

УДК 53.087.92-621.382

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МЕТАНА

М.О. МОЛОДЕЧКИН

(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)

Рассмотрены сенсорные отклики термокаталитических газовых сенсоров типа пеллистор, изготовленных на основе порошков диоксида титана различной кристаллографической модификации. Обнаружены отличия в величинах откликов, связанных с различием размеров и форм использованных порошков, наличием примесей, которые обусловлены типами выбранных прекурсоров, режимами отжига. Установлено, что самый большой отклик на воздействие метана наблюдается у датчиков, изготовленных из порошка диоксида титана модификации анатаз, полученного выпариванием золь-гель раствора.

Введение. В условиях постоянно ухудшающейся экологической ситуации необходим постоянный мониторинг состояния газовой атмосферы. Для этого широко используют системы защиты и контроля, позволяющие своевременно информировать о превышении допустимых норм содержания в воздухе токсичных и горючих газов. Газовые датчики находят широкое применение в системах для контроля загрязнений окружающей среды и состава атмосферы в производственных помещениях со сложными или опасными технологическими процессами, в системах обнаружения и предотвращения потенциальных террористических угроз, в газовых бытовых приборах.

Усилия многочисленных исследователей направлены на улучшение характеристик используемых датчиков, разработку новых конструктивных решений, использование новых материалов и технологий изготовления, что будет способствовать расширению области их применения [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к газовым датчикам, являются: высокая чувствительность, селективность, быстродействие, стабильность свойств при эксплуатации, малая потребляемая мощность, невысокая стоимость и простота изготовления, возможность серийного изготовления [2; 3].

Широкое применение находят полупроводниковые и термокаталитические датчики в связи с высоким быстродействием, низким пределом обнаружения примесей, высокой точностью, широким диапазоном измеряемых газов, простотой эксплуатации, значительным ресурсом работы.

Достаточно широко варьировать составом исходных химических элементов, видом и количеством легирующих примесей позволяет золь-гель метод, поэтому его можно рассматривать как один из наиболее универсальных для формирования чувствительных элементов газовых сенсоров, несмотря на то, что некоторые авторы отмечают определенные недостатки этого метода [4].

Цель данной работы – проведение сравнительных исследований сенсорного отклика термокаталитических газовых сенсоров, изготовленных из порошков диоксида титана различной кристаллографической модификации. При этом необходимо было решить ряд задач, связанных с выбором конструкции датчика, технологией его изготовления.

Основными конструктивными частями газового сенсора являются: нагреватель, токосъемные контакты, контактные площадки для присоединения внешних выводов, газочувствительный слой. Выбирая вариант конструкции чувствительного элемента газового датчика, необходимо обеспечить основные требования: малое энергопотребление, миниатюрность, равномерное распределение тепла по площади газочувствительного элемента, высокая механическая прочность, малая себестоимость.

При изготовлении портативных и переносных систем контроля требование по снижению энергопотребления наиболее актуально, поскольку это позволит снизить габариты, массу и повысить срок автономной работы изделия. Согласно современным требованиям приемлемой считают потребляемую чувствительным элементом мощность не более 0,1 Вт. Нагревательный элемент должен обеспечивать равномерное распределение тепла по поверхности газочувствительного слоя, иметь невысокое сопротивление. Материал контактов обеспечивает долговечность и стабильность характеристик сенсора, химическую инертность в условиях анализируемого газа и агрессивной газовой среды. Для создания контактной группы чаще всего используется платина.

Экспериментальная часть. В качестве объекта для исследования нами были выбраны чувствительные элементы газовых сенсоров на основе оксидов титана. Диоксид титана в последнее время все чаще используется в составе материала газочувствительных слоев сенсоров, так как обладает хорошим набором свойств: химической стойкостью, высокой термической и механической прочностью. Одна из характерных особенностей датчиков на основе оксида титана – проявление их чувствительности к исследуемым газам при температуре выше 500 °С [5], что накладывает определенные требования на конструк-

цию. Необходимо не только создать проницаемую поверхность или объем чувствительной для исследуемого газа зоны, но и обеспечить ее равномерный нагрев и поддержание рабочей температуры.

