УДК 544.22

Ю. С. ГАЙДУК, А. А. САВИЦКИЙ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: j_hajduk@bk.ru, aasavitsky@yandex.ru

Оценено воздействие 1,5 мас.% добавок Pd и Ag на изменение структуры и газовой чувствительности WO_3, полученного золь-гель методом. Установлено существенное (более чем в 3–4 раза) возрастание чувствительности к CO и CH_4 по сравнению с исходным WO_3, а также смещение интервала высокой чувствительности в область более низких температур (от 120 °C). Величина отклика к 3000 ppm CO и 9,8 ppm CH_4 в воздухе составляла до 350 и 320 % соответственно (170 °C).

Ключевые слова: газовый сенсор, золь-гель метод, вольфрама триоксид.

Y. S. HAIDUK, A. A. SAVITSKY

INFLUENCE OF PRECIOUS METALS ON GAS SENSING PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDE, PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: j_hajduk@bk.ru, aasavitsky@yandex.ru

The effect of Pd and Ag additives (0,5–1,5 % by weight) on the crystal structure and gas sensitivity of tungsten oxide WO_3 prepared by sol-gel method, has been studied. A large increase (more than 3–4 times) of the sensitivity to CO and CH_4 as compared with the starting WO_3, and the shift of the high sensitivity band to low temperatures (from 120 °C) have been established. Response values to 300 ppm CO and 9,8 ppm CH_4 in the air have been 350 and 320 %, respectively (170 °C).

Keywords: gas sensor, sol-gel method, tungsten trioxide.

Введение. В 1970-х годах обнаружено, что керамика на основе WO_3 изменяет электропроводность в зависимости от окружающей атмосферы [1]. В дальнейшем в многочисленных исследованиях установлено, что введение в WO_3 других оксидов и (или) добавок благородных металлов способно как повысить чувствительность материала, так и устранить большинство проблем, связанных с нестабильностью характеристик чистого оксида вольфрама в газосенсорных приложениях. В предыдущей работе [2] нами исследовались физико-химические свойства нанодисперсной системы WO_3–Co_3O_4. В этой бинарной оксидной композиции, полученной смешением золей индивидуальных оксидов, обнаружена высокая чувствительность к низким концентрациям NO_2 (ppb-диапазон). Отмечено также повышение чувствительности к CO по сравнению с исходным WO_3.

Влияние добавок благородных металлов на чувствительность WO_3, полученного различными методами, к отдельным газам и парам исследовалось ранее другими авторами. Так, возрастание более чем в 2 раза чувствительности к 800 ppm SO_2 при введении в WO_3 1 мас.% Ag было обнаружено в работе [3]. WO_3 получали методом термического разложения вольфрамата аммония. В работе [4] показано, что путем активации серебром (1 мас.%) коммерческого препарата WO_3 (Aldrich, 99,9 %) получены сенсоры с высокой чувствительностью к NO_x (максимум чувствительности к NO при 250 °C). В этом случае более чем в 2 раза возрастала чувствительность к 40 ppm NO материала, содержащего серебро, по сравнению с чистым оксидом вольфрама. В [5] аналогичным образом

© Гайдук Ю. С., Савицкий А. А., 2015

исследовано влияние активирующей добавки Pt, Pd, Au на газочувствительные свойства тонких пленок WO_3, полученных реактивным ВЧ-магнетронным напылением. Пленки толщиной 150 нм показали высокую чувствительность к NO_x (0–440 ppm) в интервале 100–300 °С, причем оптимальная температура составляла 150 и 200 °С для Pt, Pd и Au соответственно.

В работе [6] установлено положительное влияние активирующей добавки Pt в WO_3, полученный осаждением из водного раствора вольфрамата натрия вольфрамовой кислоты, с последующим ее разложением при 600 °С на детектирование этанола. Оптимальная рабочая температура сенсора была 140 °С при содержании Pt около 2,36 мас.%. В [7] исследовалось влияние добавок Pt, Pd и Au в оксид вольфрама, полученный золь–гель методом (толстопленочные сенсоры), на чувствительность к NH_3 в интервале 200–450 °С. Влияние добавок заключалось не только в увеличении выходного сигнала, но и быстродействия сенсоров.

Цель работы – изучение чувствительности к CO и CH_4 нанокристаллического оксида вольфрама WO_3, полученного золь–гель методом, при введении добавок благородных металлов (Pd, Ag).

