

УДК 544.22+544.08

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ДОБАВКОЙ ГРАФЕНОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

А. А. ХОРТ¹, Ю. С. ГАЙДУК², А. А. САВИЦКИЙ²
¹KTH Royal Institute of Technology
Stockholm, Sweden

²Белорусский государственный университет
Минск, Беларусь

Оксид вольфрама WO_3 и композиции на его основе являются перспективными полупроводниковыми материалами для изготовления чувствительных газовых датчиков различного назначения, в частности, сенсоров оксидов азота [1, 2]. В настоящей работе исследованы газочувствительные свойства спрессованных газопористых образцов оксида вольфрама, полученного золь-гель методом, в чистом виде и с добавкой металлографенового композита (2 масс. %), содержащего наночастицы никеля и меди (не более 0,2 масс. %).

Золь вольфрамовой кислоты H_2WO_4 получали из 1,23М водного вольфрамата натрия (50 мл) путем капельного его добавления в 12М водный раствор азотной кислоты (50 мл). После трехкратной декантации осадок подвергали сушке в сушильном шкафу при $t < 100$ °С, в образовавшийся гель (в пересчете на WO_3) добавляли 2 масс. % графен-медного (G@Cu) нанокомпозита, полученного методом горения в растворах (SCS), и тщательно перемешивали. После отжига при 450 °С вольфрамовая кислота разлагалась с образованием моноклинной фазы оксида WO_3 (PDF 87–2404).

Методика изготовления образцов (газопористых таблеток) из высушенного порошка вольфрамовой кислоты (ксерогеля) и методика измерения газочувствительных свойств приведены в [1]. Отклик сенсора S , %, определяли по формуле $S = R_{rg}/R_a \cdot 100$ %, где R_a и R_{rg} – электрическое сопротивление чувствительного слоя на воздухе и при воздействии газовой смеси, содержащих ацетон и изопропанол, и по формуле $S = R_{rg}/R_a \cdot 100$ % при воздействии газовой смеси, содержащих NO_2 .

Как видно из рис. 1, отклик образцов к парам ацетона (45 000 ppm) и изопропанола (45 000 ppm) почти в 3 раза выше в случае образца с добавкой G@Cu. В случае детектирования диоксида азота (4 ppm) отклик выше в 4,3 раза (600 % на образце WO_3 с добавкой G@Cu по сравнению со 140 % на образце WO_3 без добавки).

Увеличение газовой чувствительности WO_3 , содержащего добавку графено-металлического композита, может быть объяснено снижением размера кристаллитов и возрастанием удельной поверхности материала, содержащего добавку, а также формированием более высокодефектной структуры.



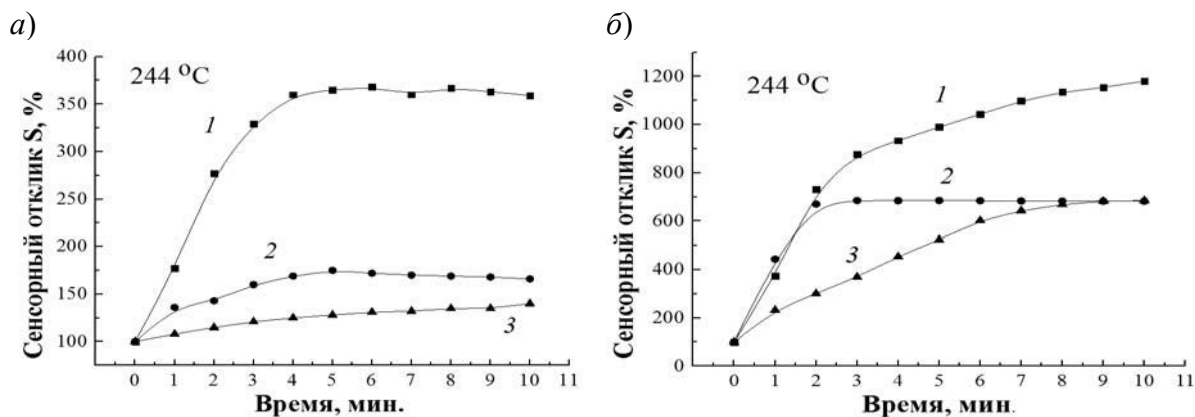


Рис. 1. Сенсорный отклик образцов различного состава: а – WO_3 ; б – $\text{WO}_3 + 2$ масс. % G@Cu ; 1 – 45 000 ppm ацетона; 2 – 45 000 ppm изопропанола; 3 – 4 ppm диоксида азота (в воздухе)

Материал, содержащий добавку G@Cu , содержит значительное количество парамагнитных дефектов, которые фиксируются методом ЭПР при комнатной температуре и отсутствуют в порошке WO_3 , не содержащем добавку. В частности, обнаруживаются широкая линия с $g = 2,30225$ (резонансное поле $H_{\text{рез.}} = 2891,55$ Гс, ширина линии $\Delta H = 338,92$ Гс) и узкая линия с $g = 2,08247$ (резонансное поле $H_{\text{рез.}} = 3196,72$ Гс, ширина линии $\Delta H = 73,83$ Гс). Сигнал, соответствующий узкой линии по значению g -фактора, является характерным для дырочных центров и их ассоциатов, анион-радикальных форм кислорода, а также для F -центров (электронов, локализованных на электронной вакансии). Заметное отклонение фактора Ландэ от g_e для сигнала, соответствующего широкой линии, может свидетельствовать в пользу образования частично восстановленных соединений вольфрама.

Таким образом, результаты исследования показывают, что введение в состав WO_3 2 масс. % G@Cu приводит к значительному увеличению сенсорного отклика как к восстановительным, так и к окислительным газам, при этом величина отклика превышает в сопоставимых условиях исследованные ранее материалы на основе оксида вольфрама с добавкой оксида индия и добавкой многостенных углеродных нанотрубок [1, 2].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Study of $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors / Yu. S. Haiduk [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 273. – P. 25–31.
2. Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок / Ю. С. Гайдук [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 127–138.