Наиболее простой в изготовлении является конструкция нагревательного элемента типа пеллистор. Технология изготовления датчика базируется на применении золь-гель метода, описанного в [6].

При создании газочувствительных керамических структур нами были использованы порошки диоксида титана различной кристаллической модификации: рутил и анатаз, полученные из золь-гелей титана различными способами.

Первый способ получения диоксида титана основан на осаждении титановой кислоты за счет гидролиза $TiCl_4$ в водных растворах. С целью регулирования формы, размеров и структуры осаждаемых частиц гидролиз проводили в присутствии кислоты. Процесс проходил при постоянном перемешивании, во всех случаях pH среды доводили до 7,0 аммиаком. Осадок отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой до начала пептизации. Золи, полученные по этому способу, обладали высокой стабильностью в течение нескольких месяцев, однако содержание дисперсной фазы в них не превышало 1,7...2,0 %. Далее осадок подвергали отжигу на воздухе при определенной температуре. Часть осадка подвергали термообработке при 600...650 °С, вторую часть медленно прогревали до температуры 1000 °С и выдерживали в течение 1...2 часов.

Второй способ получения порошков диоксида титана основывался на вакуумной отгонке алкокси-производных титана (IV) с последующим отжигом образующегося твердого остатка. Одна часть полученного твердого остатка подвергалась отжигу при температуре 600...650 °С; вторая часть – при температуре 1000 °С в течение 1...2 часов.

Полученные порошки использовали для проведения структурных исследований и формирования чувствительных элементов газовых сенсоров. Порошки, отожженные при температуре 1000 °С, перед изготовлением чувствительного элемента измельчали. Структуру порошков исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Морфологические особенности порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе.

Один из способов повышения чувствительности сенсоров – введение в состав газочувствительного слоя эффективных катализаторов, наиболее активными среди которых являются благородные металлы, такие как палладий и платина. Эти металлы, будучи универсальными катализаторами окисления, эффективно катализируют окисление большинства газов-восстановителей (CH_4 , H_2). Легирование катализаторами может не только улучшить газовую чувствительность слоя, но и обеспечить определенную селективность, т.е. избирательную чувствительность к конкретным газам. Целесообразность и эффективность других примесей в большинстве случаев определяют эмпирическим путем [7].

Особенностью изготовленных датчиков выбранной нами конструкции является подготовка подслоя из Al_2O_3 , изолирующего чувствительный слой от контакта с раскаленной спиралью. Для этой цели предпочтение было отдано нитриду алюминия, который под воздействием повышенной температуры разлагается до Al_2O_3 и NO_2 . Золь титана смешивали с $Al(NO_3)_3$ и наносили на спираль. Конструкцию высушивали сначала при комнатной температуре, затем при 100 °С и окончательно отжигали при температуре красного каления (800...1000 °С) путем пропускания тока через нагреватель. В результате формировался слой в виде «горошины» вокруг нагревателя.

На сферической поверхности оксида алюминия Al_2O_3 золь-гель методом последовательно формировали гетерослой, причем нижний слой датчика, примыкающий непосредственно к подслою Al_2O_3 , выполняли из TiO_2 модификации рутил (либо анатаз, в различных вариантах конструкции).

В состав золь-гель раствора, из которого формировали подслоя Al_2O_3 , входили такие компоненты, как $Al(NO_3)_3$ + гель титана. Золь-гель раствор для формирования первого гетерослоя, примыкающего к поверхности Al_2O_3 , содержал следующие компоненты: $Al(NO_3)_3$ + рутил + гель титана; $Al(NO_3)_3$ + анатаз + гель титана.

Были изготовлены чувствительные элементы, состоящие из трех слоев, содержащих подслоя $Al(NO_3)_3$, рутил, анатаз.

При разложении $Al(NO_3)_3$ в процессе высокотемпературного отжига выделяется диоксид азота, разрыхляющий массу Al_2O_3 , рутила и (или) анатаза, делая ее пористой, благоприятной для проникновения исследуемого газа.

