

УДК 544.22+544.08

Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок

Гайдук Ю.С.¹, Реутская О.Г.², Савицкий А.А.¹, Таратын И.А.³

¹Белорусский государственный университет,
ул. Ленинградская, 14, 220008, г. Минск, Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
ул. Я. Коласа, 22, 220013, г. Минск, Беларусь

³Минский НИИ радиоматериалов,
ул. Кижеватова, 86, 220024, г. Минск, Беларусь

Поступила 11.03.2016

Принята к печати 20.04.2016

Методами просвечивающей электронной микроскопии, измерения электропроводности и удельной поверхности исследована газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками (WO_3 –МУНТ), представляющая интерес для создания селективных чувствительных датчиков горючих газов и диоксида азота. Изготовлены и испытаны датчики ($P \leq 85$ мВт), содержащие WO_3 –МУНТ в качестве чувствительного элемента. Наибольшая чувствительность к пропану (≤ 400 %) наблюдается при температуре подложки менее 200 °С, в то время как заметная чувствительность к NO_2 (≥ 300 %) наблюдается при более высоких температурах ($T \geq 240$ °С). Введение МУНТ не оказывает существенного влияния на чувствительность к водороду во всем исследованном температурном интервале, соответствующем токам нагрева 21 – 75 мА. Чувствительность к NO_2 при температуре 240 °С и выше (при токе нагрева 61 мА и выше) превышает 1000 %. Исследованная композиция оксида вольфрама с МУНТ пригодна для создания высокочувствительных полупроводниковых датчиков горючих газов и диоксида азота, в том числе для работы в составе приборов, предназначенных для экологического мониторинга воздуха. Датчики обладают высокими скоростями срабатывания и восстановления, а также низким энергопотреблением.

Ключевые слова: газовый сенсор, золь-гель метод, вольфрама триоксид, индия оксид, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

Адрес для переписки:

Гайдук Ю.С.
Белорусский государственный университет,
ул. Ленинградская, 14, 220008, г. Минск, Беларусь
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Address for correspondence:

Haiduk Yu.S.
Belorussian State University,
Leningradskaya str., 14, 220008, Minsk, Belarus
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Для цитирования:

Гайдук Ю.С., Реутская О.Г., Савицкий А.А., Таратын И.А.
Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок.
Приборы и методы измерений.
2016. – Т. 7, № 1. – С. 41–49.
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

For citation:

Haiduk Yu.S., Reutskaya O.G., Savitsky A.A., Taratyn I.A.
[Micropower gas sensor based on the composition tungsten oxide and multiwall carbon nanotubes].
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].
2016, vol. 7, no. 1, pp. 41–49 (in Russian).
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

Введение

Полупроводниковые газовые датчики широко применяются для анализа газовых смесей в составе газоанализаторов различного назначения (экологический мониторинг, контроль воздушной среды на промышленных предприятиях, определение состава выхлопных газов), а также в научных исследованиях [1]. Наиболее распространены чувствительные слои на основе оксидов In_2O_3 , WO_3 , ZnO , SnO_2 , которые применяются как в чистом виде, так и с различными добавками. В последнее время наблюдается повышенный интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ) как к электроно- и каталитически активному материалу для газовых датчиков. Высокая активность некоторых одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) обусловлена их особыми электронными свойствами и высокой удельной поверхностью. Нанотрубки способны повышать скорость каталитических реакций на поверхности оксида металла, изменять величину и характер электрической проводимости полупроводникового оксида. Согласно литературным данным, добавка МУНТ к полупроводниковому оксиду (обычно 1–3 % мас.) способна приводить как к увеличению, так и к снижению его удельного электрического сопротивления и газовой чувствительности. Чувствительные элементы газовых датчиков могут быть созданы на основе чистых микро- и нанотрубок, но чаще их применяют в составе композиций с полупроводниковыми оксидами [2–6].

В работе [7] проведено изучение морфологических и физико-химических свойств МУНТ, установлено существенное возрастание газовой чувствительности оксида вольфрама при введении в его состав по специальной процедуре небольшого количества нанотрубок. Целью настоящей работы являлось исследование морфологических свойств композиции WO_3 с УНТ, изучение чувствительности композиции к газоздушным смесям различной природы, изучение эксплуатационных свойств датчиков, изготовленных с применением данной композиции.

