

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2016  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 544.22+544.08

Ю. С. ГАЙДУК<sup>1</sup>, А. А. САВИЦКИЙ<sup>1</sup>, Д. А. СТРИЖАКОВ<sup>2</sup>, О. Г. РЕУТСКАЯ<sup>3</sup>, И. А. ТАРАТЫН<sup>3</sup>**ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА  
С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: j\_hajduk@bk.ru, aasavitsky@yandex.ru<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: dima-strij@tut.by<sup>3</sup>Минский НИИ радиоматериалов, Минск, Беларусь, e-mail: oreutskaya@tut.by, mems.irma@gmail.com

Получена газочувствительная композиция оксида вольфрама с многостенными углеродными нанотрубками (WO<sub>3</sub> – МУНТ), представляющая интерес для создания селективных чувствительных датчиков горючих газов. Изготовлены и испытаны микроощные сенсоры ( $P \leq 85$  мВт), содержащие WO<sub>3</sub> – МУНТ в качестве чувствительного элемента. Наибольшая чувствительность к пропану ( $\leq 500$  %) наблюдается при температуре подложки менее 200 °С, в то время как заметная чувствительность к NO<sub>2</sub> ( $\leq 300$  %) наблюдается при более высоких температурах ( $T \approx 240$  °С и выше).

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

Y. S. HAIDUK<sup>1</sup>, A. A. SAVITSKY<sup>1</sup>, D. A. STRIZHAKOV<sup>2</sup>, O. G. REUTSKAYA<sup>3</sup>, I. A. TARATYN<sup>3</sup>**GAS-SENSITIVE COMPOSITION OF TUNGSTEN OXIDE WITH MULTIWALL CARBON NANOTUBES**<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: j\_hajduk@bk.ru, aasavitsky@yandex.ru<sup>2</sup>Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: dima-strij@tut.by<sup>3</sup>Minsk Research Institute of radiomaterials, Minsk, Belarus, e-mail: oreutskaya@tut.by, mems.irma@gmail.com

Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), exhibiting high gas adsorption activity, have been prepared in the high voltage discharge plasma under atmospheric pressure from a mixture of hydrocarbons (methane, propane) and air. The structural characteristics of nanotubes have been studied by TEM. Composition WO<sub>3</sub> – MWNTs, prepared by sol-gel method, is of interest to create selective sensitive detectors of combustible gases. The greatest sensitivity to propane ( $\leq 500$  %) has been observed at the substrate temperature below 200 °C, whereas high sensitivity to NO<sub>2</sub> ( $\leq 300$  %) has been observed at higher temperatures ( $T \approx 240$  °C and more).

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

**Введение.** Хорошо известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) проявляют себя как проводники или полупроводники в зависимости от хиральности (симметрии свернутой графитовой плоскости), а также от наличия различных примесей. В настоящее время на основе УНТ созданы светоизлучающие трубки в телевизорах и дисплеях, полевые нанотранзисторы, катоды ионных источников, оптико-механические системы, газовые сенсоры и др. устройства. При этом чувствительные элементы газовых сенсоров могут изготавливаться как на основе чистых УНТ, так и в составе композиций с другими химическими соединениями, прежде всего с полупроводниковыми оксидами.

Полупроводниковые металлооксидные сенсоры резистивного типа используются для анализа газовых смесей в составе приборов для экологического мониторинга атмосферного воздуха, для определения состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и т. д. В качестве чувствительных слоев таких датчиков используют преимущественно оксиды In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> как чистые, так и с различными добавками [1]. В последнее время в качестве такой добавки активно применяются одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) углеродные нанотрубки, что связано с их особыми электронными свойствами и высокой удельной поверхностью. Такие

свойства добавки способны повышать скорость каталитических реакций, протекающих на поверхности оксида металла, а также изменять величину и характер электрической проводимости полупроводникового оксида. Например, введение УНТ в полупроводниковый газочувствительный слой  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  позволяет детектировать CO уже при комнатной температуре [2]. Наиболее активно исследовались гибридные сенсоры УНТ– $\text{SnO}_2$  [3, 4]. Имеются также публикации, посвященные исследованию газочувствительных свойств двух- и трехкомпонентных композиций на основе оксида вольфрама, содержащих в качестве модифицирующей добавки углеродные микро- [5] и нанотрубки [6, 7]. В частности, изученное в работе [5] влияние добавки углеродных нанотрубок к  $\text{WO}_3$  заключалось в снижении запрещенной зоны с 2,45 до 2,12 эВ и увеличении удельной поверхности из-за образования мезо- и макропор (наноструктуры 40 нм, 21,3 м<sup>2</sup>/г). При низкой рабочей температуре 90 °С предел обнаружения толуола составил 50 ppb ( $S = 2$ ), т. е. наблюдалось снижение рабочей температуры. Наибольший отклик для 500 ppb – в области 70–240 °С.