Разложение $Al(NO_3)_3$ и спекание гетерослоев рутила и (или) анатаза выполняется, как и при создании подслоя Al_2O_3 , путем пропускания электрического тока через спираль. Температура отжига в том и другом случае составляет 400...650 °С. Такой температурный предел установлен для того, чтобы не допустить возможность перехода диоксида титана модификации анатаз в рутил.

Нанесение гетерослоев на подслоя Al_2O_3 осуществлялся методом последовательного окунания «горошины» в соответствующий раствор, содержащий рутил или анатаз. Каждый гетерослой перед отжигом предварительно просушивали с целью удаления растворителя сначала при комнатной температуре, затем при 100 °С. В результате образуется гетерослойный датчик в виде «горошины» (рис. 1, а).

На отдельные датчики поверх слоя анатаза был нанесен катализатор. Таким образом были изготовлены датчики термокаталитического типа с различным чередованием чувствительных и каталитических слоев. Чувствительный элемент сенсора был разварен на контакты колодки, сверху конструкция закрывалась колпачком из газопроницаемого материала (рис. 1, б).

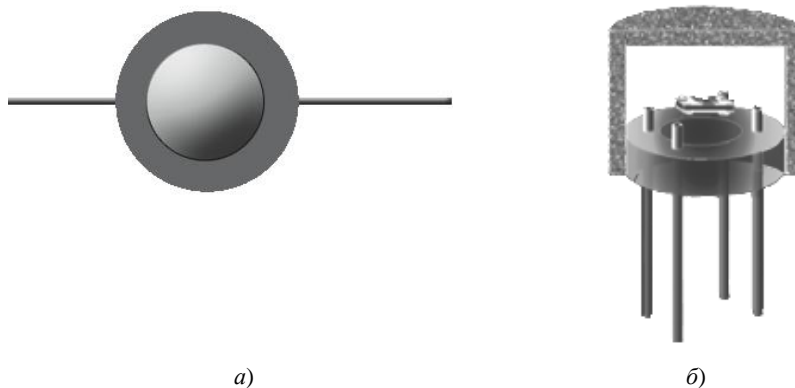


Рис. 1. Внешний вид термокаталитического сенсора:
а – чувствительный элемент; б – разваренный на колодки корпус

Вольтамперные характеристики сенсора в режиме постоянного тока измерялись на воздухе и в смеси нулевого воздуха с метаном. Была использована поверочная газовая смесь с концентрацией 0,5 об. % CH_4 . Сенсорный отклик ($\Delta U^{CH_4} = U_{вых}^{CH_4} - U_{вых}^0$) определяли как разность между напряжением на сенсоре при воздействии воздушной смеси с активным газом ($U_{вых}^{CH_4}$) и напряжением на сенсоре в воздухе ($U_{вых}^0$) при одном и том же значении тока нагревателя.

Схема измерения характеристик газового сенсора представлена на рисунке 2.

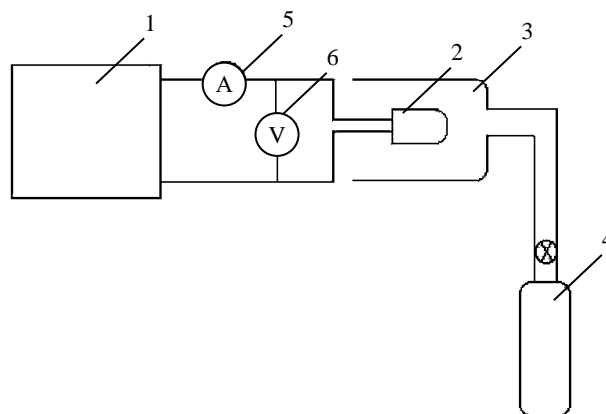


Рис. 2. Схема измерений характеристик газовых сенсоров:
1 – источник питания постоянного тока; 2 – сенсор; 3 – измерительная камера;
4 – баллон с газом; 5 – амперметр; 6 – вольтметр

Результаты и обсуждение. Кристаллографическая модификация полученных порошков диоксида титана была подтверждена результатами рентгенофазового анализа (рис. 3–5).

