

пламени. В тоже время, следует отметить, что в соответствии с положениями методики [3], прямое огневое воздействие на полимерный трубопровод не продолжительное и ограничивается моментом вскрытия спринклерного оросителя (около 60 с), что не позволяет в полной мере, оценить устойчивость полимерного трубопровода к огневому воздействию. Метод испытаний, описанный в [4] направлен непосредственно на оценку поведения полимерного трубопровода при прямом воздействии пламени, что позволит определить его устойчивость к огневому воздействию.

В части контролируемых параметров в процессе испытаний, как видно из таблицы 2, основными критериями при проведении испытаний является целостность и отсутствие деформаций трубопроводов.

1. ТКП 45-2.02-190-2010 «Пожарная автоматика зданий и сооружений. Строительные нормы проектирования».
2. FM 1635 Approval Standard for Plastic Pipe and

Fittings for Automatic Sprinkler Systems.

3. LPS 1260 Loss Prevention Standard. Requirements for testing plastic pipes and fittings for sprinkler systems.
4. Test Procedure WAL 04042-A / VdS, 2005.
5. VdS 2100-06: 2004-01(01) Pipe Joint.
6. Программа и методика сертификационных испытаний труб и фитингов «FIREPROFF» компании ООО «Поток-Трубная компания» на прочность и пожаростойкость. / ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – Москва. – 2013.
7. Heskestad G. Fire plumes, flame height, and air entrainment / SFPE Handbook of Fire Protection Engineering / – 3rd ed. – Quincy MA: NFPA. – 2002. – P.2-1 – 2-17.
8. BS EN 3-1:1996 Portable fire extinguishers. Description, duration of operation, class A and B fire test McCaffrey, B.J., Purely buoyant diffusion flames: some experimental results. – 1979. – National Bureau of Standards, NBSIR 79-1910.

УДК 544.22+544.08

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ WO_3 С Co_3O_4 И МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

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

¹Белорусский Государственный Университет
Минск, Республика Беларусь

²ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»,
Минск, Республика Беларусь

³Институт химии новых материалов НАНБ,
Минск, Республика Беларусь

Полупроводниковые резистивные датчики на основе SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , ZnO и др. оксидов широко применяются для обнаружения и определения концентрации различных газов. Однако, несмотря на значительное количество публикаций о газосенсорных свойствах индивидуальных оксидов – Co_3O_4 и, в особенности, WO_3 , исследования, посвященные изучению влияния добавки Co_3O_4 на газочувствительные свойства WO_3 , отсутствуют. Поэтому целью нашей работы стало изучение структурных и газочувствительных свойств оксидов вольфрама, кобальта и их композиций, полученных золь-гель методом.

Кроме того, в составе композиции с WO_3 нами впервые оценены газочувствительные свойства многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученных в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления в Институте тепло- и массообмена НАН Беларуси.

Методика эксперимента. Гель вольфрамовой кислоты получен из 1,23М р-ра вольфрамата натрия и 12М р-ра азотной кислоты.

$Na_2WO_4 \times 2H_2O$ по каплям добавляли к раствору HNO_3 . При термическом разложении геля образуется нанокристаллический триоксид вольфрама.

Оксид кобальта Co_3O_4 получали осаждением 9,24М р-ром аммиака смеси оксидных соединений кобальта из 2,3 М р-ра $Co(NO_3)_3 \times 7H_2O$. Отжиг данной смеси выше 200 °С приводил к получению нанокристаллического Co_3O_4 .

Углеродные нанотрубки (УНТ) получали в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления при постоянном напряжении 8,0 кВ и силе тока 100 мА. В качестве исходного сырья была использована смесь углеводородов (метан, пропан) с воздухом.

С целью изучения газочувствительных свойств исследованных композиций были изготовлены микроощные сенсоры. На пластину анодированного алюминия (1,3×1,3 мм) с сформированными на его поверхности фотолитографическим методом Pt-электродами (одна пара, расстояние 80 мкм) капельным методом нано-

сился разбавленный гель вольфрамовой кислоты, в чистом виде, или содержащий добавку Co_3O_4 , или взвесь МУНТ. На оборотной стороне пластины сформирован Pt-нагреватель. Чувствительные слои после нанесения отжигали при 450–600 °С в течение 12 ч.

Газочувствительный отклик (S , %) определяли как отношение R_a/R_g или R_g/R_a для восстановительных (H_2 , CO , C_3H_8) или окислительных (NO_2) газов, соответственно. R_a представляет собой сопротивление слоя в чистом воздухе и R_g – сопротивление слоя в присутствии определяемого газа.

