

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 544.72.023.2:535.5(043.3)

ГАЙДУК
Юлиан Станиславович

**СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА
ВОЛЬФРАМА И ПОЛУЧАЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СИСТЕМ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель: **Савицкий Александр Александрович**
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Боднарь Иван Васильевич**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Клындюк Андрей Иванович
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация: Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится 24 апреля 2020 г. в 14-00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

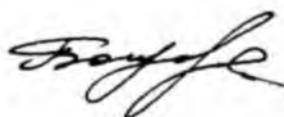
Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9. Тел/факс 375(17) 284-27-03, 375(17) 332-16-40, e-mail: secretar@igic.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Телефон ученого секретаря +375(17) 332-16-40.

Автореферат разослан «23» марта 2020 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций,
кандидат химических наук



Г.В.Бондарева

ВВЕДЕНИЕ

Металлооксидные полупроводниковые материалы широко используются в различных областях науки и техники – в микроэлектронике, производстве катализаторов, оптических, магнитных материалов, газовых сенсоров. При этом функциональность и эффективность данной группы материалов определяется не только их химическим составом, но и структурными параметрами. Поэтому важнейшей задачей современной синтетической химии является разработка способов направленного синтеза оксидных систем, которые позволили бы получать материалы с заданным структурно-фазовым состоянием компонентов.

Данная работа посвящена возможностям применения золь-гель метода для синтеза оксида вольфрама (WO_3), и его композиций с оксидами индия (In_2O_3), кобальта (Co_3O_4) и различными активирующими добавками. Выбор оксида вольфрама в качестве основного материала связан с такой интересной его особенностью, как возможность селективного определения диоксида азота, а также высокой чувствительностью электропроводности к легированию из-за сравнительно широкой запрещённой зоны (≈ 3 эВ).

В настоящее время в мировой практике сложились определённые требования к оксидным материалам для газовых сенсоров, включающие в себя высокий сенсорный отклик, селективность, частотную и температурную стабильность, хорошую адгезию к электродным материалам и подложкам. При этом, помимо жёстких экономических ограничений, коэффициент чувствительности современного сенсора, как правило, не должен быть менее 1,5 (150 %), а потребляемая мощность не должна превышать 200 мВт.

Целью диссертационной работы является поиск новых материалов, удовлетворяющих физико-химическим, экономическим и технологическим требованиям к созданию современных сенсоров резистивного типа, пригодных к обнаружению низких концентраций газовых примесей в атмосферном воздухе.

В настоящее время невозможно теоретически обосновать выбор материалов с заданными газоадсорбционными характеристиками, что делает актуальным экспериментальное изучение химического состава, влияние структурных и морфологических особенностей оксидных материалов на их газочувствительные свойства. В работе впервые в сопоставимых условиях исследовано влияние добавок четырёх видов: углеродных нанотрубок, благородных металлов, оксида с *n*-типом проводимости (In_2O_3) и оксида с *p* типом проводимости (Co_3O_4), что позволило получить газочувствительные материалы с различными свойствами, и сравнить функциональную и экономическую эффективность использования добавок того или иного типа.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами.

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь (п. 6 Постановления Совета Министров Республики Беларусь № 190 от 12.03.2015 г.), приоритетным направлениям научно-технической деятельности (п. 3 Указа Президента Республики Беларусь № 166 от 22.04.2015 г.), научному направлению кафедры физической химии БГУ, и выполнялась в рамках опытно-конструкторской работы «Разработка конструкции, изготовление и технология производства унифицированных датчиков на углеводородные соединения и парниковые газы для пороговых анализаторов» (срок выполнения 02.01.2013 – 31.12.2015 г. г.), опытно-конструкторской работы «Разработка конструкции, изготовление и технологии производства унифицированных сенсоров CH_4 , CO , CO_2 и NO_2 для датчиков на углеводородные соединения и «парниковые» газы для пороговых анализаторов» Союзного государства «Микросистемотехника» 2010 – 2014 г. г. по заданию 1.14 (гос. рег. № 20102001) для получения газочувствительных слоев полупроводникового чувствительного элемента газового сенсора.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является установление закономерностей изменения величины сенсорного отклика материалов на основе оксида вольфрама от условий получения, состава и рабочей температуры, разработка составов и определение условий получения газочувствительных материалов для изготовления на их основе сенсорных элементов энергоэффективных полупроводниковых газовых детекторов, в частности, детекторов диоксида азота и горючих газов (углеводородов).

Объектами исследования являлся нанокристаллический WO_3 с добавками благородных металлов (Pd, Ag), многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), а также композиции WO_3 с оксидом индия In_2O_3 , оксидом кобальта Co_3O_4 .

Предмет исследования – фазовый состав, структура и морфология, физико-химические и электрофизические свойства оксидных композиций, а также эксплуатационные характеристики (время срабатывания и восстановления) полупроводниковых газовых сенсоров, изготовленных на основе полученных материалов.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих задач:

1. Разработать методики синтеза оксидов вольфрама, индия, кобальта и получения смешанных композиций, предусматривающие на первом этапе получение золь вольфрамовой кислоты, гидроксидов индия и кобальта с последующей их термической обработкой.

2. Разработать методики получения газочувствительных материалов на основе оксида вольфрама, содержащих электроноактивные добавки – МУНТ и благородные металлы (Ag, Pd).

3. Изучить влияние состава оксидных композиций $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$ и условий термической обработки на их структуру и морфологию, определить оптимальные составы и режимы обработки композиций, обеспечивающие наиболее высокий сенсорный отклик.

4. Выявить механизм и закономерности влияния электроноактивных добавок (углеродные нанотрубки, Pd, Ag) на структуру, морфологию и газочувствительные свойства WO_3 , определить оптимальное содержание добавок, обеспечивающее наиболее высокий сенсорный отклик и быстрое действие.

5. Изготовить с использованием разработанных материалов серии газовых сенсоров различной конструкции – двухэлектродные и одноэлектродные, провести их испытания.

Научная новизна:

1. Изучены термостимулированные превращения (изменение фазового состава, размера кристаллитов, размера и формы частиц) в гетерогенных оксидных композициях $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$, полученных золь-гель методом в процессе термической обработки ксерогелей. Установлено структурно-фазовое состояние оксидных систем $WO_3-In_2O_3$ и $WO_3-Co_3O_4$ в зависимости от условий синтеза золь, соотношения компонентов и температуры прокаливания.

2. Установлено, что оксидные композиции $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$ обладают на несколько порядков (в зависимости от типа сенсорной платформы) более высокой чувствительностью электропроводности к адсорбции газов окислительной (NO_2) и восстановительной (CO) природы. Найдены зависимости сенсорного отклика к диоксиду азота и оксиду углерода для $WO_3-In_2O_3$ от содержания In_2O_3 и для $WO_3-Co_3O_4$ от содержания Co_3O_4 .

3. Предложены составы композиций с наиболее высоким сенсорным откликом и удовлетворительным временем срабатывания и восстановления для формирования чувствительных элементов двухэлектродных газовых сенсоров диоксида азота и горючих газов (композиции $WO_3-In_2O_3$, содержащие 3 – 5 % мас. In_2O_3 , $WO_3-Co_3O_4$, содержащая 3 – 10 % мас. Co_3O_4 , WO_3 с добавкой 2,1 % мас. многостенных углеродных нанотрубок – для детектирования NO_2 , WO_3 с добавкой 2,1 % мас. многостенных углеродных нанотрубок – для детектирования горючих газов). Определены структурные факторы, влияющие на величину сенсорного отклика $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$, WO_3 с добавками Ag, Pd, МУНТ.

4. Предложен состав и метод формирования композиции для одноэлектродных сенсоров NO_2 на основе In_2O_3 с добавками Ga_2O_3 и WO_3 , с чувствительностью в ррb-диапазоне и потребляемой мощностью < 200 мВт, содержащий 4 % мас. добавки Ga_2O_3 и 5 % мас. добавки WO_3 .

5. Разработан метод формирования газочувствительного материала на основе WO_3 , содержащего добавку 2,1 % мас. многостенных углеродных нанотрубок, использование которого при изготовлении газовых сенсоров позволяет производить раздельное обнаружение NO_2 и горючих газов, с малыми временами срабатывания и восстановления (менее 30 с).