Согласно полученным результатам порошки имели различную, в зависимости от метода получения, кристаллографическую модификацию.

Порошки, полученные первым и вторым способами, при отжиге до 650 °С имели кристаллографическую модификацию анатаза. Отжиг при температуре 1000 °С приводил к переходу анатаза в рутил.

В результате исследования морфологических особенностей порошков установлено следующее:

- частицы анатаза, полученного методом осаждения золя, имели сильный разброс в размерах, в то время как частицы анатаза, полученные выпариванием золя титана, имели более равномерное распределение по размерам;

- порошок рутила имел большие размеры частиц по сравнению с анатазом.

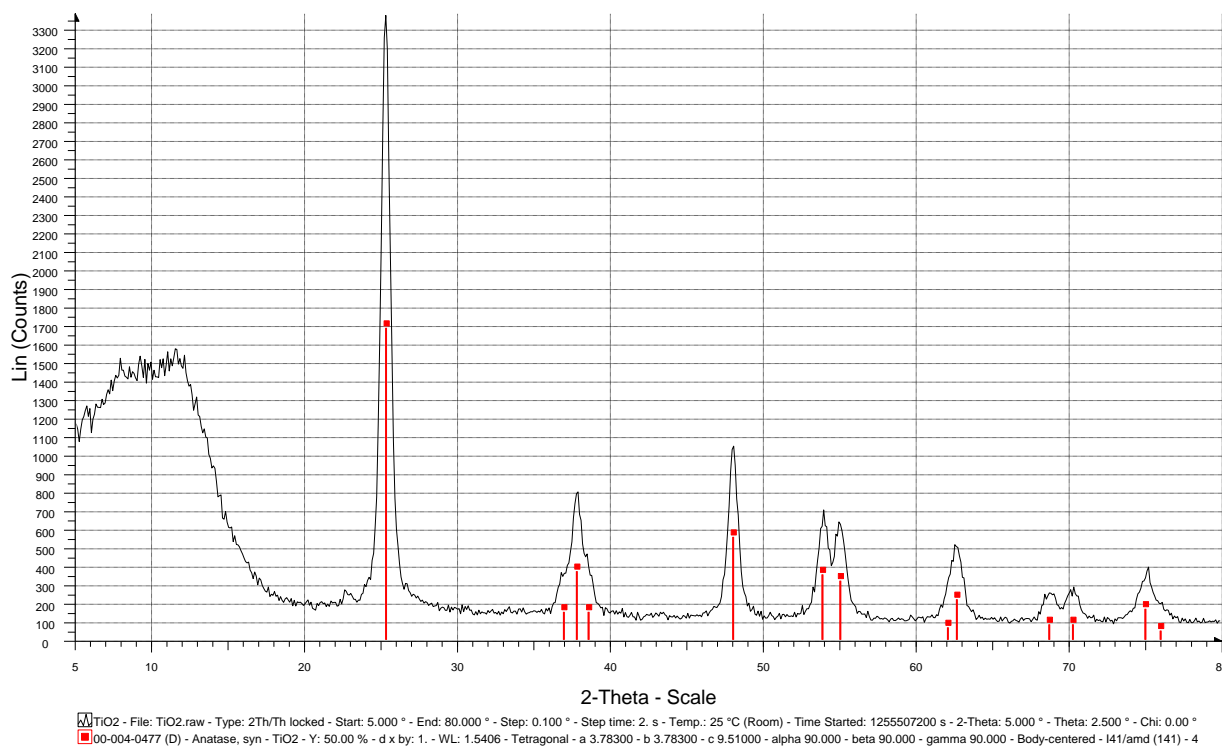


Рис. 3. Рентгенограмма порошка диоксида титана, полученного по первому способу после отжига