Методика эксперимента

Оксид вольфрама WO_3 получали из 1,23 М водного раствора вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ путем капельного вливания в

12 М раствор азотной кислоты при постоянном интенсивном перемешивании, выдерживали 6 ч в маточном растворе и отмывали от примесей электролитов многократным центрифугированием. Для получения композиционного материала на основе WO_3 , содержащего 2,1% мас. неочищенных МУНТ, взвесь МУНТ выдерживали при интенсивном перемешивании в растворе HNO_3 (90 °С), после чего капельно добавляли раствор вольфрамата натрия [7].

Газовые датчики были изготовлены по стандартной технологии следующим образом: на подложку из нанопористого (поры 10–70 нм) анодного оксида алюминия с двух сторон осаждалась методом магнетронного распыления платина. Затем производились процессы двусторонней фотолитографии, ионно-лучевого травления платины с целью формирования нагревателей и электродов, химического травления подложки для разделения на кристаллы заданного размера с одновременным формированием в них мембраны и сквозных участков, разварки в корпус платиновой проволоки диаметром 20–35 мкм, нанесения чувствительных слоев, приклеивания газопроницаемого колпака с сеткой из нержавеющей стали.

Газочувствительные слои толщиной 20–25 мкм формировали капельным методом, нанося коллоидный раствор из микродозатора на нагретую подложку, и вжигали на воздухе в течение 72 ч при токе 75 мА (≥ 400 °С). Чувствительность (сенсорный отклик) S , % определяли по формуле: $S = (R_a - R_g)/R_a \times 100\%$ при воздействии газоздушной смеси, содержащей водород, и по формуле: $S = (R_g - R_a)/R_a \times 100\%$ при воздействии газоздушных смесей, содержащих пропан или диоксид азота. В обеих формулах R_a и R_g – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии газоздушной смеси соответственно.

Температура газочувствительного слоя контролировалась ИК-пирометром «Luma Sense Technology» (минимальная измеряемая температура 200 °С, точность 2 °С до 400 °С, 0,3 % измеряемой величины + 1 °С выше 400 °С).

Удельную поверхность порошков WO_3 и WO_3 –МУНТ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Клячко-Гурвича [8].

Электрическое сопротивление образцов оксида вольфрама и композиции оксида вольфрама с МУНТ в интервале 100–400 °С измеряли в корундовой ячейке для измерения электропро-

водности двухзондовым методом, помещенной в трубчатую печь, подключенную к терморегулятору. Образцы в виде цилиндров (диаметр 8 мм, толщина 3,5 мм, масса 0,7–0,8 г) прессовались из предварительно отожженных на воздухе порошков (400 °С, 2 ч) с применением органического связующего (канифоль) на гидравлическом прессе (давление 150 кПа) и спекались на воздухе при 400 °С (5 ч). Для улучшения контакта на обе стороны образца наносилась серебряная паста. Электрическое сопротивление в режиме нагрева и охлаждения измеряли при помощи цифрового ампервольтметра В7–40, температура контролировалась при помощи хромель-алюмелевой термопары, закрепленной непосредственно вблизи образца.

По данным просвечивающей электронной микроскопии, установлено, что конечный продукт сгорания в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления смеси углеводородов представляет собой МУНТ с примесью аморфного углерода различных модификаций. МУНТ имеют диаметр 22–63 нм и длину до 10 мкм. Активное окисление неочищенных МУНТ на воздухе начинается выше 450 °С [7].

Измерение температурной зависимости электропроводности в интервале 100–400 °С показывает, что МУНТ обладают собственной электрической проводимостью, а добавка их к оксиду вольфрама в количестве 2,1% мас. приводит к увеличению электрической проводимости оксида вольфрама во всем температурном интервале (рисунок 1а). Однако выше 350 °С этот эффект выражен незначительно, и кривые температурной зависимости электропроводности практически совпадают. Указанный эффект может приводить к смещению области высокой газовой чувствительности оксида вольфрама (от 180 °С) к более низким температурам. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении к оксиду вольфрама сопоставимых по массе с 2,1% МУНТ добавок серебра и благородных металлов [9]. Анализ литературы свидетельствует, что для существенного повышения газадсорбционных свойств и электропроводности полупроводникового оксида металла обычно достаточно 0,1–2% мас. добавки очищенных УНТ, причем оптимальное количество добавки в данном интервале зависит от выбранного оксида металла [10]. На основании исследования температурной зависимости электрического сопротивления для изготовления

датчиков нами выбрано значение концентрации добавки, равное 2,1% мас. МУНТ, поскольку указанное количество добавки приводит к заметному увеличению электрической проводимости в интервале 120–250 °С, соответствующем рабочим температурам датчика, а добавка 1,1% мас. и менее оказывает незначительное влияние.