Методика эксперимента. В настоящей работе проведено сравнительное исследование WO_3 и композиций Pd–WO_3 и Ag–WO_3. Соответствующие порошки получали из вольфрамовой кислоты (методика получения см. [2]) путем введения растворов $PdCl_2$, $AgNO_3$ соответственно из расчета 1,5 мас.% (в пересчете на металл) от сухого остатка WO_3 (220 °С, 1 ч).

Ксерогели WO_3, Pd–WO_3, Pd–WO_3 получали сушкой золя на воздухе (20 °С) и отжигали при 600 °С в течение 2 ч. После отжига формировался моноклинный WO_3 с областью когерентного рассеяния (ОКР) 160–70 нм. ИК-спектры образцов исследовали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–700 $см^{-1}$ с точностью 1 $см^{-1}$. Запись спектров осуществляли методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (LEO 1420).

Для оценки газочувствительных свойств были изготовлены модельные подложки (поликор, 3×4 мм) с нанесенными методом фотолитографии платиновыми электродами (площадь рабочей зоны 2×2 мм, расстояние между электродами 0,1 мм). На рабочую зону подложек методом трафаретной печати (толщина трафарета 30 мкм) наносили пасту из нанокристаллических порошков, полученных по вышеописанной методике. Пасту получали добавлением к порошкам связующего из равных объемных частей бутанола, глицерина и ДМФА. Подложки сушили на воздухе, а затем отжигали в течение 2 ч при 600 °С. Подложки термостатировали в интервале температур 20–190 °С. Сенсорный отклик S (%), определяли по формуле $S = R_{rg}/R_a \times 100$ %, где R_a и R_{rg} – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии газовой смеси CH_4 или CO с воздухом, и по формуле $S = R_a/R_{rg} \times 100$ % при воздействии газовой смеси CO с азотом. Температура газочувствительного слоя регулировалась автоматическим терморегулятором с точностью ± 2° и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, закрепленной на подложке с газочувствительным слоем. Относительное стандартное отклонение s_r (%), рассчитанное по формуле $s_r = s/x_{ср}$, где $x_{ср}$ – среднее значение чувствительности, полученное по данным трех измерений, не превышало 20 %.

Результаты и их обсуждение. В предыдущей работе [2] на основании данных ИК-спектроскопии нами обсуждено структурообразование WO_3 и Co_3O_4 на начальных стадиях кристаллизации, приведены ИК-спектры золей WO_3 и Co_3O_4, высушенных при комнатной температуре и при 300 °С.

Широкая полоса поглощения 450–900 $см^{-1}$ вызвана колебаниями W – O в моноклинной WO_3. Эта полоса поглощения хорошо выражена как на спектрограммах, относящихся к образцу, высушенному при 20 °С (вольфрамовая кислота), так и к образцам, отожженным при 300 и 600 °С. Поглощение в области 3100–3550 $см^{-1}$ относят к симметричным и асимметричным колебаниям HOH-связей в H_2O, а в области 900–1020 $см^{-1}$ к колебаниям, связанным с координационной водой и связью W–OH_2 [10]. Соответствующие полосы поглощения хорошо выражены на спектрограмме вольфрамовой кислоты (20 °С), почти отсутствуют на спектрограмме WO_3 (300 °С) и полностью отсутствуют на спектрограммах WO_3, отожженных при 600 °С (как в отсутствие, так и при наличии добавок благородных металлов, рис. 1).