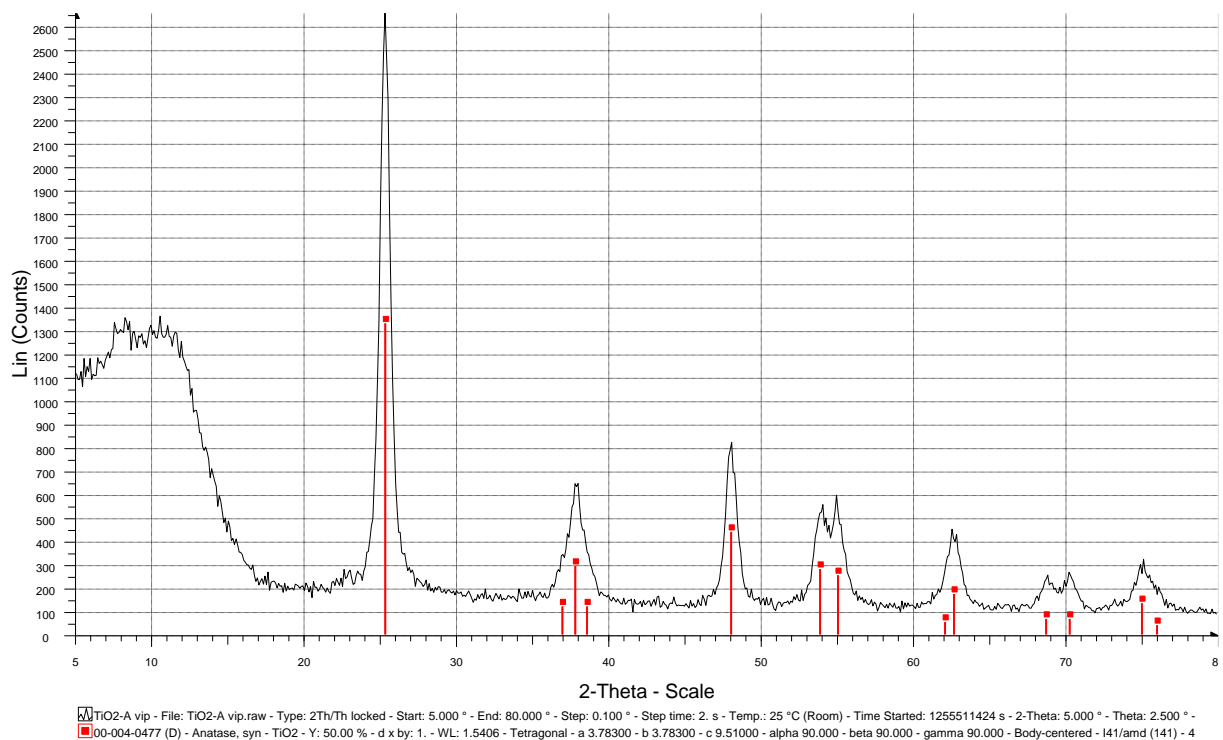


Рис. 4. Рентгенограмма порошка диоксида титана, полученного по второму способу после отжига

Для кристаллизации структуры сформированных слоев перед изучением газочувствительных характеристик сенсоров проводили высокотемпературную термообработку в течение нескольких часов. Завершение процесса кристаллизации устанавливали по стабилизации электросопротивления чувствительного элемента. Были измерены газочувствительные характеристики при различных токах нагревателя для сенсоров следующего состава:

- образец № 3 – каталитический сенсор $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ модификации анатаз, полученный выпариванием золь-гель раствора;

- образец № 6 – каталитический сенсор $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ модификации рутил;
- образец № 9 – каталитический сенсор $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ модификации анатаз (золь-гель из осадка).

Приведенные результаты являются средними значениями для каждого образца газочувствительного материала, определенные в результате измерений, выполненных на трех-четыре сенсорах.

