

УДК 666. 76:54.057

**КЕРАМИКА ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДАТЧИКОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
Таратын И.А.¹, Колонтаева Т.В.¹, Дятлова Е.М.², Хорт А.А.², Бука А.В.²**

¹Белорусский национальный технический университет
²Белорусский государственный технологический университет
Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Разработаны и получены новые материалы на основе модифицированного титаната бария с заданным комплексом электрофизических и эксплуатационных свойств для чувствительных элементов датчиков диоксида углерода.

Ключевые слова: сегнетокерамика, титанат бария, высокотемпературное спекание, осаждение.

CERAMICS FOR SENSITIVE ELEMENTS OF CARBON DIOXIDE SENSORS

Taratyn I.¹, Kolontaeva T.¹, Dyatlova E.², Khort A.², Buka A.²

¹Belarusian National Technical University
²Belarusian State Technological University
Minsk, Republic of Belarus

Abstract. New materials based on modified barium titanate with a given set of electrophysical and operational properties for sensitive elements of carbon dioxide sensors have been developed and obtained.

Key words: ferroceramics, barium titanate, high-temperature sintering, precipitation.

Адрес для переписки: Колонтаева Т.В., пр. Независимости, 65, г. Минск, 220113, Республика Беларусь
e-mail: bntu@bntu.by

В настоящее время требуется постоянный контроль содержания углекислого газа в различных сферах деятельности человека (рабочее пространство, окружающая среда и др.). Усиленный контроль за концентрацией CO_2 осуществляется в выбросах предприятий. К газовым сенсорам предъявляется ряд требований, таких как высокая чувствительность, быстродействие, надежность. Полупроводниковые керамические материалы на основе модифицированного титаната бария обладают необходимым комплексом физико-технических и электрофизических характеристик, которые позволяют использовать материал для создания датчиков углекислого газа.

Целью данного исследования является разработка составов и технологии синтеза керамики для чувствительных элементов датчиков CO_2 .

Для синтеза сегнетокерамики, методом высокотемпературного спекания (ВС), на основе модифицированного титаната бария применялись следующие материалы квалификации ХЧ: BaCO_3 , TiO_2 , CuO и La_2O_3 в количестве BaTiO_3 к CuO 1:1 и сверх 100 мас. % вводилось 1, 3, 5 мас. % оксида лантана. Исходная смесь в заданном соотношении подвергалась совместному сухому помолу в микрошаровой мельнице, затем шихта спекалась при температуре 1250 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. После обжига материал подвергался повторному измельчению в микрошаровой мельнице.

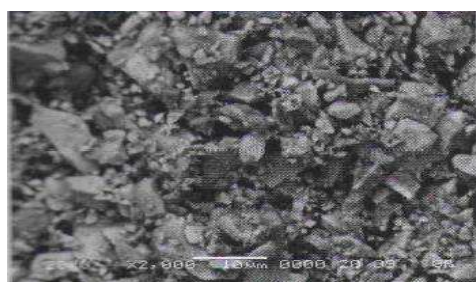
Для синтеза керамики методом химического осаждения (ХО) использовались хлориды квалификации ЧДА: бария, титана, меди и лантана. В качестве растворителя применялись дистиллированная вода и этиловый спирт, в роли осадителя использовалась щавелевая кислота. Для получения

модифицированного титаната бария вначале были приготовлены водные растворы хлоридов исходных компонентов с концентрациями, обеспечивающими полную стехиометрию протекания синтеза. Также подготовлен раствор щавелевой кислоты в 50%-ном избытке по отношению к необходимому для полного осаждения компонентов конечного раствора. Раствор хлорида титана подавался в водно-спиртовой раствор при постоянном перемешивании, затем в полученный раствор добавлялись другие компоненты, а также спирт, необходимый для сохранения прежнего соотношения вода/спирт. После смешивания исходных компонентов добавлялся раствор щавелевой кислоты, полученная суспензия подвергалась фильтрации и промывке раствором аммиачной и дистиллированной воды до получения нейтральной или слабощелочной среды. Осадок подвергался сушке и прокаливанию при температуре 900 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Из полученных керамических порошковготавливалась водная суспензия, которая наносилась на кристалл анодированного алюминия с платиновыми электродами, затем происходило вжигание в электрической печи при температуре 850 °С в течении 5 ч. После отжига кристалл подвергался монтажу в корпус сенсора.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждено, что немодифицированный BaTiO_3 , полученный методом высокотемпературного спекания, является монофазным. Экстремум дифракционного максимума находится при $2\theta = 32$ и 45° . С введением оксида меди (II) наблюдается снижение интенсивности основного рефлекса титаната бария, также происходит расщепление пика при 45° , что свидетельствует об увеличении степени

