

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 термokatалитические и полупроводниковые сенсоры, разработанные в результате совместных исследований с кафедрой неорганической химии и НИИ ФХП Белорусского государственного университета [1,2].

Термокatalитические сенсоры позволяют определять концентрацию газа как функцию повышения температуры чувствительного элемента за счет теплоты реакции окисления на его кatalитически 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 нанокomпозит 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 TiO₂·nH₂O на 12-витковую спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 850°C (рис. 1). Образуемое на спирали платинового терморезистора керамическое покрытие толщиной 30 – 100 мкм изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к расслоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно-каталитических процессов (рис. 2).

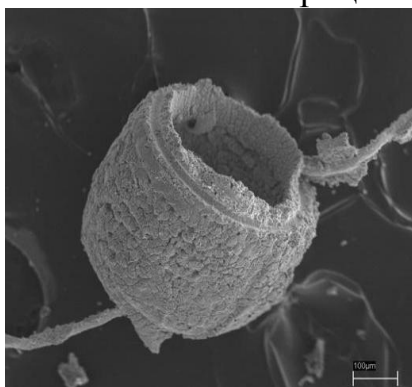


Рис. 1. SEM- изображение чувствительного элемента на основе TiO₂

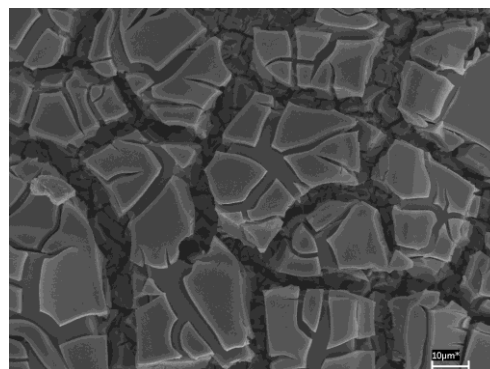


Рис.2. SEM- изображение поверхности чувствительного элемента на основе TiO₂-Ga₂O₃

Золи TiO₂·nH₂O, используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы осаждением аммиаком из растворов соединений титана (тетрахлорида титана в соляной кислоте, тетрабутоксититана, полибутилтатаната), отмыты центрифугированием и стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Галлий содержащие системы были получены введением в исходные золи на основе TiO₂·nH₂O 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 → (тестируемый газ + воздух) → воздух. Контролировали выходной сигнал сенсора (ΔU), 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных прогревом при 70 °С в течение 24 часов свежесажженных золей, показал, что варьированием природы прекурсора и условий осаждения (концентрации прекурсора и значения рН 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 $TiO_2 \cdot nH_2O$ с проявлением у высушенных образцов структуры как анатаза (далее обозначены как $TiO_2(\text{anatase})$), так и рутила (далее обозначены как $TiO_2(\text{rutile})$).

По данным ТЕМ средний размер частиц в золях $TiO_2 \cdot nH_2O$ не превышает 35 нм, в золях, содержащих галлий (10%), – 18 нм. Таким образом, введение нитрата галлия для получения гетерофазных систем снижает средний размер частиц уже на стадии формирования золя.

Прокаливание порошков при 450 °С в течение 2 часов 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 часов при 850 °С (такие условия прогрева соответствуют условиям технологии формирования чувствительных элементов сенсоров).

По данным рентгенофазового анализа сегрегации фазы оксида галлия в системе $TiO_2-Ga_2O_3$ во всем диапазоне исследованных концентраций и при изученных условиях термической обработки не наблюдается. В то же время, по данным SEM с применением рентгеновского микрозонда, в образцах $TiO_2-Ga_2O_3$ фиксируется вводимая концентрация галлия. 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, по-видимому, связано с постепенным образованием данных фаз в процессе термической обработки, на что указывалось ранее [3,7].

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 $\text{TiO}_2(\text{rutile})$) или невысоким выходным сигналом (для $\text{TiO}_2(\text{anatase})\text{-Ga}_2\text{O}_3$) в исследованных условиях (рис.3). При этом они функционируют в полупроводниковом режиме детектирования газа.