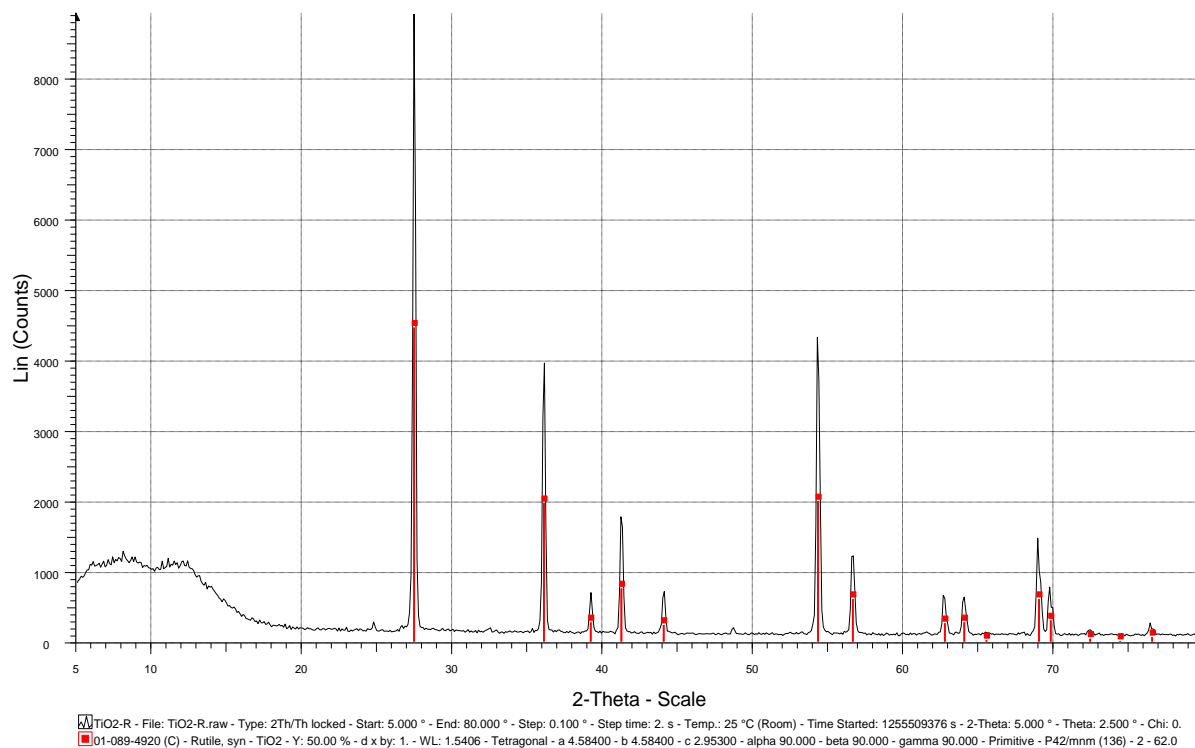


Рис. 5. Рентгенограмма порошка диоксида титана модификации рутил

Результаты измерения характеристик термокatalитических сенсоров представлены в таблице.

Результаты измерения характеристик сенсоров

Параметры	Образец № 3			Образец № 6				Образец № 9	
	121	131	141	121	131	135	141	131	141
$I_{\text{нагр.}}$, мА	121	131	141	121	131	135	141	131	141
$U_{\text{вых}}^0$, В	1,4031	1,6648	1,9513	1,2060	1,2063	1,2865	1,418	1,3606	1,5958
$U_{\text{вых}}^{\text{CH}_4}$, В	1,4428	1,7039	1,9867	1,2340	1,2330	1,3168	1,450	1,3856	1,6222
$\Delta U_{\text{вых}}^{\text{CH}_4}$, мВ	39,7	39,1	35,4	29,0	32,7	30,3	32	25,0	26,4
P, мВА	169,7	218,1	275	145,92	158,03	173,68	199,94	178,24	225,0

В результате проведенных исследований установлено, что чувствительность к воздействию метана термокatalитических газовых сенсоров, изготовленных на основе оксидов титана, зависит от кристаллической модификации. Наилучшими газочувствительными свойствами обладают сенсоры, в состав которых входит диоксид титана модификации анатаз, полученный выпариванием золь-гель раствора. Объяснение полученного результата, по нашему мнению, следует искать с учетом того, что величина отклика сенсора зависит от пути протекания тока (по пути наименьшего сопротивления) через поверхностные контакты между случайно ориентируемыми зёрнами. В свою очередь, размер зёрен чувствительного слоя определяется условиями спекания и размерами исходных порошков.