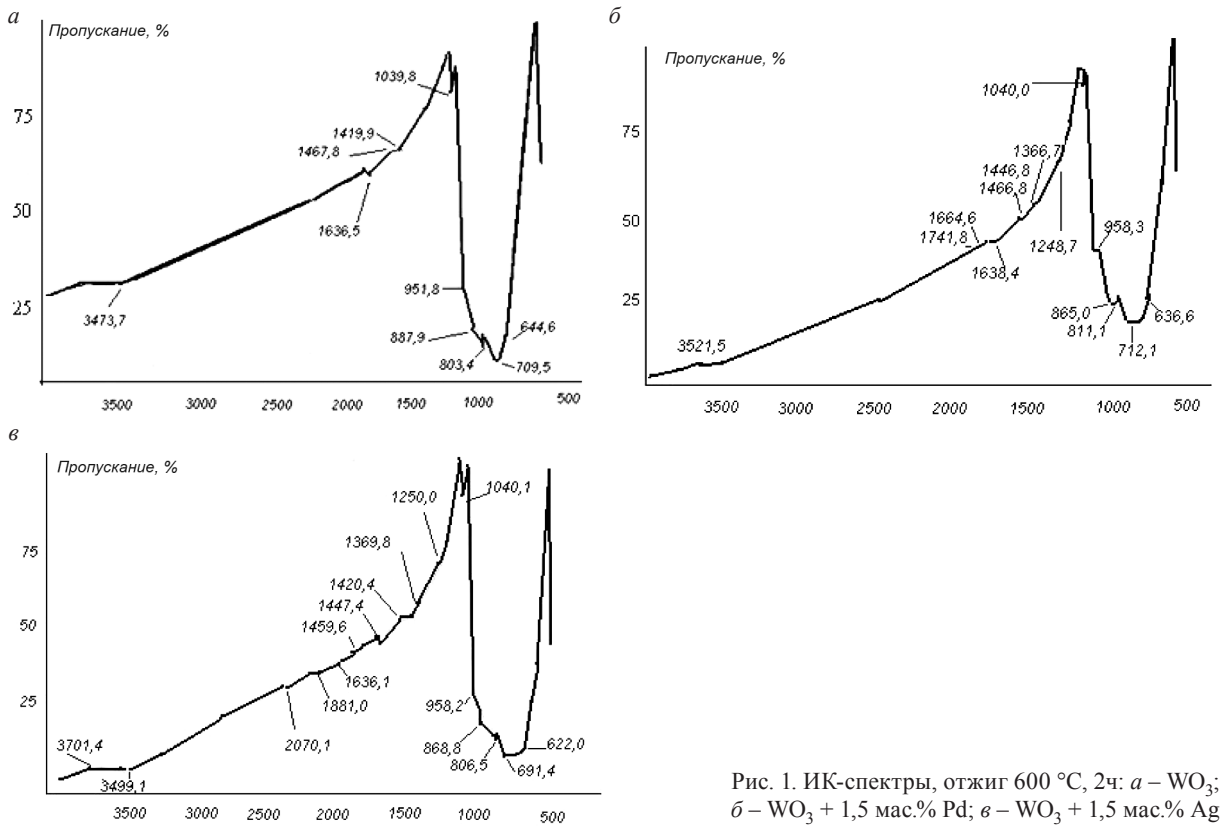


Рис. 1. ИК-спектры, отжиг 600 °С, 2ч: *а* – WO_3; *б* – WO_3 + 1,5 мас.% Pd; *в* – WO_3 + 1,5 мас.% Ag

После отжига ксерогеля WO_3 при 600 °С полосы поглощения в области 450–900 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям W – O в WO_3, почти не изменяют положения и интенсивности. Данный факт подтверждает завершение обезвоживания вольфрамовой кислоты и формирование кристаллической структуры WO_3 уже при 300 °С.

Хорошо известно химическое взаимодействие высокодисперсных частиц благородных металлов с оксидными матрицами, включая стабилизацию промежуточных окисленных состояний металлов и смешанных оксидных комплексов, изменяющих газочувствительные свойства материала [8, 9]. Поэтому изучение валентного и координационного состояния диспергированных в оксидной матрице металлических частиц особенно важно при изучении газоадсорбционных свойств таких композитных материалов.

ИК-спектр образца WO_3, отожженного при 600 °С, приведен на рис. 1, *а*. Сравнение спектра данного образца с ИК-спектрами образцов WO_3, содержащими добавки Pd и Ag в количестве 0,5–1,5 мас.%, отожженными при той же температуре (рис. 1, *б* и *в*), показывает наличие изоморфного усложнения вида спектра в области 1200–1800 $см^{-1}$, которое проявляется в появлении двух групп слабо выраженных дополнительных линий в интервале 1200–1500 и 1600–1800 $см^{-1}$. Однако такое вторичное усложнение спектра не принято относить к изменению химического состояния металла [11].

На рис. 2 представлено СЭМ изображение поверхности порошка WO_3/1,5 мас.% Pd. Видно, что отожженный при 600 °С (2 ч) золь представляет собой смесь агломератов частиц размером 0,1 мкм и менее. Однако доступное увеличение не позволяет визуально обнаружить наличие частиц металлов на поверхности зерен WO_3.