В работе [6] исследовали влияние добавки Au и ОУНТ на газоадсорбционные свойства композиции  $\text{CoOON-WO}_3$  (2:1). Введение 0,1; 1,0 и 10 мас.% ОУНТ приводило к увеличению отклика к 1000 ppm CO в воздухе, причем наибольшим откликом обладал датчик, содержащий в составе газочувствительного слоя 1 мас.% ОУНТ. В этом случае отклик возрастал от 164 до 344 мВ. При содержании ОУНТ 10 мас.% отклик и время восстановления снижались. Содержание 0,1 и 0,5 % Au в составе композиции  $\text{CoOON-WO}_3$  также увеличивает отклик датчика к газовой смеси, содержащей 1000 ppm CO, причем в большей степени в случае 0,1 мас.% добавки (от 164 до 445 мВ). Совместное же воздействие 0,1 мас.% Au и 1 мас.% ОУНТ приводит к увеличению сигнала от 164 до 584 мВ. Такой эффект авторы [6] объясняли тем, что ОУНТ выступают в качестве электропроводящих каналов в оксидной матрице, облегчая течение соответствующих газочувствительных реакций.

Ранее нами были исследованы физико-химические свойства композиции  $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ , установлено существенное возрастание чувствительности оксида вольфрама к CO и  $\text{NO}_2$  в данной двойной композиции [8]. Настоящая работа посвящена изучению влияния добавки МУНТ на газочувствительные свойства полученного аналогичным образом (золь-гель методом) оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ .

**Методика эксперимента.** МУНТ получали в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления при постоянном напряжении 8,0 кВ и силе тока 100 мА. В качестве исходного сырья для получения углеродных наноматериалов использовали смесь углеводородов (метан, пропан) с воздухом.

Размеры и морфологию МУНТ определяли при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 100 CX (Япония). Образцы МУНТ из спиртовой суспензии наносили на медные сеточки, покрытые поливинилформальдегидной пленкой.

Термогравиметрические исследования МУНТ проводились на дериватографе Netzsh STA 449C «Jupiter» в области температур 20–650 °С в стационарной воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5°/мин. Масса образца составляла 2,92 мг.

$\text{WO}_3$  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 12М раствор азотной кислоты при постоянном интенсивном перемешивании, выдерживали 6 ч в маточном растворе и отмывали от примесей электролитов многократным центрифугированием [8]. Для получения композиционного материала на основе  $\text{WO}_3$ , содержащего 2,1 мас.% неочищенных МУНТ, взвесь МУНТ выдерживали при интенсивном перемешивании в растворе  $\text{HNO}_3$  (90 °С), после чего капельно добавляли раствор вольфрамата натрия.

Для оценки газочувствительных свойств капельным методом на микропластины анодированного алюминия (1,3 × 1,3 мм) с платиновыми электродами наносился слой золя  $\text{WO}_3$  или композиции  $\text{WO}_3$  и 2,1 % мас. МУНТ (в пересчете на 100 % МУНТ), который затем подвергался отжигу при температуре 400 °С течение 76 ч. Чувствительность (сенсорный отклик)  $S$  (%) определяли по формуле:  $S = R_a/R_{og} \times 100$  %, где  $R_a$  и  $R_{og}$  – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии  $\text{NO}_2$  как газа-окислителя, и по формуле:  $S = R_{rg}/R_a \times 100$  %, где  $R_a$  и  $R_{rg}$  – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии  $\text{C}_3\text{H}_8$  как газа-восстановителя соответственно.

Температура газочувствительного слоя и удельная поверхность порошков  $WO_3$  и  $WO_3$ –МУНТ определялись по методикам, использованным в предыдущих работах [8, 9].