Второй причиной, вызвавшей различия в величине отклика, могут быть примеси. В нашем случае порошки рутила и анатаза, использованные для изготовления образцов № 6 и № 9, были получены из одинаковых прекурсоров, различия состояли только в температуре отжига. Поэтому влиянием примеси при анализе образцов № 6 и № 9 можно пренебречь.

Сравнение отклика образцов № 6 и № 9 дает возможность сделать предположение, что на величину газового отклика влияют форма и размеры частиц порошков анатаза и рутила. При спекании таких

частиц получают поровые пространства различных размеров и формы. Результирующее сопротивление чувствительного слоя определяется суммарным сопротивлением зёрен и межзёрренных границ, которые в нашем случае были различные. Это и привело к разнице в величинах отклика на воздействие метана.

Отличия в откликах образцов № 3 и № 9 можно объяснить использованием различных прекурсоров для синтеза исходных порошков, что и определяет содержание в них различных по составу и количеству примесей.

Заключение. В результате проведенного исследования выявлено влияние условий синтеза и вида используемого прекурсора на кристаллографическую модификацию порошков диоксида титана, полученных золь-гель методом. Для получения порошков модификации анатаз необходимо провести термообработку полученного остатка при температуре 600...650 °С, отжиг при температуре 1000 °С приводит к получению порошка диоксида титана модификации рутил.

Установлено, что термokatалитические сенсоры, чувствительные слои которых изготовлены из порошков диоксида титана, обладают откликом на воздействие метана. Сенсорные отклики термokatалитических датчиков типа пеллистор зависят от кристаллографической модификации используемых порошков диоксида титана. Максимальный отклик на воздействие метана получен у датчиков, изготовленных из порошка диоксида титана модификации анатаз, полученного выпариванием золь-гель раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринчук, А.П. Разработка газовых сенсоров для контроля горючих газов / А.П. Гринчук, И.А. Таратын, В.В. Хатько // Приборы и методы измерений. – 2010. – № 1. – С. 51–55.
2. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов / С.И. Рембеза [и др.] // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 20–28.
3. Таратын, И.А. Особенности сенсорного отклика термokatалитических газовых сенсоров с различным типом нагревателя / И.А. Таратын, В.В. Хатько // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011. – № 3. – С. 53–57.
4. Полупроводниковые толстопленочные сенсоры на основе SnO₂-Au для детектирования CO / В.В. Кормош [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2012. – Вып. 8. – С. 51–58.
5. Nancy Savagea, Brian Chwierothb, Arwa Ginwallaa, Bruce R. Pattonb, Sheikh A. Akbarc, Prabir K. Duttaa // Sens. Actuators B. 2001. Vol. 79. – P. 17–27.
6. Легированные оксиды титана как основа для формирования чувствительных элементов газовых сенсоров / Т.В. Молодечкина [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011. – № 3. – С. 81–87.
7. Абдурахманов, Э.А. Сенсор для контроля дозрывной концентрации водорода в газовой среде / Э.А. Абдурахманов // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 37–41.

Поступила 04.01.2014

THERMOCATALYTIC SENSOR ON THE BASIS OF TITANIUM OXIDES FOR DETECTION OF METHANE

M. MOLODZETCHIN

The article deals with sensory responses of thermocatalytic gas sensors like pellistor made on the basis of titanium dioxide powder of different crystallographic modification. The revealed differences in the rate of responses are connected with the difference in sizes and forms of the used powders, presence of admixtures conditioned by types of the chosen precursors, annealing methods. It was found out that the biggest response to methane exposure was got from the sensors made of titanium dioxide powder of anatase modification got by sol gel evaporation.