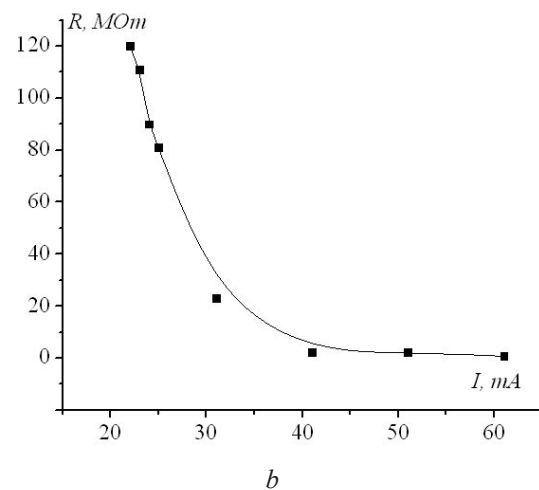
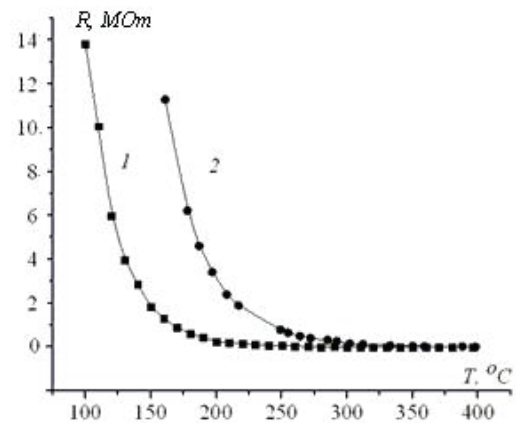


Рисунок 1 – а – электрическое сопротивление композиции оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками (1) в сравнении с чистым оксидом вольфрама (2) в интервале 100–400 °С; б – электрическое сопротивление газочувствительного слоя датчика в зависимости от тока нагрева на воздухе

Figure 1 – а – the electrical resistance of the tungsten oxide composition with multi-walled carbon nanotubes (1) in comparison with a pure tungsten oxide (2) in the range of 100–400 °С; б – electric resistance of the gas sensor layer as a function of the heating current in air

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2) полученный по методике [7] композиционный материал представляет собой конгломерат различных по форме и размеру частиц в несколько микрометров, в свою

очередь состоящих из спекшихся однородных по размеру частиц WO_3 размером преимущественно 0,2–2 мкм и более. Удельная поверхность WO_3 с добавлением 2,1% мас. МУНТ изменяется от 30,9 до 41,3 г/м². Данные значения сопоставимы с характеристиками известных чувствительных датчиков на основе SnO_2 , WO_3 и др.

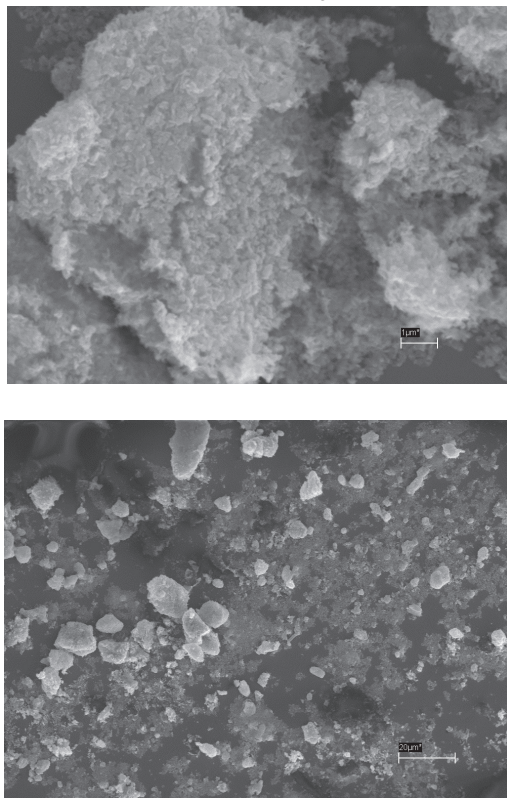


Рисунок 2 – Изображение порошка композиции оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками, отожженного 2 ч при 400 °С, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

