

УДК 521+541.182

Д. И. МЫЧКО, Н. Е. БОБОРИКО,  
Г. Ф. КАРКОЦКИЙ, Ю. Н. ЛЫЧКОВСКИЙ

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ГАЛЛИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические и тонкопленочные газовые сенсоры на основе оксидных структур находят широкое применение в миниатюрных, высокочувствительных, быстродействующих приборах для обеспечения безопасности труда в условиях производств и для мониторинга состояния воздушной среды при решении экологических задач.

Инновационное ООО «ИННОВАТСЕНСОР» с 1998 г. разрабатывает и производит газоаналитическое оборудование, предназначенное для контроля опасных концентраций горючих и токсичных газов на предприятиях концерна «Белнефтехим». Все приборы являются средствами измерения и имеют сертификаты об утверждении типа средств измерения Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации при Совете Министров Республики Беларусь. В этих приборах используются термокаталитические и полупроводниковые сенсоры, разработанные в результате совместных исследований с кафедрой неорганической химии и НИИ ФХП Белорусского государственного университета [1, 2].

Термокаталитические сенсоры позволяют определять концентрацию газа как функцию повышения температуры чувствительного элемента за счет теплоты реакции окисления на его каталитически активной поверхности; полупроводниковые — концентрацию газа как функцию электропроводности, которая изменяется в процессе адсорбции или реакции газа на поверхности чувствительного элемента.

Одной из проблем в использовании этих сенсоров является их недостаточная избирательность в определении отдельных компонентов в смеси горючих газов.

В плане решения этой проблемы в представленной работе рассмотрена возможность создания селективного к водороду в метано-воздушной среде сенсора, чувствительный элемент которого представляет собой гетерофазный нанокompозит из диоксида титана, легированного галлием. Такая возможность обусловлена тем, что рецепторная и преобразовательная функции при использовании гетерофазных структур разделены между отдельными фазами [3, 4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Чувствительные элементы газовых сенсоров были изготовлены в одноэлектродном варианте в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение золь TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O на 12-витковую спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 850 °C (рис. 1). Образующееся на спирали платинового терморезистора керамическое покрытие толщиной 30—100 мкм изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к рас-

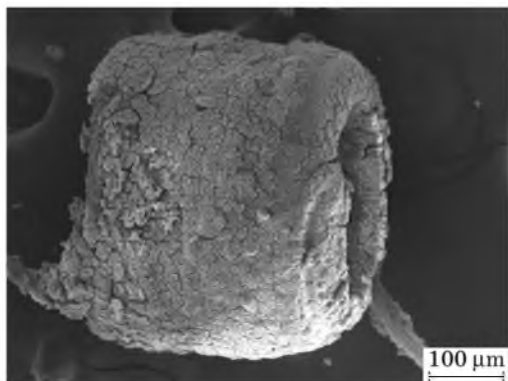


Рис. 1. СЭМ-изображение чувствительного элемента на основе  $\text{TiO}_2$

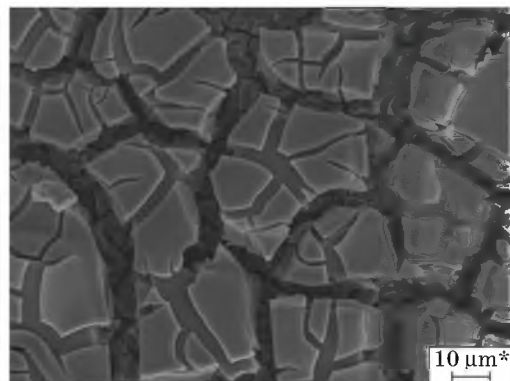


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности чувствительного элемента на основе  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$

слоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно-каталитических процессов (рис. 2).

Золи  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы осаждением аммиаком из растворов соединений титана (тетрахлорида титана в соляной кислоте, тетрабутоксититана, полибутилтитаната), отмыты центрифугированием и стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Галлий-содержащие системы были получены введением в исходные золи на основе  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  расчетного количества октогидрата нитрата галлия, содержание которого варьировалось до 10 мольных процентов по галлию.

Газочувствительные характеристики сенсоров измеряли в стационарном режиме с использованием проточного реактора. В качестве измерительного цикла использовали воздух  $\rightarrow$  (тестируемый газ + воздух)  $\rightarrow$  воздух. Контролировали выходной сигнал сенсора ( $\Delta U$ ), который измеряли либо как падение напряжения на сенсоре при изменении состава атмосферы (для сенсоров, функционирующих в полупроводниковом режиме), либо как увеличение напряжения в газе по сравнению с воздухом (при функционировании в термокаталитическом режиме).

Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в работах [5, 6]. Структурные особенности рассматриваемых систем изучали с использованием стандартных методик: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ТЭМ), микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ [2, 5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных прогревом при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч свежесажженных зольей, показал, что варьированием природы прекурсора и условий осаждения (концентрации прекурсора и значения pH конца осаждения) можно получить золи диоксида титана с различным фазовым состоянием дисперсной фазы — анатазом и рутилом. Из тетрабутоксититана и полибутилтитаната формировались золи, содержащие диоксид титана только

в анатазной модификации. При использовании растворов тетрахлорида титана возможно получение золей  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с проявлением у высушенных образцов структуры как анатаза (далее обозначены как  $\text{TiO}_2$  (anatase)), так и рутила (далее обозначены как  $\text{TiO}_2$  (rutile)).

По данным ПЭМ средний размер частиц в золях  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не превышает 35 нм, в золях, содержащих галлий (10 %), — 18 нм. Таким образом, введение нитрата галлия для получения гетерофазных систем приводит к снижению среднего размера частиц уже на стадии формирования золя.

Прокаливание порошков при 450 °С в течение 2 ч приводит к повышению степени их кристалличности при сохранении исходной модификации диоксида титана. Переход анатаза в рутил для всех образцов наблюдается после их термообработки в течение 2 ч при 850 °С (такие условия прогрева соответствуют условиям технологии формирования чувствительных элементов сенсоров).

По данным рентгенофазового анализа сегрегации фазы оксида галлия в системе  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  во всем диапазоне исследованных концентраций и при изученных условиях термической обработки не наблюдается. В то же время, по данным СЭМ с применением рентгеновского микроскопа, в образцах  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  фиксируется галлий в количестве, соответствующем его содержанию в исходном порошке. Это, вероятно, связано с тем, что фаза галлия распределяется по периферии зерен диоксида титана.

Исследование индивидуальных и смешаннооксидных золей методами дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что постепенное обезвоживание золей начинается при 50 °С и заканчивается термодеструкцией гидратированного оксида титана в интервале 260—265 °С. Экзоэффект при 212 °С, очевидно, связан с разложением нитрата галлия. Пики, отражающие кристаллизацию анатаза и рутила, не проявляются на кривых термического анализа, что, как указывалось ранее [3, 7], по-видимому, связано с постепенным образованием данных фаз в процессе термической обработки.

Исследование газочувствительных свойств полученных материалов показало, что сенсоры на основе индивидуальных и смешаннооксидных систем в метано-воздушной смеси обладают откликом на уровне шумов (для систем  $\text{TiO}_2$ (rutile)) или невысоким выходным сигналом (для  $\text{TiO}_2$ (anatase)— $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) в исследованных условиях (рис. 3). При этом они функционируют в полупроводниковом режиме детектирования газа.

Режим функционирования сенсоров меняется с полупроводникового на термокаталитический при их работе в водородо-воздушной (рис. 4, 5) и метано-водородо-воздушной смесях.

Установлено, что сенсоры на основе гетерофазных газочувствительных материалов  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  при детектировании горючего газа (как водорода, так и метана) характеризуются большими значениями выходных сигналов по сравнению с сенсорами на основе индивидуальных оксидов (рис. 3—6). При этом повышение содержания галлия в гетероструктуре приводит к росту выходного сигнала (рис. 5). Сенсоры на основе индивидуального оксида галлия обладают очень низкой чувствительностью как к метану, так и водороду.

Из рис. 4 видно, что, несмотря на то, что после термообработки газочувствительных элементов при 850 °С происходит необратимый фазовый переход анатаза в рутил, величина выходного сигнала термокаталитических сенсоров,

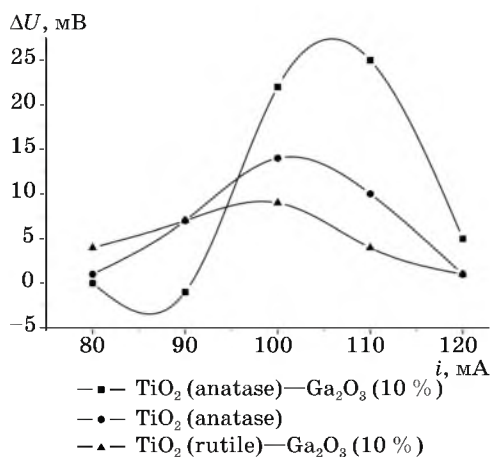


Рис. 3. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-воздушной смеси (2,07 об. %  $\text{CH}_4$ )