тетрагональности перовскитовой кристаллической решетки, имеются рефлексы, связанные со свободным (непрореагировавшим) оксидом меди (II). Введение оксида лантана способствует кристаллизации новой фазы с формулой $\text{BaO}_{0,95}\text{CuO}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{TiO}_3$, которая обладает меньшей степенью тетрагональности перовскитовой структуры, также происходит увеличение рефлексов в области $2\theta = 32$ и 45° и снижение расщепления рефлексов при $2\theta = 45^\circ$. При синтезе методом химического осаждения рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой является $\text{BaO}_{0,95}\text{CuO}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{TiO}_3$, также присутствуют максимумы, относящиеся к свободному CuO . С помощью электронной микроскопии оценена микроструктура полученных материалов. Керамика, полученная методом химического осаждения из растворов, характеризуется большей дисперсностью и однородностью, чем материал, полученный методом (BC), это обусловлено способом синтеза, т. к. при и осаждении применяются высокодисперсные и более однородные по составу прекурсоры. Метод химического осаждения способствует получению материала с более высокими эксплуатационными характеристиками. На рисунке 1 изображена микроструктура, полученная методом электронной микроскопии, модифицированного $\text{BaTiO}_3 + \text{CuO}$ (1:1) с добавлением 5 мас. % оксида лантана.



a



б

Рисунок 1 – Электронные снимки модифицированного $\text{BaTiO}_3 + \text{CuO}$ (1:1), дополнительно содержащий 5 мас. % La_2O_3 ((a) – метод (BC); (б) – метод (ХО))

Проведено исследование по изучению удельного объемного электрического сопротивления керамики в зависимости от частоты измерения.

Немодифицированный BaTiO_3 , полученный двумя методами характеризовался удельным электрическим сопротивлением равным $12 \cdot 10^9$ Ом·м при частоте 25 Гц. С увеличением частоты тока (1 кГц) сопротивление стало снижаться и составило 11 (BC) и $10 \cdot 10^9$ Ом·м (ХО), при 50 кГц $\rho_v = 4,5$ и $3,8 \cdot 10^9$ Ом·м соответственно. Уменьшение сопротивления с увеличением частоты тока связано с трудностью поляризации материала, диполи не успевают переориентироваться в пространстве, тем самым не вносят значительный вклад в электрическое сопротивление материала. С увеличением содержания оксида лантана в керамике наблюдается снижение значений удельного объемного электрического сопротивления, это связано с тем, что La_2O_3 приводит к изменению электронной структуры керамики. Синтезированный керамический материал в системе $\text{BaTiO}_3\text{--CuO--La}_2\text{O}_3$ обладает искаженной перовскитовой структурой, т. к. в решетке происходит замещение ионов титаната бария ионами меди и лантана, при замещении бария лантаном образуется валентный электрон. Для компенсации ион Ti^{4+} переходит в Ti^{3+} . Таким образом в связи с данными переходами уменьшается электрическое сопротивление материала, за счет подвижных электронов, которые легко перемещаются под действием электрического поля. CuO образует тонкий поверхностный слой на зернах BaTiO_3 . Данные материалы имеют разные типы проводимости (p и n соответственно), сочетание вышеуказанных факторов приводит к возникновению энергетических уровней вблизи поверхности раздела фаз п.п./газ, что способствует улучшению сенсорных свойств и эксплуатационных характеристик материала.

В ходе работы было установлено, что датчики, полученные на основе модифицированного титаната бария, обладают повышенной чувствительностью, малым временем детектирования и релаксации. Эксплуатационные характеристики газового сенсора CO_2 с чувствительным элементом из разработанного керамического материала: коэффициент чувствительности к углекислому газу 1,25–1,29; коэффициент чувствительности к CO 1–0,7; время детектирования составляет от 40 до 60 с; время релаксации 90–120 с; рабочая температура 20–25 °С.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что чувствительные элементы газовых CO_2 на основе модифицированного BaTiO_3 (ионы-модификаторы – Cu^{2+} и La^{3+}), обладают повышенной чувствительностью, сниженным временем детектирования и релаксации, а также являются достаточно стабильными.