Figure 2 – Image powder of composition of tungsten oxide with multiwall carbon nanotubes, annealed for 2 hours at 400 °C, obtained by transmission electron microscopy

Обсуждение результатов

Изготовленные датчики для определения диоксида азота и горючих газов представляют собой подложку из наноструктурированного пористого оксида алюминия, находящуюся в пластмассовом цилиндрическом корпусе диаметром 12,75 и высотой 6,9 мм, с выведенными наружу четырьмя металлическими электродами. На одной стороне подложки размещены две пары измерительных электродов, с зазором 25 мкм в каждой паре. На противоположной стороне подложки сформированы платиновые нагревательные элементы. Чув-

ствительные слои формируются поверх измерительных электродов.

Топология кристалла газового датчика представлена на рисунке 3. Подложка нанопористого анодного оксида алюминия (пористость ≈ 15 –35 %) имеет размер 1,25 × 1,25 мм и толщину 60 мкм. Площадка под каждым чувствительным элементом имеет размер 275 × 200 мкм. При изготовлении датчиков использовалась разработанная в Минском НИИ радиоматериалов технология микромеханической обработки нанопористого анодного оксида алюминия.

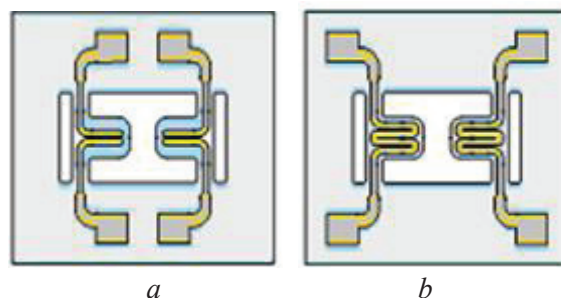


Рисунок 3 – Топология кристалла газового датчика: *a* – измерительные электроды; *b* – нагреватели

Figure 3 – Gas sensor chip topology: *a* – measuring electrodes; *b* – heaters

Зависимость электрического сопротивления датчиков от тока нагрева на воздухе представлена на рисунке 1*b*.

Кривые чувствительности датчиков к ряду газоздушных смесей представлены на рисунке 4. Из характера представленной зависимости следует, что добавка 2,1% мас. МУНТ приводит к заметному росту чувствительности к газоздушным смесям, содержащим как пропан, так и диоксид азота. Рост чувствительности зависит от тока нагрева (температуры подложки) и неодинаков для различных газов. Чувствительность к 3,6 ppm пропана выше при низких токах нагрева и монотонно снижается с увеличением рабочей температуры (рисунок 4*b*), в то время как чувствительность к 4 ppm диоксида азота при низких рабочих температурах невелика. Выше 61 мА начинается экстремальный рост чувствительности к 4 ppm NO_2 , превышающей 1000%. Данный интервал, вероятно, выходит за пределы рабочей температуры датчиков на использованных подложках (токи нагрева 31–51 мА), и полноценная его реализация требует использования подложек, позволяющих использовать более высокие токи нагрева. Столь высокая чувствительность к NO_2 материалов, содержащих УНТ, отмечалась ранее в работе [10].