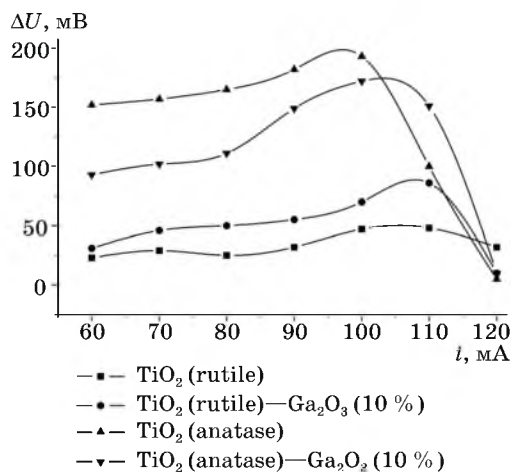


Рис. 4. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об. %  $\text{H}_2$ )

изготовленных из золя  $\text{TiO}_2$  (anatase) больше, чем из аналогичных систем на основе золя  $\text{TiO}_2$  (rutile). При этом характерно, что для сенсоров, сформированных из золя на основе  $\text{TiO}_2$  (anatase), максимумы на вольтамперных кривых (т. е. диапазоны рабочего тока) смещены в стороны меньших значений. Это свидетельствует о том, что процесс каталитического окисления водорода на поверхности этих структур протекает при более низких температурах, т. е. они обладают более высокой активностью.

Повышение каталитической активности поверхности структур, сформированных на основе золь  $\text{TiO}_2$  (anatase), по-видимому, связано с тем, что фаза анатаза является значительно более дефектной, чем термодинамически устойчивая фаза рутила. В свою очередь, это сказывается как на значениях электронной проводимости, так и на количестве центров адсорбции молекул детектируемого газа на поверхности сенсорного материала. Исследование методом ИК-спектроскопии порошков диоксида титана, полученных прокаливанием исходных золь  $\text{TiO}_2$  (anatase) и  $\text{TiO}_2$  (rutile) при  $850^\circ\text{C}$ , указывает на наличие в спектре пропускания образца  $\text{TiO}_2$  (anatase) колебаний, характеризующихся волновым числом  $3433\text{ см}^{-1}$ , которые не наблюдаются в спектре образца из  $\text{TiO}_2$  (rutile). Такому значению волнового числа соответствуют валентные колебания адсорбированной воды, что, очевидно, можно связать с наличием большего числа центров адсорбции на поверхности, сформированной из анатазной модификации золя.

Более высокая активность поверхности смешаннооксидной системы  $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  можно связать с возможным замещением атомами галлия атомов титана в кристаллической решетке, что допускает близость их радиусов при одинаковой координации (радиусы ионов по Полингу при к. ч.  $6\text{ r}(\text{Ti}^{4+}) = 0,68\text{ \AA}$ ,  $\text{r}(\text{Ga}^{3+}) = 0,62\text{ \AA}$  [8]). В свою очередь, это способно вызвать образование кислородных вакансий, которые, очевидно, играют определяющую роль в механизме детектирования газа.

Наличие определенных взаимодействий при образовании смешаннооксидной системы фиксируется при исследовании указанных образцов методом ИК-спектроскопии. Введение оксида галлия в оксид титана не приводит к зна-

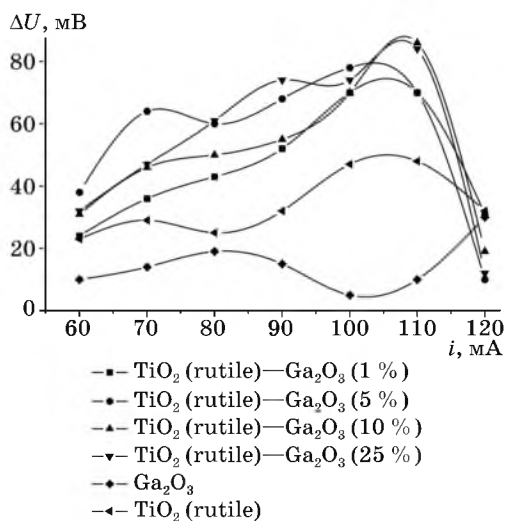


Рис. 5. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об. %  $\text{H}_2$ )

