную ячейку в течение 10 минут со скоростью 2 л/ч, затем с той же скоростью подавался поток воздуха.

Выбранная температура отжига образцов соответствует температуре разложения солей серебра и палладия до свободных металлов.

Обсуждение результатов. На рисунках 1, 2 представлены зависимости чувствительности к диоксиду азота образцов WO_3 и композиций $WO_3-Ag(1,5\% \text{ мас.})$, $WO_3-Co_3O_4(5\% \text{ мас.})-Ag(1,5\% \text{ мас.})$. Видно, что влияние обеих добавок заключается как в увеличении сенсорного отклика к газовой смеси, содержащей диоксид азота (3,4 ppm NO_2), так и в увеличении скорости адсорбции газа.

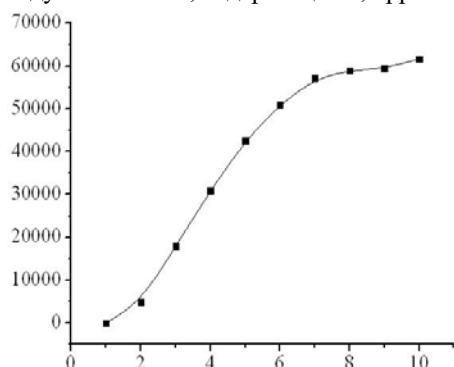
На рисунке 3 представлен график зависимости сенсорного отклика композиции $WO_3-Ag(1,5\% \text{ мас.})$ при воздействии газовой смеси, содержащей 3000 ppm CO в азоте. Максимальная чувствительность (291 %) выше соответствующего значения для оксида вольфрама (60 %) в 4,85 раза.

Газовая чувствительность оксида вольфрама и исследованных композиций на его основе к оксиду углерода начинается выше 170 °C и максимальна при 240–250 °C.



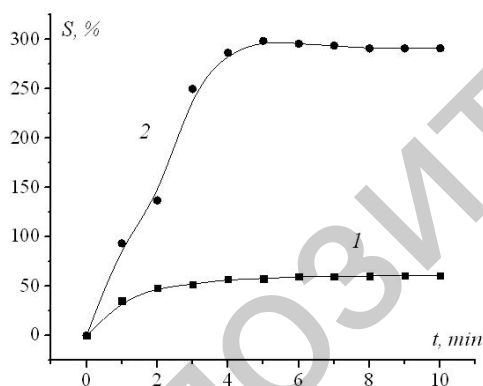
1 – WO₃, (162 °С), 2 – WO₃ + 1,5 % мас. Ag (187,2 °С).

Рисунок 1 – Сенсорный отклик к газовой смеси, содержащей 3,4 ppm NO₂



1 – WO₃, 2 – WO₃ + 1,5 % мас. Ag (187,2 °С).

Рисунок 2 – Сенсорный отклик к газовой смеси, содержащей 3,4 ppm NO₂



1 – WO₃ (243,7 °С), 2 – WO₃ + 1,5 % мас. Pd (240,3 °С).

Рисунок 3 – Сенсорный отклик к газовой смеси, содержащей 0,3 % CO в азоте

Улучшение газочувствительных характеристик оксидов в присутствии благородных металлов принято связывать с т. н. эффектом спилловера и с электронным взаимодействием между оксидной матрицей и внедренными в неё нанокластерами металлов.

Эффект спилловера представляет собой перенос адсорбированных на твёрдой поверхности частиц на находящиеся с ним в контакте другой

твёрдый материал, обычно обладающий меньшей адсорбционной активностью. В нашем случае кластеры Pd и Ag способствуют диффузии кислорода и облегчают таким образом реакцию между CO и адсорбированными формами кислорода. Специфика электронного взаимодействия определяет набор возможных поверхностных реакций с участием детектируемого газа. Поэтому решение задачи увеличения чувствительности сводится к выбору таких условий производства и эксплуатации газочувствительных материалов, при которых бы наблюдались преимущественно процессы инжекции или поглощения носителей заряда (электронов и дырок). Такие условия зависят от размера частиц нанокластеров и от вида детектируемого газа.

Можно предположить, что кластеры Pd и Ag в исследованном нами температурном интервале являются активными центрами газочувствительных реакций и элементами проводящих каналов для переноса электронов от газов – восстановителей к p – полупроводнику (WO₃).

Выводы. Добавка 1,5 % мас. Ag в состав газочувствительного слоя на основе исследованной ранее композиции WO₃–Co₃O₄ (5% мас.) приводит к существенному возрастанию чувствительности к диоксиду азота. Наблюдается совместное влияние добавок оксида кобальта и серебра на увеличение чувствительности к диоксиду азота оксида вольфрама при одновременном улучшении электрофизических свойств (снижении электрического сопротивления) газочувствительной композиции.

Введение в состав газочувствительных композиций на основе оксида вольфрама добавки Pd может быть рекомендовано для увеличения чувствительности полупроводниковых датчиков к оксиду углерода (CO).

Литература

1. Гайдук, Ю. С. Газовые сенсоры на основе композиций WO₃ с Co₃O₄ и многостенными углеродными нанотрубками / Ю. С. Гайдук [и др.] // Приборостроение–2015: материалы 8-й Междунар. конф., Минск, 25–27 ноября 2016 г.: в 2 т. / под ред. О.К. Гусева [и др.]. – Минск: БНТУ, 2015. – Т. 1. – С. 67–69.
2. Гайдук, Ю. С. Датчики диоксида азота на основе композиции WO₃–In₂O₃ / Ю. С. Гайдук [и др.] // Приборостроение–2016: материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 23–25 ноября 2016 г.: в 2 т. / под ред. О.К. Гусева [и др.]. – Минск: БНТУ, 2016. – Т. 1. – С. 294–296.