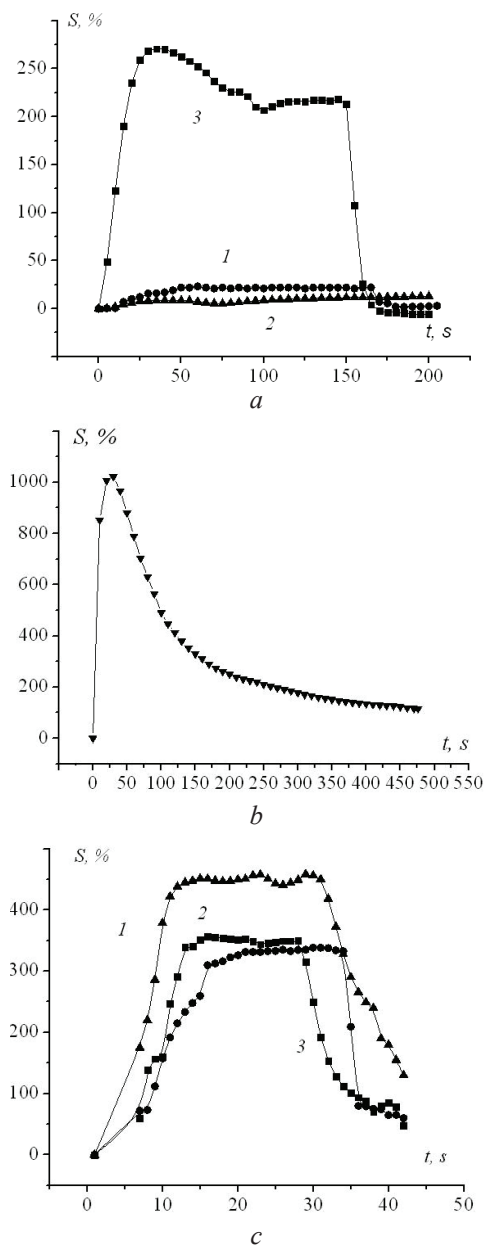


Рисунок 4 – Чувствительность (сенсорный отклик) датчика к газовоздушным смесям: *a*) 1 – WO_3 , 4 ppm NO_2 , ток нагрева 51 мА; 2 – WO_3 + 2,1% мас. МУНТ, 100 ppm H_2 , ток нагрева 41 мА; 3 – WO_3 + 2,1% мас. МУНТ, 4 ppm NO_2 , ток нагрева 41 мА; *b*) 1 – WO_3 + 2,1% мас. МУНТ, 4 ppm NO_2 , ток нагрева 61 мА; *c*) WO_3 + 2,1% мас. МУНТ, 3,6 ppm C_3H_8 : 1 – ток нагрева 41 мА; 2 – ток нагрева 51 мА; 3 – ток нагрева 61 мА

Figure 4 – The sensitivity (touch response) of the sensor to the gas mixture: *a*) 1 – WO_3 , 4 ppm NO_2 , heating current 51 mA; 2 – WO_3 + 2,1% by weight. MWCNTs, 100 ppm H_2 , heating current 41 mA; 3– WO_3 + 2,1% by weight. MWCNTs, 4 ppm NO_2 , heating current 41 mA; *b*) 1 – WO_3 + 2,1% by weight. MWCNTs, 4 ppm NO_2 , heating current 61 mA; *c*) WO_3 + 2,1% by weight. MWCNTs, 3,6 ppm S_3H_8 : 1 – heating current 41 mA; 2 – heating current 51 mA; 3 – heating current 61 mA

Известно также [10], что в большинстве случаев экстремально высокая чувствительность к NO_2 материалов, содержащих УНТ, сопровождается также возрастанием времени восстановления (τ_{90}), что наблюдается и в нашем случае. На рисунке 4*b* видно, что τ_{90} превышает 400 с.

Введение в оксид вольфрама добавки МУНТ не оказало сколько-нибудь заметного воздействия на чувствительность к водороду во всем исследованном температурном интервале (токи нагрева 21–75 мА). На рисунке 4*a* (кривая 2) представлена зависимость выходного сигнала датчика к газовоздушной смеси, содержащей 100 ppm H_2 . Величина сенсорного отклика не превышает 15%, что практически совпадает с данными для слоев на основе чистого оксида вольфрама. Датчики горючих газов (водород и углеводороды) применяются с целью контроля загазованности и обеспечения пожаровзрывобезопасности при использовании газов на производстве, при хранении и транспортировке. Широко применяемые в соответствующих приборах чувствительные слои на основе оксидов олова и индия обладают чувствительностью к водороду, которая часто превышает чувствительность к углеводородам. Поэтому низкая чувствительность к водороду позволяет повысить селективность датчиков, содержащих в составе чувствительного элемента МУНТ, к углеводородам. Полученный результат согласуется с известными данными о природе газочувствительности УНТ, в соответствии с которыми CO , H_2O и двухатомные газы, включая водород, не способны к химической адсорбции на поверхности УНТ [11]. Известно, однако, что активация УНТ платиной или палладием значительно повышает чувствительность содержащих УНТ материалов к водороду [12].