**Результаты и их обсуждение.** По данным анализа ПЭМ-изображений полученных нанотрубок можно сделать вывод, что образующийся в данном процессе конечный продукт (уголь) состоит преимущественно из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) диаметром от 22,0 до 63,0 нм (средний диаметр 39,0 нм) и длиной до 10 мкм (рис. 1).

Методом ТГ–ДТА установлено, что неочищенные МУНТ начинают активно окисляться выше 450 °С, причем наибольшая скорость процесса отмечена пиком при 604 °С. Остаточная масса МУНТ при 649,0 °С составила 21,96 % (рис. 2). Достаточно широкий пик (интервал окисления) может свидетельствовать об образовании в качестве примеси аморфного углерода различных модификаций, обладающих разной термостойкостью. Полученные результаты согласуются с известными данными о термической стабильности МУНТ [10].

Условием эффективного функционирования УНТ в составе полупроводниковой оксидной композиции (проявление электронной и каталитической активности) является обеспечение тесного физико-химического взаимодействия между УНТ и оксидной матрицей. Такое взаимодействие наблюдается при образовании тонкой оболочки оксида вокруг УНТ и (или) проникновении оксидного материала на этапе синтеза композиции внутрь каналов УНТ. С этой целью применяют синтез наноразмерных частиц оксида в среде раствора азотной кислоты, обладающего наиболее низким поверхностным натяжением, оптимальной температуры и концентрации [11]. В случае закрытых УНТ рекомендуется производить предварительную очистку и вскрытие нанотрубок, что достигается различными методами, в том числе продолжительной обработкой в азотной и других кислотах [11, 12]. Достижение тесной интеграции УНТ в структуру оксида, приводящее к существенному изменению электронных и газочувствительных свойств, в свою очередь определяется выбранными методами и условиями проведения синтеза композиции.

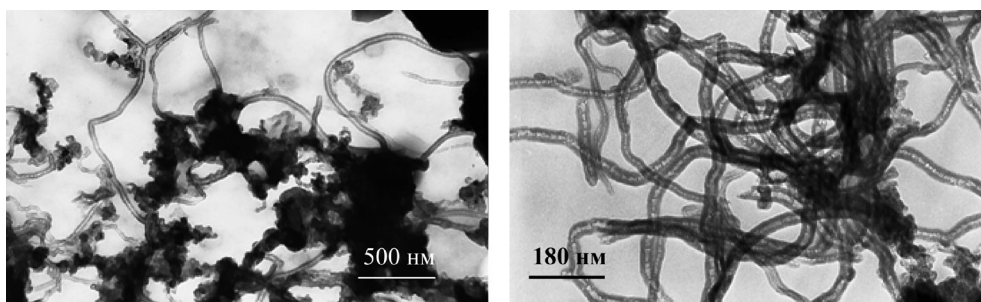


Рис. 1. ПЭМ-изображения МУНТ, полученных в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления

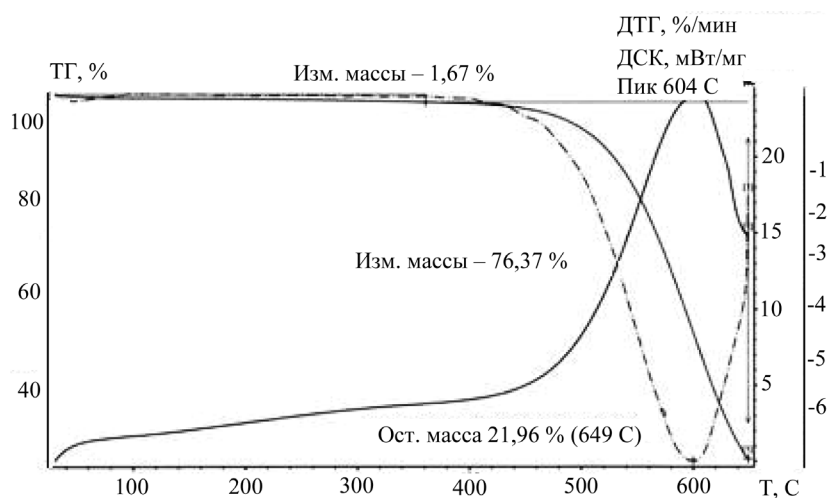


Рис. 2. Кривые ТГ–ДТА МУНТ

По данным СЭМ (рис. 3) и ПЭМ, в нашем случае имеет место формирование гетерогенного материала, представляющего собой конгломерат однородных по размеру частиц  $WO_3$  ( $\approx 100$  нм) пластинчатой (чешуйчатой) формы (отжиг  $400^\circ C$ , 2 ч) размером преимущественно  $0,2\text{--}2$  мкм и выше.