Таким образом, научная новизна работы заключается в синтезе новых композиционных материалов ($\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{WO}_3/\text{Ag(Pd)}$, $\text{WO}_3/\text{МУНТ}$) получении данных об их структуре, морфологии и газочувствительных свойствах, а также в разработке новых устройств (полупроводниковых газовых сенсоров) на уровне изобретений, отличающихся от существующих более высокой чувствительностью, селективностью и (или) быстродействием.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности формирования структуры и морфологии (фазовый состав, размер кристаллитов, размер и форма частиц) наноразмерных гетерогенных оксидных композиций $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, полученных золь-гель методом в процессе термической обработки ксерогелей, которые заключаются в снижении размеров кристаллитов при термической обработке композиций по сравнению с индивидуальными оксидами, возрастанию удельной поверхности материалов, с максимумом при содержании 5 – 15 % мас. добавки In_2O_3 или Co_3O_4 , возникновению фаз вольфраматов индия и кобальта при 800 – 850 и 600 – 650 °С соответственно.

2. Закономерности изменения газовой чувствительности композиции $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ от содержания In_2O_3 и композиции $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, от содержания Co_3O_4 , связанные с изменением величины удельной поверхности и возникновением парамагнитных дефектов, концентрация которых возрастает с увеличением содержания WO_3 . При этом наиболее высокий сенсорный отклик наблюдается при содержании 3 – 15 % мас. In_2O_3 или Co_3O_4 при детектировании NO_2 , 15 – 25 % мас. при детектировании CO , а также наблюдается снижение рабочей температуры сенсоров.

3. Составы и методы формирования композиций $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, позволяющие изготавливать чувствительные элементы маломощных двухэлектродных газовых сенсоров на подложках из анодированного Al_2O_3 и кремния, с чувствительностью к NO_2 в ррb-диапазоне и небольшой

потребляемой мощностью (25 – 85 мВт), содержащие 3 % мас. In_2O_3 , или 5 % мас. Co_3O_4 .

4. Состав и метод формирования композиции для изготовления чувствительных элементов одноэлектродных сенсоров NO_2 на основе In_2O_3 с добавками Ga_2O_3 и WO_3 , с низким порогом детектирования за счёт увеличения электрической проводимости композиции (добавка Ga_2O_3) и частичного разделения рецепторной (WO_3) и преобразовательной функций сенсора между различными фазами.

5. Метод формирования новой газочувствительной композиции WO_3 и многостенных углеродных нанотрубок (2,1 % мас.), использование которого позволяет производить раздельное обнаружение NO_2 и горючих газов, с малыми временами срабатывания и восстановления, за счёт увеличения электропроводности и удельной поверхности композиции, а также явлений специфической адсорбции газов на поверхности углеродных нанотрубок.

Личный вклад соискателя. Работа выполнялась под руководством кандидата химических наук А. А. Савицкого, вклад которого состоял в участии в обсуждении результатов работы, разработке методики измерения газовой чувствительности газопористых керамических образцов (таблеток), помощи при проведении измерений. Литературный и патентный поиск, выбор объектов исследования, планирование и выполнение эксперимента, обобщение и обработка результатов, написание публикаций производились лично соискателем. В. А. Ломоносовым проведены измерения удельной поверхности порошков, А. А. Хортом часть рентгеноструктурных и СЭМ-исследований, Н. М. Лапчук записаны спектры ЭПР. И. А. Таратыном и О. А. Реутской производились выбор топологии подложек из кремния и (или) анодированного Al_2O_3 , изготовление на их основе двухэлектродных сенсоров в сборке с применением предоставленных соискателем зольей изучаемых композиций, произведена часть измерений их газовой чувствительности. Д. А. Стрижаковым предоставлены многостенные углеродные нанотрубки и получены их ПЭМ-снимки.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих научных конференциях: международной научно-технической конференции «Приборостроение» (г. Минск, 2015, 2016, 2017, 2019 г. г.); международной научно-технической конференции «Инновационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении» (г. Минск, 2017 г.); республиканской научно-практической конференции по химии и химическому образованию «Менделеевские чтения» (г. Брест, 2016, 2017 г. г.); международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (г. Минск,

2016, 2018 г. г.), международной научно-технической конференции «Новые технологии и материалы, автоматизация производства» (г. Брест, 2016 г.); международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (г. Могилёв, 2017, 2018 г.), международной научно-практической конференции «Естественные и математические науки: теория и практика» (г. Новосибирск, 2018 г.), республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2018» (г. Минск, 2018 г.), международном симпозиуме по системам с быстрым ионным переносом (г. Минск, 2018 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – «Фагран-2018» (г. Воронеж, 2018 г.).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 27 научных работах общим объемом 8,25 авторских листов: 8 статей в рецензируемых журналах, соответствующих п. 18 Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий в Республике Беларусь, 17 статьях в научно-технических журналах и сборниках материалов конференций, 2 тезисах докладов. Подано 2 заявки на выдачу патентов на изобретения (получено решение о выдаче патента на изобретение в Евразийской патентной организации).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Полный объем диссертации – 244 страницы. Работа содержит 172 страницы машинописного текста, 85 иллюстраций, 15 таблиц, 12 приложений, 288 наименований цитируемой литературы, из них 6 – публикации соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проанализированы и обобщены литературные сведения, относящиеся к изучению структурных особенностей, свойств и методов получения оксида вольфрама WO_3 , оксида индия In_2O_3 , оксида кобальта Co_3O_4 (газофазный синтез, жидкофазный синтез, включая гидротермальный метод, золь-гель метод, электрохимическое анодирование и электроосаждение). Проанализированы данные о газочувствительности WO_3 и композиций на его основе. Приведена характеристика золь-гель метода получения полупроводниковых оксидных материалов, показаны его преимущества (высокая удельная поверхность, формирование высокодефектных структур оксидов металлов, возможность масштабирования синтеза) для получения газочувствительных материалов. Обобщены и систематизированы требования

к полупроводниковым сенсорам, приведены методы оптимизации их характеристик, области применения сенсоров в газовом контроле.

Во **второй главе** приведены характеристики исходных реагентов, описаны методики синтеза зольей H_2WO_4 , $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$. Приведены методики исследования физико-химических свойств (рентгенофазовый анализ, ТГ-ДТА анализ, ИК-спектроскопия, просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), ЭПР-спектроскопия, определение удельной поверхности порошков методом низкотемпературной адсорбции азота), методики изготовления одноэлектродных и двухэлектродных планарных сенсоров, методики изучения газочувствительных свойств, эксплуатационных параметров сенсоров, а также методики математической обработки эксперимента.

В **третьей главе**, посвящённой получению золь-гель методом исходных материалов для формирования чувствительных элементов (ЧЭ) сенсоров, описаны структура и свойства WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 с контролируемым фазовым составом и степенью структурной упорядоченности. Показано, что структура и фазовый состав нанокристаллических порошков соответствующих оксидов сохраняются при стабилизирующем отжиге при 450 – 600 °С [1, 4, 7].

Метод синхронного ТГ-ДТА анализа использован для изучения процессов дегидратации вольфрамовой кислоты, гидроксидов индия и кобальта, а также особенностей кристаллизации соответствующих оксидов на начальных этапах процесса [1, 4, 7].

Представлены данные о структурных и морфологических особенностях, а также об электрической проводимости и газочувствительных свойствах образцов WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 , а также параметрах газовых сенсоров с ЧЭ на их основе. Избранные условия золь-гель синтеза приводят на стадии получения ксерогеля однофазных аморфных наноразмерных порошков, состоящих из H_2WO_4 [PDF 18-1420], $\text{In}(\text{OH})_3$ [PDF 16-161] и $\text{Co}(\text{OH})_2$ [PDF 45-31, PDF 2-925], соответственно [1 – 8]. В случае ультразвукового сопровождения синтеза WO_3 на стадии смешения растворов исходных солей конечный продукт состоит из смеси H_2WO_4 [PDF 18-1420] и моноклинного WO_3 [PDF 87-2404] [14].

По данным ТГ-ДТА анализа и ИК-спектроскопии, ступенчатая дегидратация H_2WO_4 происходит в интервале 50 – 280 °С, оксида индия – в интервале 50 – 270 °С, оксида кобальта – в интервале 30 – 250 °С. Несмотря на потерю молекул воды, в интервале 270 – 600 °С в образцах всех оксидов, в особенности In_2O_3 , фиксируется наличие ОН-групп, способных выступать в качестве льюисовских центров адсорбции [7, 25].