Наблюдаемое отношение чувствительности к диоксиду азота к чувствительности к пропану $K = S(\text{NO}_2) / S(\text{C}_3\text{H}_8) \gg 2$ также позволяет производить их раздельное определение в диапазоне низких и сверхнизких концентраций.

Исследованные датчики обладают удовлетворительными временами срабатывания, составляющими в оптимальных режимах до 10 с для пропана, до 15 с для диоксида азота (см. рисунок 4). Это более низкие значения, чем при использовании в данной конструкции датчика чистого оксида вольфрама (30 с и более). Время восстановления τ_{90} , за которое принято принимать время достижения 90 % исходного сопротивления чувствительного слоя, составляет при токе нагрева 51 мА в

случае диоксида азота 8–10 с, для пропана – 7 с, для водорода – более 200 с при использовании датчиков на основе модифицированного МУНТ оксида вольфрама. Датчик, содержащий чистый оксид вольфрама, имеет соответствующие значения, равные 10–12 с (рисунок 4а, кривая 1).

Указанные значения также соответствуют показателям, предъявляемым к современным полупроводниковым газовым датчикам. Кроме того, датчики характеризуются сравнительно низким энергопотреблением (до 85 мВт при токе нагрева 61 мА). Току нагрева 61 мА соответствует температура чувствительного элемента ≈ 240 °С. При 41 мА показания пирометра отсутствуют (температура менее 200 °С).

В области наиболее высокой чувствительности к диоксиду азота, которая начинается от 61 мА ($S = 1000$ % и выше) время срабатывания датчика (достижения максимального сигнала) составляет 15 с, а время восстановления τ_{90} существенно возрастает (более 400 с при токе нагрева 61 мА, см. рисунок 4б).

Таким образом (рисунок 4), добавка 2,1% МУНТ к оксиду вольфрама позволяет получить материал с высокой чувствительностью ($S < 250$ %) как к пропану, так и диоксиду азота.

В литературе обсуждается несколько вероятных причин увеличения газовой чувствительности полупроводникового оксида при введении добавки УНТ: образование *p-n*-перехода между оксидным *n*-полупроводником и *p*-УНТ, ориентированный рост нанокристаллов оксида вдоль УНТ в процессе отжига (приводящий к увеличению количества носителей заряда вблизи границы раздела оксид–МУНТ), увеличение удельной поверхности композита по сравнению с чистым оксидом из-за формирования выступов УНТ. Все перечисленные факторы могут в разной степени проявляться и в нашем случае. Существенное повышение чувствительности к диоксиду азота и к пропану при отсутствии повышения чувствительности к водороду свидетельствует о преимущественной реализации механизма переноса заряда между молекулами газа и МУНТ: рост сопротивления вызван тем, что данные газы выступают в качестве донора электронов к УНТ, приводя к снижению концентрации проводящих отверстий на УНТ. В то же время сравнительно небольшое снижение сопротивления при воздействии газовой смеси, содержащей водород, следует связывать с физической адсорбцией молекул H_2

на стенках УНТ. Адсорбированные молекулы выступают при этом дополнительными центрами рассеяния, увеличивая продолжительность жизни (подвижность) носителей заряда, электронов и дырок [13]. Кроме этого, мы предположили [7], что наблюдаемые эффекты, связанные с изменением характера газовой чувствительности, могут быть объяснены также образованием токопроводящих каналов, сформированных МУНТ в толще оксидной матрицы. Наличие таких каналов способно увеличить диффузию молекул газа на поверхности WO_3 , увеличить число носителей заряда на межфазной поверхности и тем самым способствовать ускорению течения газочувствительных реакций.

Заключение

Получена и исследована газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками. За счет добавки 2,1 % мас. углеродных нанотрубок, обладающих высокими электропроводностью и каталитической активностью, происходит существенное увеличение газовой чувствительности оксида вольфрама.