Полученная композиция была использована в качестве газочувствительного слоя микроощных газовых сенсоров (производство ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»). Выбор содержания  $2,1$  мас.% МУНТ обусловлен конструктивными особенностями микроощных датчиков (оптимальным для данного типа подложек электрическим сопротивлением чувствительного слоя, в нашем случае  $R = 1,6 \div 1,9 \times 10^6$  Ом при рабочих токах нагрева).

На рис. 4 представлены зависимости, характеризующие чувствительность к различным газоздушным смесям чистого оксида вольфрама. Введение  $2,1$  мас.% МУНТ в состав полупроводникового газочувствительного слоя привело к существенному увеличению газовой чувствительности  $WO_3$  к низким концентрациям различных целевых газов, включая пропан (газ-восстановитель) и диоксид азота (газ-окислитель). Однако это увеличение неодинаково для различных газов и различается в зависимости от температуры нагрева подложки (см. рис. 4). Данный факт позволяет увеличивать селективность по отношению к тому или иному газу, изменяя режим работы датчика. Микросенсоры с указанными выше параметрами могут эксплуатироваться при токе нагрева до  $61$  мА, что соответствует температуре подложки примерно  $240^\circ C$ . В нашем случае наблюдалось увеличение чувствительности к пропану при температурах менее  $200^\circ C$  ( $41$  мА), от  $122$  ( $WO_3$ ) до  $500\%$  ( $WO_3 + 2,1\%$  МУНТ), а к диоксиду азота – от  $127$  до  $300\%$  при температурах выше  $240^\circ C$  (ток нагрева  $61$  мА).

Вероятно, изменение количества добавки МУНТ в композиции способно оказывать влияние не только на чувствительность композиции, но и на селективность по отношению к тому или иному компоненту [3]. В литературе предложено несколько вариантов объяснения такого влияния УНТ на свойства оксидной матрицы. В частности, рассматривались эффект формирования *p-n*-перехода между оксидным *n*-полупроводником и *p*-ОУНТ [3], явление ориентированного роста нанокристаллов оксида металла вдоль УНТ при термообработке с последующим увеличением числа носителей заряда вблизи границы раздела  $WO_3$ –МУНТ, облегчающего проведение газочувствительных реакций [13], увеличение удельной поверхности композита из-за образования