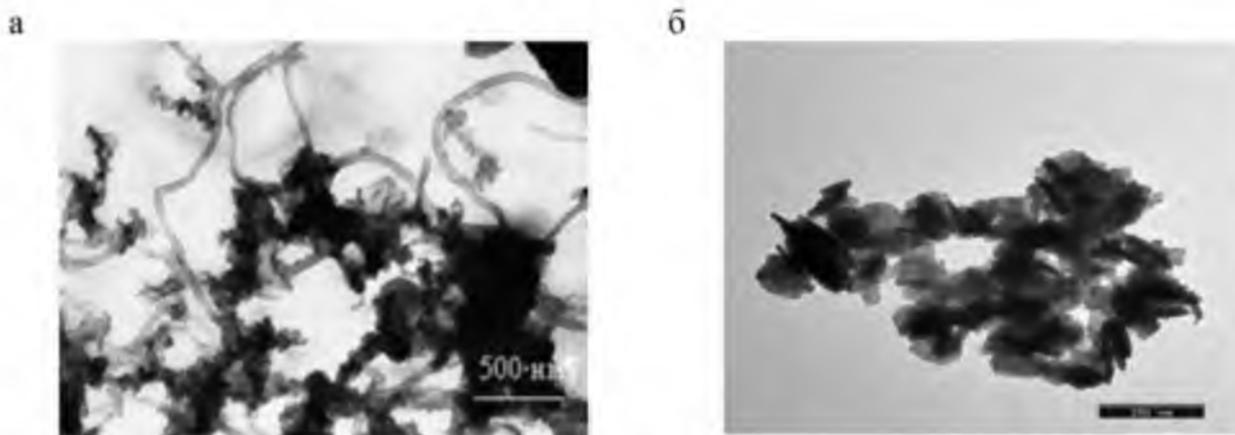
В интервале отжига 200 – 600 °С получены порошки WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 70 – 110, 10 – 35,

80 - 250 нм соответственно. В случае ультразвукового сопровождения размер ОКР существенно снижался и после отжига (2 ч, 600 °С) составлял для WO_3 35 – 40 нм, для In_2O_3 – 20 – 25 нм, для Co_3O_4 – 50 – 60 нм соответственно [1, 4-7].

Оксиды WO_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 обладают чувствительностью к газам окислительной и восстановительной природы. При температуре 180 – 186 °С чувствительность к CO возрастает в ряду $In_2O_3 < WO_3 < Co_3O_4$. При температуре 242 °С отклик к 3000 ppm CO/N₂ возрастает в ряду $In_2O_3 < Co_3O_4 < WO_3$. Максимальный отклик к CO, полученный на образцах в виде газопористых таблеток, составил $S=1,8$ при 242 °С (WO_3) и $S=1,02$ при 186 °С (Co_3O_4). Сенсорный отклик к 1,1 ppm NO₂ при $T = 187$ °С возрастает в ряду $WO_3 < In_2O_3 < Co_3O_4$ и для 1,1 ppm NO₂ в воздухе составил соответственно $S = 129 \%$, $S = 150 \%$, $S = 157 \%$.

В четвёртой главе изложены результаты исследований влияния электроноактивных добавок (Pd, Ag, МУНТ) на газочувствительные свойства WO_3 . Установлено, что введение 1,5 % мас. Pd и Ag в оксид вольфрама WO_3 приводит к возрастанию чувствительности к CO. Наблюдается также смещение области высокой чувствительности к более низким температурам (от 120 °С). Отклик к 3000 ppm CO в воздухе при 170 °С составил $S = 320 \%$ [2].

Предложен метод формирования нанокompозита WO_3 /МУНТ, обладающего высокой газoadсорбционной активностью. По данным ПЭМ-изображений (рисунок 1), формируется материал с высокой степенью гомогенности, представляющий собой совокупность пластинчатых (чешуйчатых) частиц WO_3 размером 50 – 250 нм (рисунок 1б) [3, 9, 22, 27].



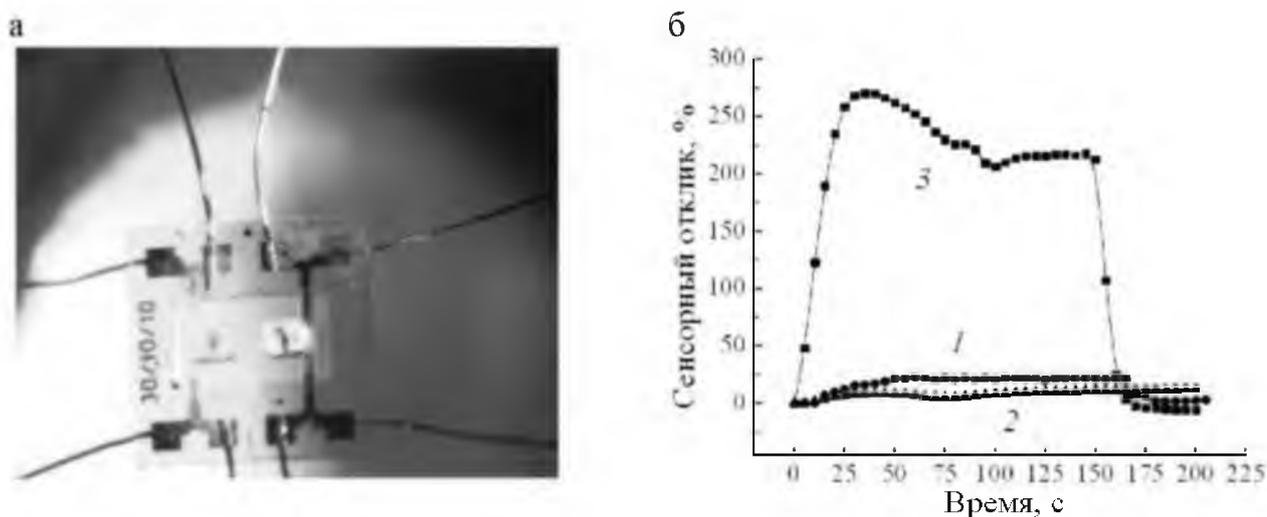
а) МУНТ (порошок) б) композит WO_3 /МУНТ (2,1 % мас.)

Рисунок 1. ПЭМ-изображения МУНТ и композиционного материала WO_3 /МУНТ (2,1 % мас.)

Агломераты, характерные для порошка WO_3 без добавки, на ПЭМ-изображениях композиции отсутствуют. Данный факт можно объяснить более низкой температурой отжига ($400\text{ }^\circ\text{C}$) и вероятным проявлением структурирующего действия нанотрубок в процессе формирования композита. На ПЭМ-снимках нанотрубки фиксируются в виде продолговатых затенённых объектов с диаметром, соответствующим индивидуальным нанотрубкам (рисунок 1а).

Сравнение рисунков 1а и 1б показывает, что в композите присутствуют фрагменты УНТ, т. е. значительная часть трубок в процессе изготовления композита оказывается открытой. Это позволяет предположить различные механизмы формирования p - n -переходов и осуществления электронного взаимодействия как по границам соприкосновения УНТ/оксид, так и по границам УНТ/УНТ.

За счет добавки 2,1 % мас. МУНТ, обладающих высокими электропроводностью и каталитической активностью, происходит существенное увеличение газовой чувствительности WO_3 (рисунок 2). С применением WO_3 , содержащего добавку 2,1 % мас. МУНТ, изготовлены маломощные сенсоры горючих газов ($S \sim 250\%$ для 3,6 ppm C_3H_8 , рисунок 3) и диоксида азота ($S \sim 1000\%$ для 4 ppm NO_2). Сенсоры обладали высокими скоростями срабатывания (8 – 10 с для C_3H_8 и NO_2 при токе нагрева 41 мА) и низким энергопотреблением (25 мВт при токе нагрева 41 мА, 85 мВт при токе нагрева 61 мА) [3, 9, 22, 27].

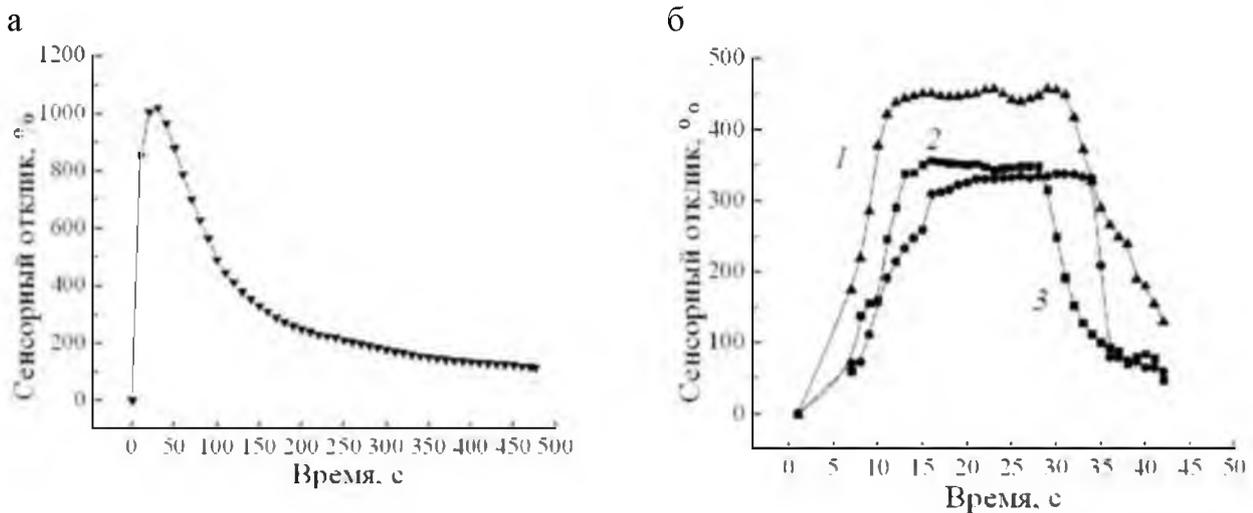


а) внешний вид ЧЭ (увеличение) б) зависимость отклика S , %, от времени:

1 – WO_3 , 4 ppm NO_2 , 51 мА; 2 – WO_3 /МУНТ, 100 ppm H_2 , 41 мА;

3 – WO_3 /МУНТ, 4 ppm NO_2 , 41 мА

Рисунок 2. ЧЭ сенсора на основе WO_3 с добавкой 2,1 % мас. МУНТ



- а) зависимость отклика S , %, от времени: $\text{WO}_3/\text{МУНТ}$, 4 ppm NO_2 , 61 мА;
 б) зависимость отклика S , %, от времени: $\text{WO}_3/\text{МУНТ}$, 3,6 ppm C_3H_8 : 1 – 41 мА;
 2 – ток нагрева 51 мА; 3 – 61 мА

Рисунок 3. ЧЭ сенсора на основе WO_3 с добавкой 2,1 % мас. МУНТ

Причина роста газовой чувствительности в композиции может заключаться в том, что в чувствительном слое возникают два разных обеднённых слоя, с которыми связаны два различных потенциальных барьера (на поверхности зёрен оксида и на границе $\text{WO}_3/\text{МУНТ}$). Адсорбция газов происходит на обеих поверхностях, и такой совместный эффект приводит к возрастанию сенсорного отклика.

Существенное повышение чувствительности к NO_2 свидетельствует о преимущественной реализации механизма переноса заряда между молекулами газа и МУНТ: рост сопротивления вызван тем, что данный газ выступает в качестве доноров электронов к МУНТ, приводя к снижению концентрации носителей заряда (дырок) в МУНТ. В то же время небольшое снижение сопротивления при воздействии газовой смеси, содержащей водород, следует связывать с характерной в случае данного газа физической адсорбцией молекул H_2 на стенках УНТ силами ван-дер-ваальсового взаимодействия. Кроме этого, формирование трубочками каналов в толще WO_3 может увеличить диффузию молекул газа на поверхности, а также увеличивать число носителей заряда на границе МУНТ/ WO_3 . Увеличение числа носителей заряда приводит к ускорению течения окислительно-восстановительных реакций [9].

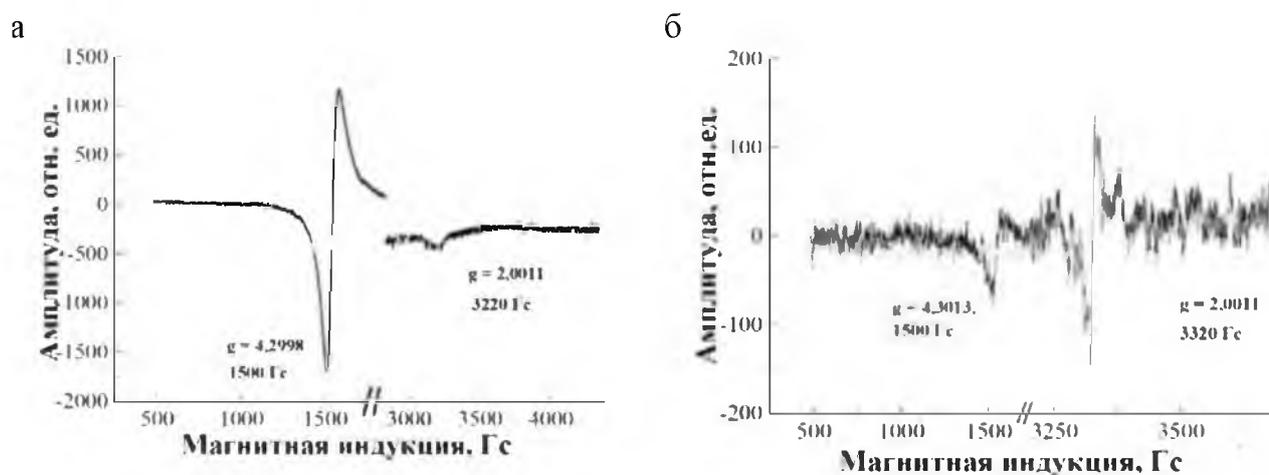
Высокая чувствительность изготовленных сенсоров NO_2 и их небольшая рабочая температура ($\sim 100 \div 150$ °С) позволяют считать разработанную композицию сопоставимой с лучшими мировыми образцами, характеристики которых приводятся в литературных источниках.

В **пятой главе** представлены результаты исследования структуры и морфологии, а также электропроводности и газочувствительных свойств образцов композиции $WO_3-In_2O_3$ в широких интервалах температур отжига (400 – 900 °С) и концентраций добавки In_2O_3 (5,0, 25,0, 50,0, 75,0 % мас.). Установлено, что совместный отжиг порошков ксерогелей оксидов вольфрама и индия, полученных золь-гель методом, приводит к образованию соединения $In_2(WO_4)_2$ при температуре 800 – 850 °С. Отжиг при 400 – 600 °С приводит к формированию бинарной композиции, состоящей из In_2O_3 и WO_3 без примеси фаз твёрдых растворов и соединений исходных компонентов [4, 5, 8].

Причинами возрастания газовой чувствительности композиции по сравнению с исходными оксидами является увеличение удельной поверхности $WO_3 - In_2O_3$ (особенно в интервале 5 – 15 % мас. добавки In_2O_3), формирование высокодефектной структуры, а также, вероятно, специфическая адсорбция NO_2 низкокординными состояниями вольфрама $W^{3+}-W^{5+}$ [4, 5, 8, 12, 23, 24].

Из анализа СЭМ-изображений можно сделать вывод, что рост размера частиц WO_3 и In_2O_3 при термообработке образцов смешанной композиции замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами. Аналогичный вывод можно сделать по данным РФА в отношении размеров кристаллитов, соответствующих величине ОКР (40 – 50 нм после отжига 2 ч при 600 °С).

В отличие от WO_3 и In_2O_3 , образцы композиции $WO_3-In_2O_3$, содержащей 25 и 75 % мас. In_2O_3 , оказываются ЭПР-чувствительными уже при 298 К (т. е. проявляют сигналы с большим временем спин-решёточной релаксации). Например, спектры композиции, содержащей 25 % мас. In_2O_3 , содержат хорошо выраженный симметричный сигнал с $g = 4,2998$, а спектр композиции, содержащей 75,0 % мас. In_2O_3 более слабый сигнал с $g = 4,3013$ (рисунок 4).



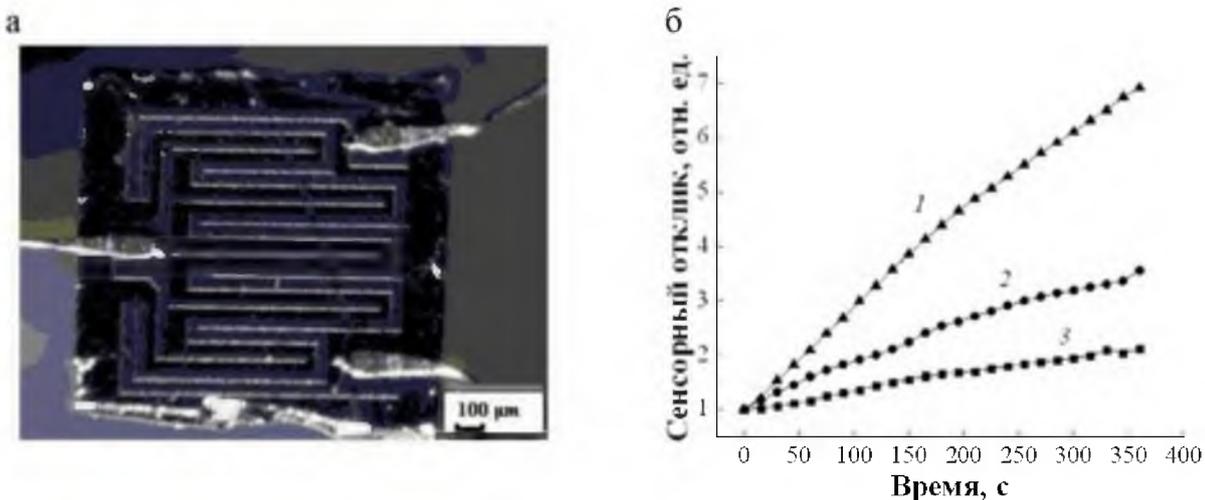
а) 25,0 % мас. In_2O_3 ; б) 75,0 % мас. In_2O_3

Рисунок 4. Спектры ЭПР образцов композиции $WO_3-In_2O_3$

Спектры ЭПР обоих образцов показывают также наличие симметричных слабых сигналов с $g = 2,0011$. Высокие значения фактора Ландэ указывают на существенный вклад в сигнал орбитальной составляющей. Интенсивность сигналов зависит от содержания WO_3 и свидетельствует об усложнении дефектной структуры композиции по сравнению с исходными оксидами.