Рентгенографические исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН-3 (Co-K α_1 -излучение для WO_3 и композиции $\text{WO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$, Cu-K α -излучение для Co_3O_4). Размер кристаллитов определяли по формуле Дебая-Шеррера.

Обсуждение результатов. По данным РФА, высушенный при 20 °С ксерогель, полученный по описанной выше методике, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту ($\text{H}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$). В процессе последующей термообработки (2 ч) в области температур 200 – 800 °С на рентгенограммах идентифицируются пики, относящиеся к моноклинной структуре WO_3 , при этом наблюдается рост ОКР от 60 – 70 нм при 200 °С до около 200 нм при 800 °С. В этой связи следует отметить, что известные из литературы методы получения WO_3 из водных растворов солей вольфрамовой кислоты, приводят как к однофазному моноклинному продукту [1], так и к получению смеси различных модификаций WO_3 (ромбоэдрической, моноклинной и др.) [2].

Рентгенографические исследования полученных золь-гель методом образцов оксида кобальта, показали формирование (на стадии фильтрации и сушки при 20 °С ксерогеля) аморфной, слабо-кристаллизованной структуры смеси гидросоединений кобальта. Последующий отжиг при повышенных температурах (200 – 800 °С) приводил к разложению данных соединений и образованию Co_3O_4 . Для образца, отожженного при 200 °С, ОКР составила 70 – 90 нм, при 450 °С – 150 нм, при 600 °С – 220 – 250 нм, а при 800 °С – 400 нм. При отжиге WO_3 (650 °С, 2 ч), содержащего в качестве добавки 5 и 15 % Co_3O_4 получали гетерогенный материал, содержащий соединение CoWO_4 . В качестве второй фазы выступает триоксид вольфрама, а Co_3O_4 полностью входит в структуру CoWO_4 . Увеличение содержания оксида кобальта в исходной смеси от 25 масс. % и выше, приводит также к появлению пиков относящихся к Co_3O_4 .

Полупроводниковый слой из чистого WO_3 показал приемлемую для практического использования чувствительность к NO_2 и CO ($S=1,5$ и $1,1$ соответственно) при токе нагрева 41 мА (236 °С).

Однако введение в состав газочувствительного слоя добавки оксида кобальта Co_3O_4 приводит к существенному увеличению чувствительности к обоим газам, причем к NO_2 – в наибольшей степени. Так, для смешанной композиции WO_3 и Co_3O_4 (5 % масс.) чувствительность к 2 ppm NO_2 составила около 560 % при токе нагрева 31 мА ($T < 200^\circ\text{C}$). При этом время достижения максимального сигнала составляет примерно 200 секунд (рисунок 1).

Газочувствительные слои готовились двумя способами – смешением индивидуальных зольей WO_3 и Co_3O_4 с последующим отжигом при температуре 650 °С и введением предварительно высушенного и отожженного Co_3O_4 в золь WO_3 с последующей длительной (1 ч) гомогенизацией ультразвуком (29 кГц).

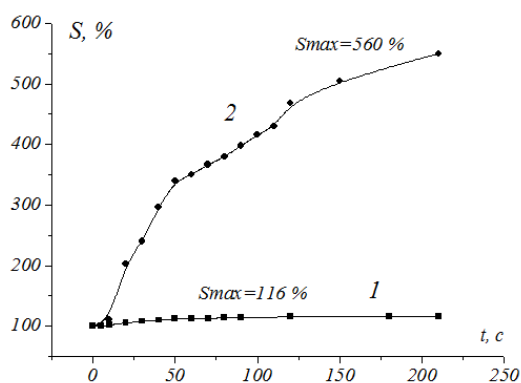


Рисунок 1 – Отклик газового сенсора на микроподложке Al_2O_3 к 2,8 ppm CO в воздухе (кривая 1) и к 2 ppm NO_2 в воздухе (кривая 2) при токе нагрева 31 мА

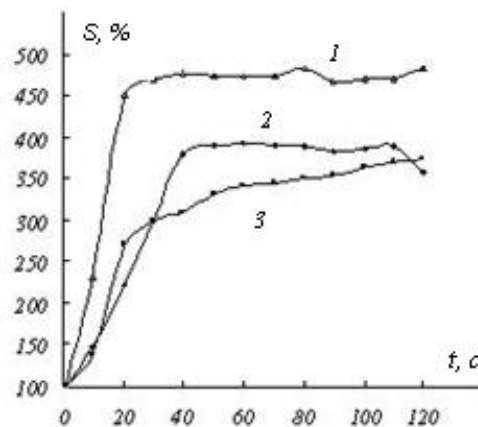


Рисунок 2 – Зависимость сенсорного отклика от времени пропускания газовой смеси, содержащей 3,6 ppm C_3H_8 при различных токах нагрева: 1 – 41 мА, 2 – 51 мА, 3 – 61 мА