Исследованная композиция пригодна для создания высокочувствительных полупроводниковых датчиков горючих газов и диоксида азота, позволяющих их отдельное определение. Высокая чувствительность (от 250% и выше) позволяет использовать изготовленные датчики в составе приборов для экологического мониторинга воздуха, поскольку порог чувствительности изготовленных датчиков к NO_2 и горючим газам лежит значительно ниже соответствующих предельно допустимых концентраций (максимально разовая предельно допустимая концентрация составляет 0,1 ppm, среднесуточная – 0,02 ppm). Датчики обладают высокими скоростями срабатывания (8–10 с для пропана и диоксида азота при токе нагрева 41 мА) и низким энергопотреблением (25 мВт при токе нагрева 41 мА, 85 мВт при токе нагрева 61 мА).

Дальнейшее улучшение свойств газочувствительной композиции уместно связывать прежде всего с использованием методик функционализации поверхности многостенных углеродных нанотрубок до или в процессе формирования гетерокомпозиции путем обработки кислотами или кислородом, диспергированием многостенных углеродных нанотрубок в процессе синтеза воль-

фрамовой кислоты воздействием ультразвука, подбором оптимальной концентрации многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от целевого газа (паров органических соединений).

Список использованных источников

1. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И.А. Мясников [и др.] ; под общ. ред. Л.Ю. Куприянова. – М. : Наука, 1991. – 327 с.
2. Trojanowicz, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review / M. Trojanowicz // TrAc Trends Anal. Chem. – 2006. – Vol. 25. – P. 480–489.
3. Roy, R.K. Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibres for methane detection / R.K. Roy, M.P. Chowdhury, A.K. Pal // Vacuum. – 2005. – Vol. 77. – P. 223–229.
4. Peng, S. K. Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor / S. Peng [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 387 – P. 271–276.
5. Wei, B.Y. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature / B.Y. Wei [et al.] // Sens. Actuators B. – 2004. – Vol. 101. – P. 81–89.
6. Wu, R.J. Promotive effect of CNT on Co₃O₄-SnO₂ in a semiconductor-type CO sensor working at room temperature / R.-J. Wu [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 2008. – Vol. 131. – P. 306–312.
7. Гайдук, Ю.С. Газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками / Ю.С. Гайдук [и др.] // Известия НАНБ. Серия хим. наук. – 2016. – № 1. – С. 12–17.
8. Клячко-Гурвич, А.Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха / А.Л. Клячко-Гурвич // Изв. АН СССР. Серия хим. наук. – 1961. – № 10. – С. 1884–1886.
9. Гайдук, Ю.С. Влияние добавок благородных металлов на газочувствительные свойства оксида вольфрама, полученного золь-гель методом / Ю.С. Гайдук, А.А. Савицкий // Известия НАНБ. Серия хим. наук. – 2015. – № 4. – С. 11–16.
10. Espinoza, E.N. Hybrid metal oxide and multi-wall carbon nanotube films for low temperature gas sensing / E.N. Espinoza [et al.] // Sens. Actuators B: Chem. – 2007. – Vol. 127. – P. 137–142.
11. Peng, S. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors / S. Peng, K. Cho // Nano Letters. – 2003. – Vol. 3. – No. 4. – P. 513–517.
12. Kong, J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors / J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai // Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13. – No. 18. – P. 1384–1386.
13. Sumanasekera, G.U. Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes / G.U. Sumanasekera [et al.] // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 85. – No. 5. – P. 1096–1099.

Micropower gas sensor based on the composition tungsten oxide and multiwall carbon nanotubes

Haiduk Yu.S.¹, Reutskaya O.G.², Savitsky A.A.¹, Taratyn I.A.³

¹Belorussian State University,
Leningradskaya St., 14, 220008, Minsk, Belarus

²Belorussian National Technical University,
Yakub Kolas St., 22, 220013, Minsk, Belarus

³Minsk Research Institute of Radiomaterials,
Kizhevatov St., 86, 220024, Minsk, Belarus