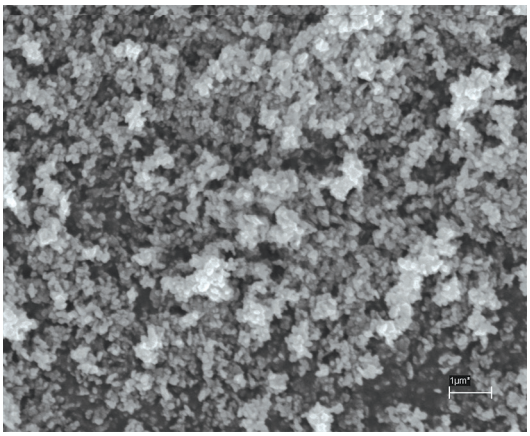


Рис. 2. СЭМ-изображение WO_3 + 1,5 мас.% Pd, отжиг 600 °С, 2 ч

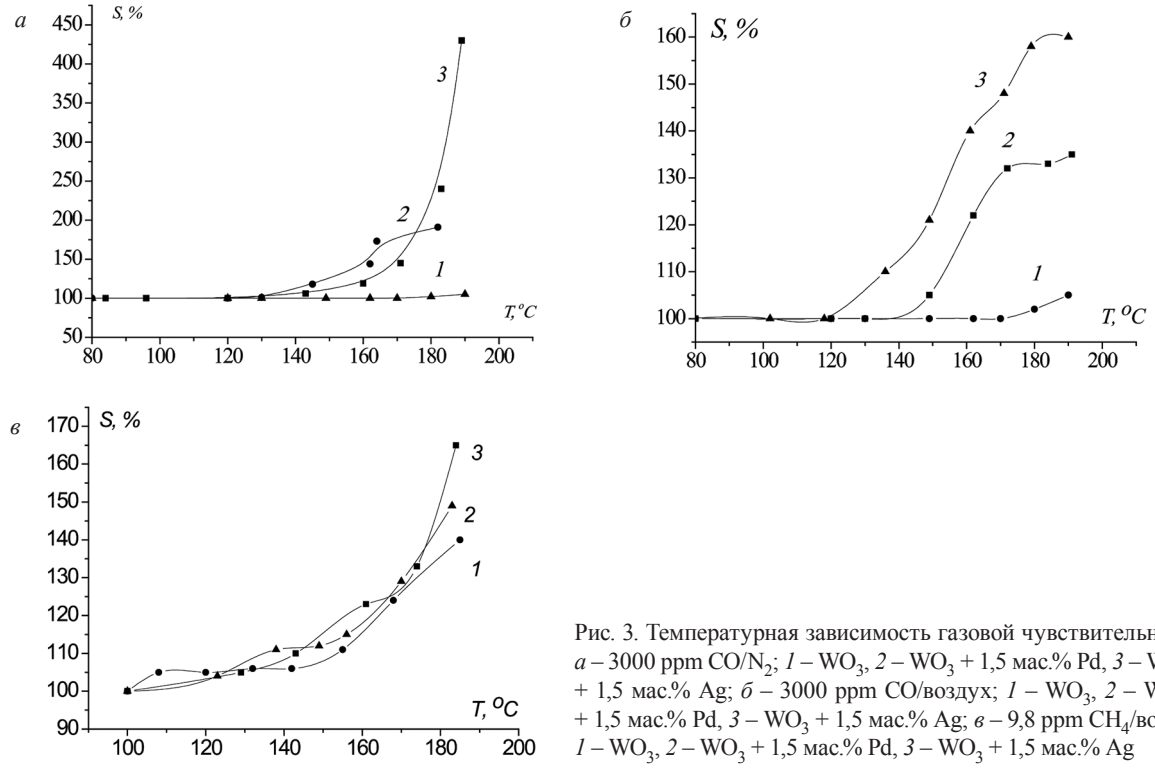


Рис. 3. Температурная зависимость газовой чувствительности: *а* – 3000 ppm CO/N_2; *1* – WO_3, *2* – WO_3 + 1,5 мас.% Pd, *3* – WO_3 + + 1,5 мас.% Ag; *б* – 3000 ppm CO/воздух; *1* – WO_3, *2* – WO_3 + + 1,5 мас.% Pd, *3* – WO_3 + 1,5 мас.% Ag; *в* – 9,8 ppm CH_4/воздух: *1* – WO_3, *2* – WO_3 + 1,5 мас.% Pd, *3* – WO_3 + 1,5 мас.% Ag

Известно, что термическое разложение $AgNO_3$ и $PdCl_2$ происходит с выделением свободных металлов. При этом распределение частиц металла по размерам (обычно 3–20 нм) зависит прежде всего от температуры и времени отжига, а также от способа введения соли в оксидную матрицу. При достаточном увеличении кластеры благородных металлов визуально обнаруживаются на СЭМ- и ПЭМ-изображениях, например [12].