Как и в случае композиции $WO_3-In_2O_3$, на ЭПР-спектрах образцов композиций $In_2O_3-Ga_2O_3$ (4,0 % мас.) и $In_2O_3-Ga_2O_3$ (4,0 % мас.)– WO_3 (5,0 % мас.) фиксируются сигналы с $g = 2,1393$, $g = 2,3585$, относящиеся, вероятно, к дефектам типа ионизированных кислородных вакансий, дырочных центров или их комбинаций. Вместе с тем в образцах обеих композиций фиксируются и сигналы с высокими значениями фактора Ландэ ($g = 4,2751$) (рисунок 4) [6, 21, 23, 24].

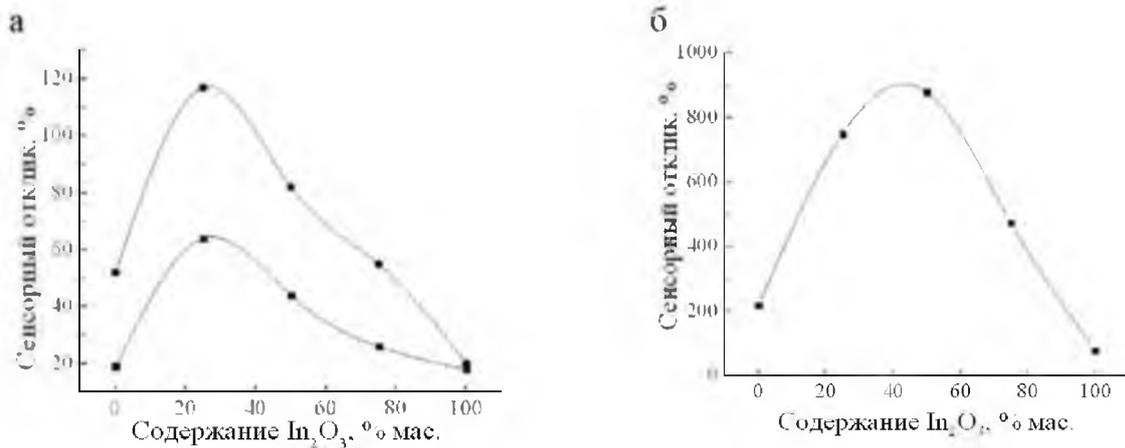
На основе композиции $WO_3-In_2O_3$ (3,0 % мас.) с использованием Si-подложек (ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»©, рисунок 5) изготовлены сенсоры NO_2 с порогом детектирования на уровне 90 ppb, нечувствительные к газам-восстановителям (CO , C_3H_8 , H_2) и потребляемой мощностью менее 30 мВт при токе нагрева 51 мА. Приведенные на рис. 5б зависимости получены для сенсоров на основе Si-подложек, после отжига свеженанесенных чувствительных слоёв на протяжении 72 ч током 140 мА. При этом максимальная чувствительность сенсоров на основе композиции $WO_3-In_2O_3$ смещена в область низких температур по сравнению с сенсорами на основе индивидуальных оксидов [6, 12, 15].



а) внешний вид Si-подложки б) зависимость отклика от времени (ток нагрева 51 мА):
1 – 11,0 ppb NO_2 /воздух; 2 – 4,0 ppb NO_2 /воздух; 3 – 2,0 ppb NO_2 /воздух

Рисунок 5. Планарный сенсор на основе $WO_3-In_2O_3$ (3% мас.)

Сенсорный отклик оксида вольфрама к 3000 ppm CO в воздухе составил 100 %, в то время как оксида индия – 50 %. При детектировании 3000 ppm оксида углерода в азоте соответствующие значения составили 150 % и 110 %. Смешанная композиция показывает значительно более высокую газовую чувствительность. В частности, композиция с содержанием 25 % мас. In_2O_3 показала в три раза более высокий отклик к CO по сравнению с WO_3 (рисунок 6) [8].



а) 1 – CO/N₂, 3000 ppm, 190 °C; 2 – CO/воздух, 3000 ppm, 242 °C

б) 1 – CO/N₂, 3000 ppm, 242 °C

Рисунок 6. Сенсорный отклик к газовой смеси (время подачи газа 10 мин.) образцов композиции WO_3 - In_2O_3 в зависимости от состава (содержания In_2O_3)

Существенное увеличение чувствительности гетерофазной оксидной композиции WO_3 - In_2O_3 к CO и NO₂ и снижение рабочей температуры может быть связано с увеличением удельной поверхности, возникновением структурной разупорядоченности и усложнением дефектной структуры по сравнению с исходными оксидами [8, 23-25].

В пятой главе также представлены результаты исследования чувствительности к NO₂ в воздухе и ряду других газовых смесей одноэлектродных сенсоров на основе композиции In_2O_3 -Ga₂O₃ (4 % мас.), а также влияния на их чувствительность и селективность определения NO₂ добавки оксида WO_3 . Установлено, что введение 5 % мас. оксида вольфрама в состав ЧЭ на основе композиции In_2O_3 -Ga₂O₃ (4 % мас.) приводит к существенному увеличению отклика к низким концентрациям (2 – 11 ppm) NO₂ (более чем в два раза), снижению рабочей температуры (ток нагрева 90 мА вместо 110 – 120 мА), незначительному снижению времени срабатывания (от 8 – 10 до 5 – 6 с) и увеличению времени восстановления. Спектры КРС образца

композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ подтверждают наличие WO_3 в тройной композиции в виде отдельной фазы [6, 19].

Предложена математическая модель детектирования сенсорами на основе композиции $\text{WO}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ диоксида азота для области рабочих температур менее $250\text{ }^\circ\text{C}$, в соответствии с которой наблюдается преобладание O^- как формы адсорбированного кислорода и предполагается реализация преимущественно диссоциативного механизма адсорбции NO_2 [23].

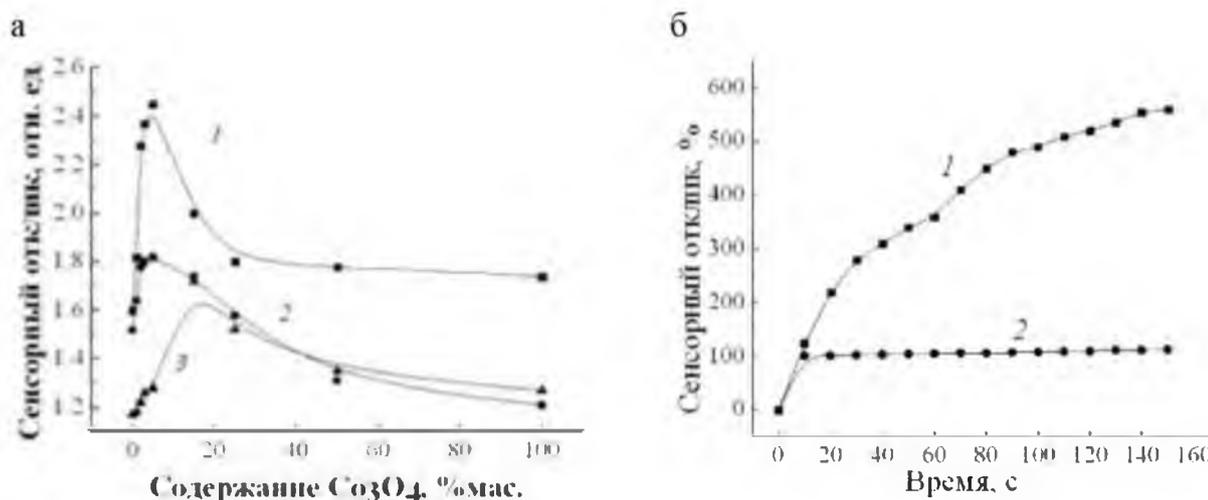
В **шестой главе** представлены результаты исследования структуры, морфологии и газочувствительных свойств образцов композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$. Установлено, что оксидная композиция обладает заметно более высокой газовой чувствительностью по сравнению с исходными оксидами, в частности, к 3000 ppm CO в воздухе и в азоте. Полученные материалы обладают хорошей адгезией к Al_2O_3 и пригодны для изготовления чувствительных сенсоров на различные газы с рабочей температурой менее $200\text{ }^\circ\text{C}$ [1, 7].