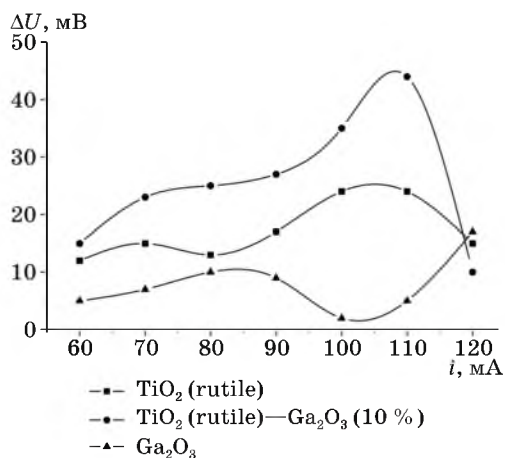


Рис. 6. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-водородо-воздушной смеси (1 об. %  $\text{CH}_4$ , 1 об. %  $\text{H}_2$ )

чительным изменениям в структуре ИК-спектра, что свидетельствует о том, что диоксид титана остается доминирующей фазой в системе. Однако в присутствии добавок галлия происходит смещение пиков пропускания в область больших значений волнового числа, что может свидетельствовать о структурных изменениях в решетке диоксида титана.

Для того чтобы убедиться в возможности использования структур  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  для селективного обнаружения водорода, сенсоры были испытаны в метано-водородо-воздушной смеси. Результаты показали, что уменьшение концентрации водорода вдвое приводит к линейному уменьшению в два раза выходного сигнала сенсоров (рис. 3, 6). Это указывает, что системы  $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$  действительно обладают селективностью и могут найти практическое применение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что отсутствие отклика на метан у нанокмпозитов на основе  $\text{TiO}_2$  (rutile)— $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и наличие у них высокой чувствительности к водороду позволяет рассматривать их в качестве перспективных систем для создания селективных газочувствительных сенсоров. Селективность сигнала рассматриваемых сенсоров к  $\text{H}_2$  обусловлена различными механизмами детектирования водорода (термокаталитический) и метана (полупроводниковый) на поверхности газочувствительных структур, сформированных из золь на основе диоксида титана.

По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик  $\text{TiO}_2$  коррелирует со структурно-химическими изменениями при легировании оксидом галлия — фиксируется снижение среднего размера частиц при формировании гетерофазной системы, наблюдаются сдвиги положения пиков ИК-спектров в менее длинноволновую область при сохранении структуры спектра. Данные изменения, а также результаты



рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в смешаннооксидной системе превалирующей фазой является диоксид титана, однако возможно искажение его кристаллической решетки, тогда как формирование кристаллической фазы оксида галлия не регистрируется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 1998. С. 293.
2. Мычко Д. И., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф., Боборико Н. Е. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С. 72—77.
3. Galatsis K., Li Y. X., Wlodarski W. et al. // Sensors and Actuators. B. 2001. Vol. 77. P. 472—476.
4. Yang H., Zhang D., Wang L. // Sensors and Actuators. B. 2002. Vol. 57. P. 674—677.
5. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. B. 1992. Vol. 7. P. 505—506.
6. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. B. 1993. Vol. 13—14. P. 159—161.
7. Mohammadi M. R., Fray D. J. // Acta Materialia. 2007. Vol. 55. P. 4455—4466.
8. Физические методы исследования неорганических веществ / Т. Г. Баличева и др. Под ред. А. Б. Никольского. М.: Академия, 2006. 448с.

УДК 541.11

М. В. НОВИЦКАЯ, Л. В. МАХНАЧ,  
В. В. ПАНЬКОВ

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Sr—Bi—Ni—O

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие перовскитоподобных висмут-медных высокотемпературных сверхпроводников стимулировало изучение оксидных систем Sr—Bi—Me—O, где в качестве переходного металла Me выступали не только Cu [1—3], но и Co [4], Fe, Cr [5], Mn [6]. Система Sr—Bi—Ni—O к настоящему времени еще не изучена, несмотря на то что в ней следует ожидать получение многокомпонентных оксидов не только со сверхпроводящими свойствами, но и пригодных для применения в оксидных топливных элементах и мембранных устройствах.

Цель данной работы — исследовать возможность получения тройных перовскитоподобных оксидов в системе Sr—Bi—Ni—O.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе базового оксида  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  со структурой перовскита [7] был получен ряд номинальных составов  $\text{Sr}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $\Delta x = 0,1$ ). Синтез проводили по обычной технологии получения керамики нитратным методом. В качестве исходных реагентов брали  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х. ч.» или «ч. д. а». Нитраты смешивали в соотношениях, необхо-