В первом случае изменение газочувствительных свойств WO_3 , проявляющееся в увеличении чувствительности к NO_2 , по-видимому, связано с появлением фазы CoWO_4 . Газочувствительные свойства CoWO_4 не описаны и требуют отдель-

ного изучения. Более существенное увеличение чувствительности к NO_2 наблюдалось, однако, во втором случае, при введении отожжённого при $800\text{ }^\circ\text{C}$ Co_3O_4 в золь WO_3 . В этом случае механизм детектирования следует связывать с разделением рецепторной и преобразовательной функций сенсора между фазами WO_3 и Co_3O_4 , которые при температуре отжига $450\text{ }^\circ\text{C}$ сохраняются в неизменной форме. На такой механизм также может указывать снижение температуры максимума газовой чувствительности композиции по сравнению с чистым WO_3 .

Введение 1,5% масс. добавок многостенных углеродных нанотрубок 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 газов (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 (рисунок 2).

Все исследованные микросенсоры характеризуются также низким энергопотреблением (25-85 мВт).

Выводы. Высокая газовая чувствительность ($S \leq 560\%$) оксидной композиции $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$, полученной золь-гель методом, позволяет предположить возможность создания на основе исследованной полупроводниковой композиции газовых сенсоров NO_2 с низким порогом чувствительности (1 ppm и менее), рабочей температурой $<200\text{ }^\circ\text{C}$, низкой чувствительностью к газам-восстановителям.

Композиция $\text{WO}_3\text{--МУНТ}$ представляет интерес для создания селективных чувствительных датчиков горючих газов. Наибольшая чувствительность к пропану наблюдается при низких токах нагрева (41 мА), что соответствует температуре подложки менее $200\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как заметная чувствительность к NO_2 наблюдается при более высоких температурах (ток нагрева 61 мА, $T \approx 240\text{ }^\circ\text{C}$).

1. Kida, T. Highly sensitive NO_2 sensors using lamellar-structured WO_3 particles prepared by an acidification method / Kida, T. [at al.] // Sens. and Actuators, B Chem. – 2009. – V. 135. – P. 568 – 574.
2. Patent US 7591984 B2. Preparation of tungsten oxide / Christopher J. [at al.] 22.09.2009.

УДК 539.26, 538.958, 621.373.8

КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ПРОСВЕТЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Co^{2+}

Глазунов И.В.¹, Скопцов Н.А.¹, Лойко П.А.¹, Маляревич А.М.¹, Юмашев К.В.¹, Савицкий В.Г.²

¹НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ

Минск, Республика Беларусь

Страсклайдский университет

²Глазго, Великобритания

Пассивные и активные затворы – это устройства, которые используются для управления выходными характеристиками лазерного излучения. Большой интерес представляют именно пассивные затворы, исходя из того факта, что они не требуют внешнего управления. Они позволяют управлять длительностью лазерных импульсов вследствие изменения своего пропускания. Под воздействием мощного оптического излучения увеличивается их начальное пропускание (поглощение уменьшается и наступает «просветление») и они позволяют сформировать мощный и короткий лазерный импульс. Одной из ключевых спектроскопических характеристик, определяющих свойства материала, который может быть использован в качестве просветляющей среды в лазере, является время релаксации просветленного состояния τ_a [1], т.е. состояния, когда её пропускание выше обычного.

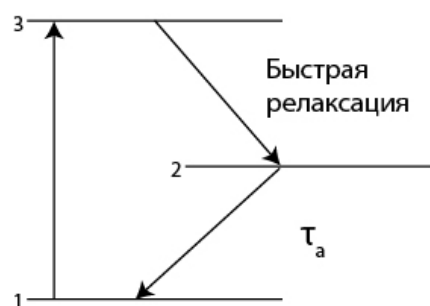


Рисунок 1 – Спектроскопическая модель просветляющихся сред

Каждый оптический материал характеризуется своей уникальной структурой уровней энергии. Для корректного описания сложной энергетической структуры материала, используются упрощенные модели. Представленная на рисунке 1 модель учитывает поглощение из основного состояния 1 (переход $1 \rightarrow 3$) и время восстанов-