По данным СЭМ рост размера частиц WO_3 и Co_3O_4 в процессе термической обработки в смешанной композиции замедляется по сравнению с индивидуальными оксидами. Аналогичный вывод можно сделать по результатам спектров РФА в отношении размеров кристаллитов, соответствующих величине ОКР ($\sim 40\text{--}50\text{ нм}$, отжиг $450\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) [1, 7].

Методом ИК-спектроскопии обнаружен эффект замедления дегидратации и кристаллизации оксидов вольфрама и кобальта в совместной композиции по сравнению с индивидуальными оксидами. Повышенная концентрация поверхностных OH -групп может способствовать более высокой адсорбционной способности композиции по сравнению с исходными оксидами [7].

Образец WO_3 проявляет *n*-тип отклика к газовым смесям, содержащим CO , образец Co_3O_4 – *p*-тип отклика.

На рисунке 7а представлена зависимость отклика к газовым смесям, содержащим 3000 ppmCO , в зависимости от концентрации добавки Co_3O_4 . Все смешанные образцы, с содержанием от 1,0 до 25,0 % мас. Co_3O_4 показали *n*-тип отклика к указанной газовой смеси, образец, содержащий 50,0 % мас. Co_3O_4 , показал *p*-тип отклика. Чувствительность композиции к CO заметно возрастает уже при небольшом содержании добавки Co_3O_4 и максимальна при содержании добавки 5,0 % мас. Однако и образец композиции, содержащий 25,0 % мас. добавки Co_3O_4 , демонстрирует более высокий отклик к CO , чем WO_3 и Co_3O_4 . Рост газовой чувствительности композиции по сравнению с исходными оксидами может быть объяснен различием в морфологии частиц, размере кристаллитов и удельной поверхности WO_3 и композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$, а также вероятным формированием *p-n*-переходов, наличие которых предполагает расширение обеднённой зоны на границе зёрен [7, 13, 18].



а) 1 – 3000 ppm CO/ N_2 , 243 °С; 2 – 3000 ppm CO/воздух, 243 °С; 3 – 3000 ppm CO/ N_2 , 187 °С б) 1 – 2 ppm NO_2 в воздухе, 2 – 2,8 ppm CO в воздухе

Рисунок 7. а) отклик образцов композиции $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ к различным газовым смесям ($t = 10$ мин.) б) отклик маломощного газового сенсора с ЧЭ на основе композиции $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ (5 % мас. Co_3O_4) при токе нагрева 31 мА

С применением композиции оксида вольфрама и 5,0 % мас. добавки Co_3O_4 изготовлены маломощные чувствительные ($S \approx 600$ % для 2 ppm NO_2 в воздухе) двухэлектродные сенсоры диоксида азота, обладающие рабочей температурой < 200 °С, малым временем срабатывания и восстановления в непрерывном режиме нагрева постоянным током (рисунок 7б) [1, 7, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты исследования

1. Установлены закономерности процессов фазообразования в наногетерогенных композициях $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$. В интервале 200 - 800 °С формируется двухфазный материал, состоящий из моноклинной фазы WO_3 и кубической фазы In_2O_3 , а в интервале 800 – 850 °С происходит синтез соединения $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$. При термической обработке $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ в интервале 200 – 600 °С формируется двухфазный материал, состоящий из моноклинной фазы WO_3 и кубической фазы Co_3O_4 , а в интервале температур 600 – 650 °С происходит синтез соединения WCoO_4 . В процессе совместной термической обработки золь происходит существенное замедление роста кристаллитов по сравнению с индивидуальными оксидами. Показано, что смешанные композиции обладают более высокой удельной поверхностью по сравнению с индивидуальными оксидами [1, 5, 6, 8, 11 – 19, 23 – 26].

2. Получены закономерности возрастания чувствительности композиций $WO_3-In_2O_3$ и $WO_3-Co_3O_4$ к газам восстановительной (CO) и окислительной (NO_2) природы от состава и температуры. В системе $WO_3-In_2O_3$ наиболее высокая чувствительность к CO наблюдается при содержании добавки In_2O_3 25,0 % мас., к NO_2 – при содержании добавки 5,0 – 15,0 % мас. В системе $WO_3-Co_3O_4$ наиболее высокая чувствительность к CO имеет место при содержании добавки Co_3O_4 5,0 % – 15,0 % мас. Показано, что увеличение чувствительности и снижение рабочей температуры происходит за счёт структурного разупорядочения, снижения размеров кристаллитов, увеличения удельной поверхности, а в случае композиции $WO_3-Co_3O_4$ также за счёт наличия в материале поверхностных групп Co–OH и вероятного формирования p-n-переходов на границах WO_3/Co_3O_4 . Выявлено наличие различных по природе парамагнитных центров, формирующихся на границах зерен, в композиции $WO_3-In_2O_3$, наличие которых обеспечивает эффективное протекание процессов адсорбции молекул детектируемого газа на поверхности газочувствительного материала. Предложена математическая модель для объяснения особенностей чувствительности к NO_2 композиции $WO_3-In_2O_3$, указывающая на преобладание O^- как формы адсорбированного кислорода на поверхности чувствительного элемента и реализацию диссоциативного механизма адсорбции NO_2 (для области рабочих температур менее 250 °C) [1, 5, 6, 8, 12, 17, 18, 24].

3. Разработаны двухэлектродные сенсоры диоксида азота и горючих газов на основе композиций $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$, WO_3 с добавкой многостенных углеродных нанотрубок. Сенсоры горючих газов на основе WO_3 с добавкой многостенных углеродных нанотрубок обладают большим коэффициентом чувствительности ($S > 2,5$), небольшим энергопотреблением (25 мВт при токе нагрева 41 мА), а также повышенной селективностью. Сенсоры диоксида азота на основе $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$, WO_3 с добавкой многостенных углеродных нанотрубок имеют чувствительность, сопоставимую с лучшими мировыми образцами (коэффициент чувствительности $S = 6,0 \div 10,0$ и более), низкую рабочую температуру, малое энергопотребление (25 – 85 мВт), а также повышенную селективность к диоксиду азота и могут быть использованы для создания автономных сенсорных систем. Показано, что максимумы выходных сигналов данных сенсоров к NO_2 наблюдаются при температурах 160 – 190 °C, а к CO – выше 220 °C [1, 4, 6, 8, 9, 14, 27, 29].

4. Разработаны оптимальные составы композиций для детектирования диоксида азота на основе твердого раствора $(Ga, In)_2O_3$ в составе одноэлектродных керамических сенсоров. Установлено, что добавка WO_3

приводит к значительному увеличению чувствительности к NO_2 , при этом сенсоры обладают потребляемой мощностью менее 200 мВт [7, 15, 19, 28].

5. Разработаны методы формирования газочувствительных материалов на основе WO_3 с добавками благородных металлов (Ag, Pd) и многостенных углеродных нанотрубок. Материалы с добавкой Ag, Pd отличаются повышенной чувствительностью к NO_2 и горючим газам за счёт эффекта спилловера и электронного взаимодействия между оксидной матрицей и внедренными в неё нанокластерами металлов. WO_3 с добавкой углеродных нанотрубок обладает высокой газовой чувствительностью за счёт переноса заряда между молекулами газа и нанотрубками, специфической газовой адсорбции на поверхности нанотрубок и наличия проводящих каналов, сформированных ими в толще оксидной матрицы. Эти сенсоры показали значительно более высокий отклик к NO_2 и меньшую чувствительность к CO по сравнению с ранее изученными композициями $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{Pd}$ и $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ в одинаковых условиях изготовления и испытаний [2, 3, 4, 9, 16, 22, 23].

Рекомендации по практическому применению результатов исследования

Двухэлектродные сенсоры на основе $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, а также одноэлектродные сенсоры на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ рекомендованы для практического применения в качестве сенсоров диоксида азота.

Газочувствительный материал на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ может быть использован при изготовлении одноэлектродных сенсоров NO_2 . Лучшими характеристиками (сенсорный отклик, время срабатывания и восстановления, потребляемая мощность) обладают композиции с содержанием 4,0 % мас. Ga_2O_3 и 5,0 % мас. WO_3 . Отклик одноэлектродного сенсора к 10 ppm NO_2 составлял около 200 мВ при токе нагрева 70 – 90 мА. Получено решение о выдаче патента на изобретение Евразийской Патентной Организации.

В ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» произведены испытания сенсоров диоксида азота на основе композиции $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$. При токах нагрева 35 - 51 мА, что соответствует потребляемой мощности 15 – 30 мВт, сенсоры показали выходной сигнал к 2,0 ppm NO_2 до $S = 1,12$, к 4,0 ppm NO_2 до $S = 2,56$, к 11,0 ppm – до $S = 5,92$ при отсутствии чувствительности к C_3H_8 , CO и H_2 . Сенсоры были рекомендованы при использовании в импульсном режиме нагрева для использования в системах автономного детектирования и сигнализации.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых журналах

1. 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 // Весці НАНБ. Серыя хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 9–13.
2. Гайдук, Ю. С. Влияние добавок благородных металлов на газочувствительные свойства оксида вольфрама, полученного золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // Весці НАНБ. Серыя хім. навук. – 2015. – № 4. – С. 11–16.
3. Гайдук, Ю. С. Газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, Д. А. Стрижаков, О. Г. Реутская, И. А. Таратын // Весці НАНБ. Серыя хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 12–17.
4. Гайдук, Ю. С. Физико-химические свойства газочувствительной оксидной композиции $WO_3-In_2O_3$, полученной золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // Вестник БГУ. Серия 2. – 2016. – № 3. – С. 36–44.
5. Гайдук, Ю. С. Полупроводниковые газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и оксида индия / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, О. Г. Реутская, И. А. Таратын // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – № 4. – С. 232–242.
6. Гайдук, Ю. С. Полупроводниковые датчики диоксида азота на основе композиции $In_2O_3-Ga_2O_3-WO_3$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, В. А. Ломоносов // Весці НАНБ. Серыя хім. навук. – 2018. – № 2. – С. 146–153.
7. Гайдук, Ю. С. Структура и газочувствительные свойства композиции $WO_3-Co_3O_4$, полученной золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, А. А. Хорт // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 19, № 6. – С. 1–9.
8. Haiduk Yu. S. Study of $WO_3-In_2O_3$ nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors / Yu. S. Haiduk, A. A. Khort, N. M. Lapchuk, A. A. Savitsky // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 273, issue 5. – P. 25–31.

Статьи в научно-технических журналах и сборниках материалов конференций

9. Гайдук, Ю. С. Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок / Ю. С. Гайдук,

О. Г. Реутская, А. А. Савицкий, И. А. Таратын // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 127–138.

10. Гайдук, Ю. С. Газовые сенсоры на основе композиций WO_3 с Co_3O_4 и многостенными углеродными нанотрубками / Ю. С. Гайдук, О. Г. Реутская, И. А. Таратын, А. А. Савицкий, Д. А. Стрижаков // Материалы 8 Междунар. конф. «Приборостроение–2015», Минск, 25 – 27 ноября 2015 г. В 2 т. Т. 1 / Белорусский национальный технический университет; под ред. О. К. Гусев [и др.]. – Мн.: БНТУ, 2015. – С. 67–69.

11. Савицкий, А. А. Одноэлектродные газовые датчики для детектирования диоксида азота / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, Н. М. Гуляева, И. А. Таратын // «Менделеевские чтения – 2016»: материалы республиканской научно-практической конференции по химии и химическому образованию, 26 февраля 2016 г. / редкол. : Ступень Н. С. (под об. ред.) [и др.] Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2016 – С. 67–72.

12. Гайдук, Ю. С. Структура и газочувствительные свойства оксидной композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12 – 13 октября 2016 г. / редкол. : В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2016. – С. 43–47.

13. Гайдук, Ю. С. Газочувствительные материалы на основе композиций оксида вольфрама (WO_3) и оксидов кобальта (CoO , Co_3O_4) / Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // Материалы международной научно-технической конференции «Новые технологии и материалы, автоматизация производства», Брест, 2 – 3 ноября 2016 г. / БрГТУ. – Брест, 2016. – С. 153-156.

14. Гайдук, Ю. С. Ультразвуковой синтез оксида вольфрама (WO_3) и оксидов кобальта (Co_3O_4 , CoO , $CoOOH$) / Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // Материалы международной научно-технической конференции «Новые технологии и материалы, автоматизация производства», Брест, 2 – 3 ноября 2016 г. / БрГТУ. – Брест, 2016. – С. 164–166.

15. Гайдук, Ю. С. Датчики диоксида азота на основе композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук, О. Г. Реутская, А. А. Савицкий, И. А. Таратын // Материалы 9 Междунар. конф. «Приборостроение–2016», Минск, 23 – 25 ноября 2016 г. В 2 т. Т. 1 / Белорусский национальный технический университет; под ред. О. К. Гусев [и др.]. – Мн., 2016. – С. 294–296.

16. Гайдук, Ю. С. Одноэлектродные газовые датчики на основе композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук, Н. М. Гуляева, А. А. Савицкий, А. В. Соколов // Материалы 9 Междунар. конф. «Приборостроение–2016», Минск, 23 – 25 ноября 2016 г. Т. 1 / Белорусский национальный технический университет; под ред. О. К. Гусев [и др.]. – Мн., 2016. – С. 44–45.

17. Савицкий, А. А. Газочувствительные материалы на основе композиции $WO_3-In_2O_3$ / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов // Информационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении: материалы V международной научно-практической конференции, 7 – 8 февраля 2017 г. / редкол.: Маляревич А. М. (гл. ред.) [и др.] Минск: Бизнессофт, 2017. – С. 119–121.

18. Гайдук, Ю. С. Структура и газочувствительные свойства гетерогенной оксидной композиции $WO_3-Co_3O_4$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, В. А. Ломоносов // «Менделеевские чтения – 2017»: материалы республиканской научно-практической конференции по химии и химическому образованию, 24 февраля 2017 г. / редкол.: Ступень Н. С. (под об. ред.) [и др.] Брест, БрГУ им. А. С. Пушкина, 2017. – С. 33–38.

19. Савицкий, А. А. Одноэлектродные датчики диоксида азота на основе композиции оксидов индия, галлия и вольфрама / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, Н. М. Гуляева, О. Г. Реутская // «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии»: материалы международной научно-практической конференции, 27 – 28 февраля 2017 г. / редкол.: Сазонов И. С. (гл. ред.) [и др.] Могилёв: Беларус.-Рос. ун-т, 2017. – С. 356–358.

20. Савицкий, А. А. Влияние добавок благородных металлов (Ag, Pd) на газочувствительные свойства оксида вольфрама WO_3 и композиции $WO_3-Co_3O_4$ / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, О. Г. Реутская, В. А. Ломоносов // Материалы 10 Междунар. конф. «Приборостроение–2017», Минск, 2 – 3 ноября 2017 г. Т. 1 / Белорусский национальный технический университет; под ред. О. К. Гусев [и др.]. – Минск, 2017. – С. 277–278.

21. Гайдук, Ю. С. Структура и газочувствительные свойства оксидной композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // Естественные и математические науки: теория и практика: сб. ст. по матер. II – III междунар. науч.-практ. конф. № 1 - 2 (2). – Новосибирск: СибАК, 2018. – С. 48–53.

22. Гайдук, Ю. С. Маломощные сенсоры диоксида азота и горючих газов на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии»: материалы международной научно-практической конференции, 26 – 27 апреля 2018 г. [Электронный ресурс] редкол.: Сазонов И. С. (гл. ред.) [и др.] Могилёв: Беларус. – Рос. ун-т, 2018. – С. 117–118.

23. Гайдук, Ю. С. Газовая чувствительность и парамагнетизм оксидной композиции $WO_3-In_2O_3$, полученной золь-гель методом / Ю. С. Гайдук, Н. М. Лапчук, А. А. Савицкий, В. В. Паньков // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы

в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2018». Воронеж, 2018. – С. 245–246.

24. Гайдук, Ю. С. Исследование газочувствительных композиций $WO_3-In_2O_3$ и $In_2O_3-Ga_2O_3-WO_3$ методом электронного парамагнитного резонанса / Ю. С. Гайдук, Н. М. Лапчук, В. М. Ломоносов, А. А. Савицкий // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10 – 12 октября 2018 г. / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2018. – С. 34–38.

25. Гайдук, Ю. С. Структура и морфология газочувствительной композиции $WO_3-In_2O_3$ / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий, О. Г. Реутская, И. А. Таратын // Материалы 12 Междунар. конф. «Приборостроение-2019», Минск, 13 – 15 ноября 2019 г. / Белорусский национальный технический университет; под ред. О. К. Гусев [и др.]. – Мн., 2019. – С. 275–277.

Тезисы докладов на научных конференциях

26. Савицкий, А. А. Новые газочувствительные композиции на основе оксида вольфрама и маломощные полупроводниковые сенсор на их основе / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, В. В. Паньков // Аналитика РБ-2018. Сборник статей Шестой республиканской конференции по аналитической химии с международным участием / Минск, Беларусь, 16 – 19 мая 2018 года. – С. 175–176.