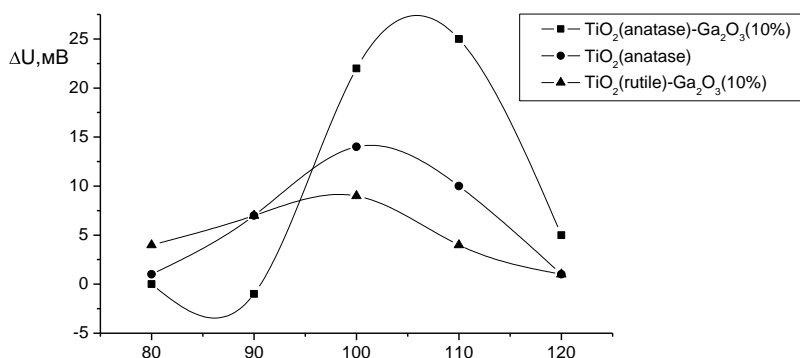


Рис. 3. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-воздушной смеси (2,07 об% CH_4)

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

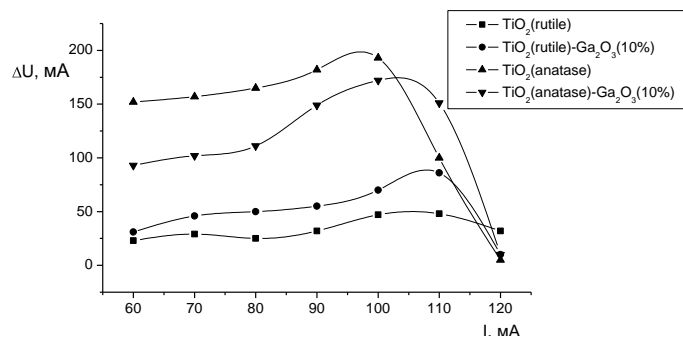


Рис. 4. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об% H_2)

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 содержание галлия в гетероструктуре приводит к росту выходного сигнала (рис. 5). Сенсоры на основе инди-

видуального оксида галлия обладают очень низкой чувствительностью как к метану, так и водороду.

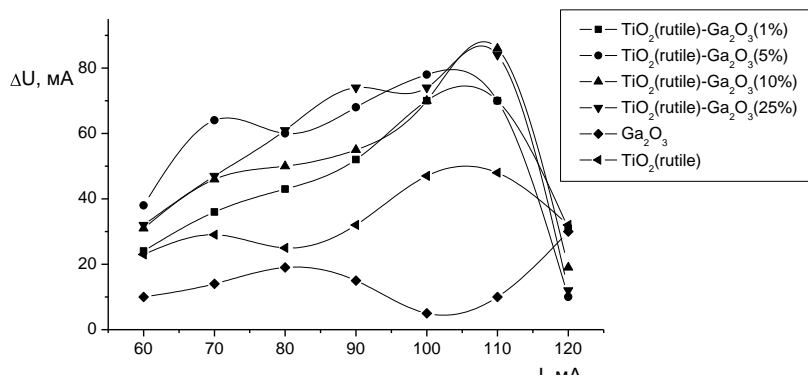


Рис. 5. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,88 об% H₂)

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, изготовленных из золя TiO₂(anatase) больше, чем из аналогичных систем на основе золя TiO₂(rutile). При этом характерно, что для сенсоров, сформированных из золя на основе TiO₂(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 TiO₂(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 TiO₂(anatase) и TiO₂(rutile) при 850 °С, указывает на наличие в спектре пропускания образца TiO₂(anatase) колебаний, характеризующихся волновым числом 3433 см⁻¹, которые не наблюдаются в спектре образца из TiO₂(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 $r(\text{Ti}^{4+})=0,68\text{Å}$, $r(\text{Ga}^{3+})=0,62\text{Å}$ [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 значительным 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 и рис. 6). Это указывает, что системы $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ действительно обладают селективностью и могут найти практическое применение.

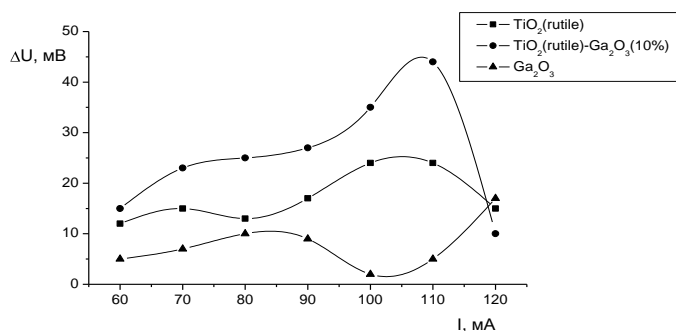


Рис. 6. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в метано-водородной воздушной смеси (1 об% CH_4 , 1 об% H_2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что отсутствие отклика на метан у нанокмозитов на основе $\text{TiO}_2(\text{rutile})\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и наличие у них высокой чувствительности к водороду позволяет их рассматривать в ка-

честве перспективных систем для создания селективных газочувствительных сенсоров. Селективность сигнала рассматриваемых сенсоров к 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 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 преобладающей 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. Мн., 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., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. // 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.