Received 11.03.2016

Accepted for publication 20.04.2016

Abstract. Gas-sensitive composition of tungsten oxide, prepared by sol gel method, with multiwall carbon nanotubes was investigated by transmission electron microscopy (TEM), measuring the electrical conductivity and surface area. Micro-power sensors ($P \leq 85$ mW), containing WO_3 -MWCNT as a sensing element were manufactured and tested. The greatest sensitivity to propane (≤ 400 %) was observed at substrate temperature below 200 °C, while appreciable sensitivity to NO_2 (≥ 300 %) was observed at higher temperatures ($T \approx 240$ °C or higher). Adding MWCNTs has no significant effect on sensitivity to hydrogen around the temperature range studied (current heating 21–75 mA). Gas sensor's sensitivity to NO_2 in a certain operating temperature range are more than 1000 %. The investigated gas-sensitive composition of tungsten oxide with MWCNTs is suitable for creating highly sensitive semiconductor sensors for combustible gases and nitrogen dioxide (including equipments for environmental air monitoring). The sensors have a high-speed response and recovery, and low power consumption.

Keywords: gas sensor, sol-gel method, tungsten trioxide, indium oxide, carbon nanotubes.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

Адрес для переписки:

Гайдук Ю.С.
Белорусский государственный университет,
ул. Ленинградская, 14, 220008, г. Минск, Беларусь
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Address for correspondence:

Haiduk Yu.S.
Belorussian State University,
Leningradskaya str., 14, 220008, Minsk, Belarus
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Для цитирования:

Гайдук Ю.С., Реутская О.Г., Савицкий А.А., Таратын И.А.
Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок.
Приборы и методы измерений.
2016. – Т. 7, № 1. – С. 41–49.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

For citation:

Haiduk Yu.S., Reutskaya O.G., Savitsky A.A., Taratyn I.A.
[Micropower gas sensor based on the composition tungsten oxide and multiwall carbon nanotubes].
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].
2016, vol. 7, no. 1, pp. 41–49 (in Russian).

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-41-49

References

1. Myasnikov I.A. et al., ed. Kupriyanov L.Y. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor sensors in the physical and chemical research]. Moscow, Nauka Publ., 1991, 327 p. (in Russian).
2. Trojanowicz M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *TrAc Trends Anal. Chem*, 2006, vol. 25, pp. 480–489.
3. Roy R.K., Chowdhury M.P., Pal A.K. Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibres for methane detection. *Vacuum*, 2005, vol. 77, pp. 223–229.
4. Peng S.K., Cho K., Qi P., Dai H. Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, vol. 387, pp. 271–276.
5. Wei Bee-Yu, Hsu Ming-Chih, Su Pi-Guey, Lin Hong-Ming, Wu Ren-Jang, Lai Hong-Jen. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sens. Actuators B*, 2004, vol. 101, pp. 81–89.
6. Wu Ren-Jang, Wu Jih-Gan, Yu Ming-Ru, Tsai Tung-Kang, Yeh Chuin-Tih Promotive effect of CNT on Co₃O₄-SnO₂ in a semiconductor-type CO sensor working at room temperature. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 131, pp. 306–312.
7. Haiduk Yu.S., Savitsky A.A., Strizhakov D.A., Reutskaya O.G., Taratyn I.A. [Gas-sensitive material based on composition of tungsten oxide with multiwall carbon nanotubes]. *Izvestiya NANB. Seriya khimicheskaya*, 2016, no. 1, pp. 12–17 (in Russian).
8. Klyachko-Gurvic A.L. [Simplified method for determining the surface for air adsorption]. *Izvestiya ANSSSR. Seriya khimicheskaya*, 1961, no. 10, pp. 1884–1886 (in Russian).
9. Haiduk Yu. S., Savitsky A.A. [Influence of precious metals on gas sensing properties of tungsten oxide, prepared by the sol-gel method]. *Izvestiya NANB. Seriya khimicheskaya*, 2015, no. 4, pp. 11–16 (in Russian).
10. Espinosa E.H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J.-J., Correig X., Llobet E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 127, pp. 137–142.
11. Peng S., Cho K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*, 2003, vol. 3, no. 4, pp. 513–517.
12. Kong J., Chapline M.G., Dai H. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Advanced Materials*, 2001, vol. 13, no. 18, pp. 1384–1386.
13. Sumanasekera G.U., Adu C.K.W., Fang S., Eklund P.C. Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, no. 5, pp. 1096–1099.