На рис. 3 представлены изменения газовой чувствительности WO_3, связанные с влиянием добавок благородных металлов в интервале температур 25–190 °С после 3 мин воздействия газовоздушной смеси (величина 190 °С определялась температурой плавления примененного для крепления выводов подложки припоя). Сравнение представленных температурных зависимостей газовой чувствительности показывает, что воздействие добавки 1,5 мас.% Ag, так же как и 1,5 мас.% Pd, приводит к существенному возрастанию отклика к 3000 ppm CO и 9,8 ppm CH_4, а также смещению интервала высокой газочувствительности в область более низких температур (от 120 °С).

Удельное электрическое сопротивление полупроводникового слоя существенно снижается после введения в WO_3 палладия и серебра. Так, для чистого WO_3 на воздухе при 20 °С R = 1231 кОм, а с добавкой 1,5 мас.% Pd и Ag – 303,4 и 728 кОм соответственно (во всех случаях предварительный отжиг 600 °С, 2 ч).

На рис. 4. представлены зависимости сенсорного отклика от времени пропускания газовой смеси. Сравнение величины наклона восходящих участков кривых показывает, что влияние добавки Ag и Pd заключается в увеличении отклика и быстродействия сенсоров. При этом действие добавки 1,5 мас.% Ag оказывается при детектировании 9,8 ppm CH_4 заметнее, чем действие 1,5 мас.% Pd. В случае детектирования CO воздействие обеих добавок в первые минуты экспонирования оказывается примерно одинаковым.

Для практического применения полученных материалов в качестве газочувствительных слоев полупроводниковых датчиков также важна полная обратимость сигнала после снятия воздействия газовоздушной смеси, которую демонстрируют изученные материалы (рис. 4).

Достаточно длительные времена насыщения и восстановления исходного сопротивления после прекращения воздействия газовой смеси связаны с большой толщиной слоя, и могут быть существенно снижены при использовании трафарета с меньшей толщиной или применением капельного метода формирования слоев [2].

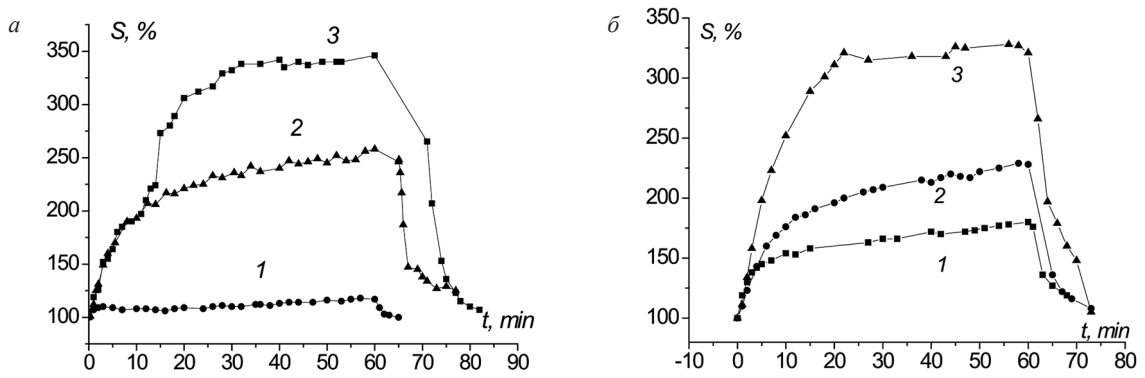


Рис. 4. Зависимость сенсорного отклика от времени пропускания газовой смеси: *а* – 3000 ppm CO/воздух: *1* – WO_3, *2* – WO_3 + 1,5 мас.% Pd, *3* – WO_3 + 1,5 мас.% Ag; *б* – 9,8 ppm CH_4/воздух: *1* – WO_3, *2* – WO_3 + 1,5 мас.% Pd, *3* – WO_3 + 1,5 мас.% Ag