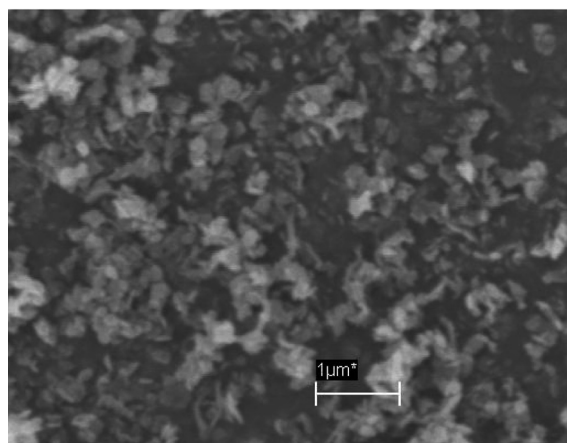


Рис. 3. СЭМ-изображение композиционного материала  $WO_3 + 1,5\%$  МУНТ

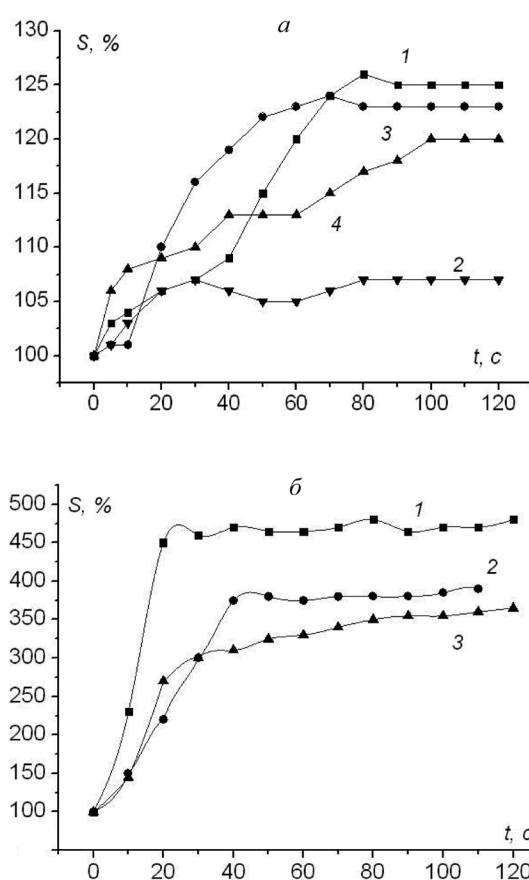


Рис. 4. Чувствительность  $S$  (%) к газоздушным смесям в составе микроощного газового датчика: а)  $WO_3$ : 1 –  $3,6$  ppm  $C_3H_8$  в воздухе,  $I = 61$  мА; 2 –  $2,8$  ppm CO в воздухе,  $I = 41$  мА; 3 –  $4$  ppm  $NO_2$  в воздухе,  $55$  мА; 4 –  $2$  ppm  $NO_2$  в воздухе,  $41$  мА; б)  $WO_3 + 1,5$  мас.% МУНТ: 1 –  $3,6$  ppm  $C_3H_8$ ,  $I = 41$  мА, 2 –  $3,6$  ppm  $C_3H_8$ ,  $I = 51$  мА, 3 –  $3,6$  ppm  $C_3H_8$ ,  $I = 61$  мА

выступов УНТ [14]. Возможность формирования *p-n*-переходов предположена и для систем, содержащих  $WO_3$  и МУНТ [5].

Помимо вероятного формирования *p-n*-перехода на границе  $WO_3$ -МУНТ, в нашем случае мы полагаем, что наблюдаемый эффект в значительной мере объясняется появлением проводящих каналов, образованных МУНТ, встроенных в  $WO_3$ . Формирование каналов в поверхности  $WO_3$  может увеличить диффузию молекул газа на поверхности оксидов металлов, а также увеличивать число носителей заряда на границе МУНТ- $WO_3$ . Такое увеличение числа носителей заряда может существенно ускорить течение окислительно-восстановительных газочувствительных реакций [1].

Поскольку эффект воздействия МУНТ на газовую чувствительность (увеличение адсорбционной активности) проявляется преимущественно на поверхности раздела, газочувствительный отклик заметно не зависит от толщины слоя, если эта толщина достаточно велика. Увеличение удельной поверхности и снижение размера зерна за счет введения в оксидную матрицу МУНТ также могут способствовать наблюдаемому увеличению отклика, но вклад этих эффектов не может считаться определяющим, поскольку удельная поверхность в условиях получения материала (отжиг 400 °С, 2 ч) незначительно возрастает с добавкой МУНТ – от 30,9 до 41,3 г/м<sup>2</sup>. При этом значение удельной поверхности  $WO_3$  (отжиг 200 °С, 2 ч) составляет 51 – 52 г/м<sup>2</sup>,  $WO_3$  (отжиг 600 °С, 2 ч) – 2,9 – 3,5 г/м<sup>2</sup>, а газовая чувствительность при переходе от слоя, отожженного при 400 °С, к слою, отожженному при 600 °С, снижается сравнительно с эффектом введения МУНТ незначительно.

Изготовленные на основе композиции  $WO_3$  – МУНТ (2,1 мас.%) микросенсоры характеризуются также низким энергопотреблением (до 85 мВт при токе нагрева 61 мА). Наблюдается также заметное возрастание быстродействия (8 с и менее) датчика в случае наличия добавки МУНТ.

Исследованные МУНТ могут применяться как в качестве самостоятельной электроноактивной добавки к  $WO_3$  и другим полупроводниковым оксидам, так и в сочетании с добавкой благородных и переходных металлов. В частности, добавка МУНТ может быть использована для оптимизации электрофизических и газоадсорбционных свойств исследованных ранее композиций  $WO_3$ - $Co_3O_4$  [8],  $Ag/WO_3$ ,  $Pd/WO_3$  [9].