27. Savitsky, A. A. Gas-sensor properties of tungsten oxide composition with multi-walled carbon nanotubes / A. A. Savitsky, Yu. S. Haiduk, A. A. Khort, V. V. Zhilinsky, I. M. Zharski // 13th International Symposium on Systems with fast ionic transport 3 – 7 July 2018 Minsk, Belarus. Program and abstracts. – Minsk, 2018. – P. 126.

Заявки на изобретения

28. Сенсор диоксида азота: заявка на изобр. 201800452/26 ЕАПО; МПК С 04В 35/46; G21N27/00 (2006.01) / А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук; заявл. 6.07.2018; дата публ. 30.12.2019.

29. Способ получения газочувствительного материала для полупроводникового сенсора диоксида азота: заявка на изобр. а20190311 МПК С 04В 35/46; G21N27/00 (2006.01) / Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий; заявл. 01.11.2019.

РЕЗЮМЕ**Гайдук Юлиан Станиславович****СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА
ВОЛЬФРАМА И ПОЛУЧАЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СИСТЕМ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

Ключевые слова: *вольфрама оксид, индия оксид, кобальта оксид, газовый сенсор, углеродные нанотрубки, диоксид азота*

Целью диссертационной работы является разработка состава и условий получения газочувствительных оксидных материалов для изготовления на их основе чувствительных элементов энергоэффективных полупроводниковых газовых датчиков, в частности, сенсоров NO_2 и горючих газов (углеводородов).

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия (сканирующая и просвечивающая), определение удельной поверхности, спектроскопия комбинационного рассеяния, ЭПР-спектроскопия, измерение электрического сопротивления двухзондовым методом на воздухе и в газовых средах (NO_2 , CH_4 , C_3H_8 , H_2 в воздухе и азоте).

Золь-гель метод применён с целью синтеза индивидуального оксида вольфрама WO_3 и композиций $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ в высокодисперсном состоянии в виде гидрозолей. Из полученных золь-гелей были сформированы образцы в виде порошков, изготовлены чувствительные элементы двухэлектродных газовых сенсоров. Изучен фазовый состав и морфология частиц композиций $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ в широком интервале температур отжига (200 – 900 °С) и концентраций добавки (5 - 75 % мас.). Изучено влияние воздействия ультразвука (29 кГц) на состав, структуру и морфологию конечных продуктов синтеза.

Установлены зависимости чувствительности композиций $\text{WO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ к CO и NO_2 от состава, которые объясняются изменением величины удельной поверхности, а также наличием парамагнитных дефектов, концентрация которых растёт с увеличением содержания WO_3 . Изучено влияние добавок Ag , Pd и многостенных углеродных нанотрубок на газочувствительные свойства WO_3 .

Изучено влияние добавки WO_3 на характеристики одноэлектродных газовых сенсоров на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4 % мас. Ga_2O_3).

Изготовлены чувствительные двухэлектродные сенсоры NO_2 и горючих газов с энергопотреблением 23 – 86 мВт, и одноэлектродные керамические сенсоры NO_2 с энергопотреблением менее 200 мВт.

SUMMARY

Haiduk Yulyan Stanislavovich

STRUCTURE AND GAS SENSITIVE PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDE AND SYSTEMS BASED ON ITS, PREPARED BY SOL–GEL METHOD

Keywords: *Tungsten oxide, Indium oxide, Cobalt oxide, Gas sensor, Carbon nanotubes, Nitrogen dioxide*

The purpose of the thesis is to develop structure and preparation technique of gas-sensitive materials for the production of primary sensing elements of gas sensors, e.g., NO₂ sensors and combustible gas (hydrocarbons) sensors.

X-ray analysis, thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, electron microscopy (scanning and transmission), the determination of the specific surface area of low-temperature nitrogen adsorption method, Raman spectroscopy, ESR spectroscopy, measuring the electrical resistance of two-probe method in air and gas mixture (NO₂, CH₄, C₃H₈, H₂ in air and nitrogen) were used as basic research methods.

The sol-gel method was applied in order to synthesize the individual tungsten oxide WO₃ and compositions WO₃–In₂O₃, WO₃–Co₃O₄ in a highly dispersed state in the form of hydrosols. Samples obtained from sols were prepared as powders, sensing elements of two-electrode gas sensors were made. Phase composition and morphology of the particles for WO₃–In₂O₃, WO₃–Co₃O₄ systems in a wide range of annealing temperatures (200 – 900 °C) and additives concentrations (5 - 75 wt%) were investigated. The effect of ultrasound treatment (29 kHz) on the structure and morphology of the final products of synthesis was investigated.

In dependence of the composition the sensitivity of WO₃–In₂O₃ and WO₃–Co₃O₄ to CO and NO₂ was established. The difference of the sensitivity is explained by the change of the specific surface area depending on the concentration of the additive, as well as by the presence of paramagnetic defects whose concentration increases with an increase of WO₃ content.

The effect of the addition of precious metals (Ag, Pd) and multi-walled carbon nanotubes in the gas sensing properties of WO₃ was studied. The effect of additives WO₃ on the characteristics of sensitive elements of single-electrode gas sensors based on In₂O₃–Ga₂O₃ composition (4wt% Ga₂O₃) was investigated.

Sensitive elements of two-electrode sensors for NO₂ and fuel gases with the possibility of the gas separate definition and power consumption 23 – 86 mW, as well as one-electrode ceramic nitrogen dioxide sensors with power consumption of less than 200 mW were made by using some investigated compositions.

РЭЗІЮМЭ**Гайдук Юльян Станіслававіч****СТРУКТУРА І ГАЗАЧУЙНЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ АКСІДУ ВАЛЬФРАМУ
І АТРЫМАНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТАДАМ СІСТЭМ НА ЯГО АСНОВЕ**

Ключавыя словы: *вальфрамум аксід, індый аксід, кобальту аксід, газавы сэнсар, вугляродныя нанатрубкі, дыяксід азоту*

Мэтай дысертацыйнай працы з'яўляецца распрацоўка складу і варункаў атрымання газачуйных аксідных матэрыялаў для вырабу на іх аснове першасных элементаў энергаэфектыўных паўправадніковых газавых датчыкаў, у прыватнасці, датчыкаў дыяксід азоту і гаручых газаў (вуглевадародаў).

Метады даследавання – рэнтгенафазаы аналіз, тэрмагравіметрычны аналіз і дыферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя, ІЧ-спектраскапія, электронная мікрасканія (сканавальная і якая прасвечвае), вызначэнне ўдзельнай паверхні метадам нізкатэмпературнай адсорбцыі азоту, спектраскапія камбінацыйнага рассеяння, спектраскапія ЭПР, вымярэнне электрычнага супраціву двухзондовым метадам на паветры і ў газавых асяроддзях.

Золь-гель метады ужыты з мэтай сінтэзу індывідуальнага WO_3 і кампазіцый $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$ у высокадысперсным стане ў выглядзе гідразолей. З атрыманных золей былі атрыманы доследныя ўзоры ў выглядзе парашкоў, выраблены газачуйныя слаі двухэлектродных газавых сэнсараў. Вывучаны фазавы склад і марфалогія часціц кампазіцый $WO_3-In_2O_3$, $WO_3-Co_3O_4$ у шырокім інтэрвале тэмператур апрацоўкі (200 – 900 °C) і канцэнтрацый дабаўкі (5 – 75 % мас.). Вывучаны ўплыў уздзеяння ультрагуку (29 кГц) на склад, структуру і марфалогію канчатковых прадуктаў сінтэзу.

Вызначаны залежнасці адчувальнасці кампазіцый $WO_3-In_2O_3-WO_3$ і Co_3O_4 да CO і NO_2 ад складу, якія тлумачацца зменай велічыні ўдзельнай паверхні, а таксама наяўнасцю парамагнітных дэфектаў, канцэнтрацыя якіх расце з павелічэннем атрымання WO_3 .

Вывучана ўздзеянне дабавак Ag , Pd і шматценных вугляродных нанатрубак на газачуйныя ўласцівасці WO_3 . Вывучана ўздзеянне дабаўкі WO_3 на характарыстыкі аднаэлектродных газавых сэнсараў на аснове кампазіцыі $In_2O_3-Ga_2O_3$ (4 % мас. Ga_2O_3).

Выраблены адчувальныя двухэлектродныя датчыкі NO_2 і гаручых газаў, якія дазваляюць іх паасобнае вызначэнне, з энергаспажываннем 23 – 86 мВт, і аднаэлектродныя керамічныя датчыкі NO_2 з энергаспажываннем менш за 200 мВт.