Улучшение газочувствительных характеристик оксидов в присутствии благородных металлов принято связывать с двумя общими причинами: эффектом спилловера и к электронному взаимодействию между оксидной матрицей и внедренными в нее нанокластерами металлов [13]. Эффект спилловера заключается в переносе частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящееся с ним в контакте другое твердое тело, как правило, менее активное по отношению к адсорбции. Спилловер происходит в результате поверхностной диффузии атомов, образовавшихся в результате диссоциативной хемосорбции. Таким образом, кластеры металла в структуре оксида металла могут способствовать адсорбции и диссоциации атомов кислорода и тем самым облегчать реакции на границе раздела фаз металла и оксида металла. В нашем случае такие кластеры Pd и Ag способствуют диффузии кислорода и облегчают таким образом реакцию между CO или CH_4 и адсорбированными формами кислорода. Чувствительность датчиков зависит от дисперсности добавляемого металла, определяемой как отношение числа атомов, доступных для хемосорбции, к общему числу атомов металла [13]. Поэтому с целью оптимизации газовой чувствительности датчиков на основе WO_3 необходим обоснованный выбор не только концентрации добавки металла, но и размера частиц. Размер частиц определяется составом и способом введения в оксидную матрицу соединений благородных металлов, а также температурой последующего отжига композиций. Специфика электронного взаимодействия определяет набор возможных поверхностных реакций с участием детектируемого газа. В связи с этим задача увеличения чувствительности сводится к выбору таких условий производства и эксплуатации чувствительных элементов, в которых преобладали бы процессы, протекающие с инжекцией или поглощением носителей заряда: электронов и дырок. Эти условия зависят и от вида выбранного детектируемого газа [14].

Таким образом, 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 *n*-полупроводнику (WO_3).

Заключение. Введение 1,5 мас.% добавок Pd и Ag приводит к возрастанию чувствительности к CO и CH_4 полученного золь–гель методом WO_3 Наблюдается также смещение области высокой чувствительности в область более низких температур (от 120 °C) и увеличение отклика к 300 ppm CO и 9,8 ppm CH_4 в воздухе до 350 и 320 % соответственно (170 °C).

Помимо самостоятельного использования исследованных материалов в качестве чувствительных слоев газовых сенсоров, введение в WO_3 добавок благородных металлов (0,2–1,5 мас.%) может оказаться полезным для оптимизации электрофизических свойств и снижения рабочей температуры двойных оксидных композиций, в частности, исследованной ранее системы WO_3–Co_3O_4 [2].

Список использованной литературы

1. Effect of atmosphere on resistivity of WO_3 ceramics / N. Kaneki [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – Vol. 59, N 7–8. P. 368–369.

2. *Гайдук, Ю. С.* Физико-химические свойства оксидной композиции WO_3–Co_3O_4, полученной золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 9–13.

3. Improvement of SO_2 sensing properties of WO_3 by noble metal loading / Y. Shimuzu [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 2001. – Vol. 77, N 1–2. – P. 35–40.

4. *Chen, L.* Ag-doped WO_3-based powder sensor for the detection of NO gas in air / L. Chen, S. Ch. Tsang // Sens. Actuators B: Chem. – 2003. – Vol. 89. – P. 68–75.

5. *Penza, M.* NO_x gas sensing characteristics of WO_3 thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers / M. Penza, C. Martucci, G. Cassano // Sens. Actuators B: Chem. – 1998. – Vol. 50. – P. 52–59.

6. Pt clusters supported on WO_3 for ethanol detection / J. Zhang [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 2010. – Vol. 147. P. 185–190.

7. *Srivastav, V.* Highly sensitive NH_3 sensor using Pt catalyzed silica coating over WO_3 thick films / V. Srivastava, K. Jain // Sens. Actuators B: Chem. – 2008. – Vol. 133. – P. 46–52.

8. *Савченко, В. И.* Исследование хемосорбции кислорода и реакции окисления окиси углерода на металлах / В. И. Савченко // Усп. хим. – 1986. – Т. 55, вып. 3. – С. 462–476

9. *Pfau, A.* The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces and XPS, UPS and HREELS study / A. Pfau, K. D. Schierbaum // Surface Science. – 1994. – Vol. 312. – P. 71–80.

10. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids / H. Nogueira [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2004. – Vol. 39. – P. 683–693.

11. *Manjula, P.* Au/SnO_2 an excellent material for room temperature carbon monoxide sensing / P. Manjula, S. Arunkumar, S. V. Manorama / Sens. and Actuators B. Chem. – 2011. – Vol. 152. – P. 168–175.

12. Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO_3 nanorods and their gas sensing properties / X. Liu [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 2011. Vol. 156. – P. 918–923.

13. *Curtis, W.* Spillover in Heterogeneous Catalysis / W. Curtis, J. L. Falconer // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 759–788.

14. *Kocemba, I.* The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO_2 gas sensors to carbon monoxide and hydrogen / I. Kocemba, J. Rynkowski // Sens. and Actuators B. Chem. – 2011. – Vol. 155. – P. 659–666.

Поступила в редакцию 16.06.2015