## Выводы

Предложена методика формирования золь-гель методом нанокompозита  $WO_3$ -МУНТ, обладающего высокой газоадсорбционной активностью.

Введение 2,1 мас.% добавки МУНТ в состав газочувствительного слоя полупроводникового газового датчика на основе  $WO_3$ , полученного золь-гель методом, приводит к возрастанию газовой чувствительности, к низким концентрациям диоксида азота и пропана (пропан – до 500 % при токе нагрева 41 мА, диоксид азота – до 300 % при токе нагрева 61 мА). При этом наиболее выражено увеличение чувствительности к пропану. Такая композиция может представлять интерес для создания селективных высокочувствительных датчиков горючих газов, обладающих быстрым временем срабатывания и восстановления. Наибольшая чувствительность к пропану наблюдается при низких токах нагрева (41 мА, что соответствует температуре подложки менее 200 °С), в то время как заметная чувствительность к  $NO_2$  наблюдается при более высоких температурах (ток нагрева 61 мА).

## Список использованной литературы

1. *Wetchakun, K.* Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases / K. Wetchakun [et al.] // Sens. Actuators B. – 2011. – Vol. 160. – P. 580–591.
2. *Wu, R. J.* Promotive effect of CNT on  $Co_3O_4$ - $SnO_2$  in a semiconductor-type CO sensor working at room temperature / R. J. Wu [et al.] // Sens. Actuators B. – 2008. – Vol. 131. – P. 306–312.
3. *Wongchoosuk, Ch.* Portable electronic nose based on carbon nanotube- $SnO_2$  gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys / Ch. Wongchoosuk [et al.] // Sens. Actuators B. – 2010. – Vol. 147. – P. 392–399.
4. *Wei, B. Y.* A novel  $SnO_2$  gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature / B. Y. Wei [et al.] // Sens. Actuators B. – 2004. – Vol. 101. – P. 81–89.

5. *Ding, X.* C-doped WO<sub>3</sub> microtubes assembled by nanoparticles with ultrahigh sensitivity to toluene at low operating temperature / *Ding Xiaohu [et. al.] // Sensors. Actuators B.* – 2011. – Vol. 155. – P. 86–92.
6. *Wu, R. J.* The Novel CO sensing material CoOOH–WO<sub>3</sub> with Au and SWCNT performance enhancement / *R. J. Wu [et al.] // Sens. Actuators B.* – 2009. – Vol. 138. – P. 35–41.
7. *Balazsi, C.* Novel hexagonal WO<sub>3</sub> nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO<sub>2</sub> gas sensor / *C. Balazsi [et al.] // Sens. Actuators B: Chem.* – 2008. – Vol. 133. – P. 151–155.
8. *Гайдук, Ю. С.* Физико-химические свойства оксидной композиции WO<sub>3</sub>–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученной золь-гель методом / *Ю. С. Гайдук, В. А. Ломоносов, А. А. Савицкий // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2015. – № 2. – С. 9–13.
9. *Гайдук, Ю. С.* Влияние добавок благородных металлов на газочувствительные свойства оксида вольфрама, полученного золь-гель методом / *Ю. С. Гайдук, А. А. Савицкий // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2015. – № 4. – С. 11–16.
10. *Щур, Д. В.* Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них / *Д. В. Щур, З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко.* – Днепропетровск: Наука и образование, 2007. – С. 615–616.
11. *Chen, Y. K.* Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies / *Y. K. Chen [et al.] // J. Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7, N 3. – P. 545–549.
12. *Monthieux, M.* Filling single-wall carbon nanotubes / *M. Monthieux // Carbon.* – 2002. Vol. 40. – P. 1809–1823.
13. *Liu, J.* A novel antimony-carbon nanotube-tin oxide thin film: carbon nanotubes as growth guider and energy buffer. Application for indoor air pollutants gas sensor / *J. Liu [et al.] // J. Phys. Chem.* 2008. – Vol. 112. – P. 6119–6125.
14. *Wisitsoraat, A.* Electron beam evaporated carbon nanotube dispersed SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor / *A. Wisitsoraat [et al.] // J. Electroceram.* – 2006. – Vol. 17. – P. 45–49.

*Поступила в редакцию 10.11.2015*