

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**Сокових Євгеній В'ячеславович**

УДК 544.72+543.272.2+544.478

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ  
Pd-ВМІСНИХ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO<sub>2</sub>**

02.00.04 - фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Олексенко Людмила Петрівна**  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка МОН України,  
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Тьортих Валентин Анатолійович**  
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка  
НАН України, м. Київ,  
головний науковий співробітник

кандидат хімічних наук  
**Долгіх Лідія Юріївна**  
Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Писаржевського НАН України,  
м. Київ,  
старший науковий співробітник

Захист дисертації відбудеться «30» червня 2016 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий «27» травня 2016 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради,

доктор хімічних наук, професор



О. В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Для контролю за вмістом у повітрі шкідливих та вибухонебезпечних газів широке розповсюдження мають адсорбційно-напівпровідникові газові сенсори, які використовують у розробках газоаналітичних систем та приладів, призначених для виявлення витоків промислово важливих газів і технологічних газових сумішей в зонах промислових підприємств і побутових приміщеннях, контролю якості продуктів харчування, фізіологічного стану людини та ін. Особливо важливою є необхідність визначення у повітрі вибухонебезпечного водню, який широко використовується для хімічного синтезу в промисловості та в якості екологічно чистого енергоносія у водневій енергетиці. Підвищення чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до  $H_2$  є надзвичайно важливою задачею, вирішення якої дозволить визначати  $H_2$  при появі його мікроконцентрацій у повітрі і, тим самим, забезпечити ефективне збереження людських і матеріальних ресурсів.

Чутливість сенсора обумовлюється, перш за все, властивостями матеріалу його газочутливого шару, які в значній мірі залежать від методу його одержання, складу та умов формування, що визначають розмір його частинок. Перспективними для газочутливого шару сенсорів є нанорозмірні матеріали, серед яких діоксид олова, завдяки його хімічній інертності та термічній стійкості, є найбільш привабливим для створення високочутливих адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів. Одержання нанорозмірного  $SnO_2$  можна проводити, зокрема, золь-гель методом, який дозволяє широко варіювати умови синтезу і, таким чином, впливати на розмір частинок оксидного матеріалу.

Фізико-хімічні та сенсорні властивості газочутливого матеріалу можуть змінюватись при введенні до його складу каталітично активних добавок. Оскільки дія сенсора водню базується на перебігу каталітичної реакції його окиснення киснем повітря, то введення до газочутливого шару добавок паладію, як одного з найактивніших каталізаторів окиснення  $H_2$ , може сприяти підвищенню чутливості сенсорів водню та покращенню їх динамічних характеристик.

При цьому слід зазначити, що встановлення взаємозв'язку між структурно-адсорбційними, фізико-хімічними властивостями матеріалів, їх каталітичною активністю в реакції окиснення  $H_2$  та їх сенсорними характеристиками є необхідним для створення високочутливих, низькотемпературних та швидкодіючих сенсорів водню. Для встановлення такого взаємозв'язку безумовно важливим є вивчення механізму каталітичної реакції окиснення водню, що перебігає на поверхні Pd-вмісних сенсорних матеріалів і може впливати на чутливість сенсорів.

Для подальшого практичного використання сенсорів, крім забезпечення їх високої чутливості, швидкодії та стабільності при довготривалій експлуатації, необхідним є зменшення енергоспоживання сенсорів, яке, зокрема, може досягатися зниженням робочих температур сенсорів та/або використанням енергозберігаючих методів їх живлення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з

держбюджетною темою № 11 БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (2011 – 2015 рр., № держреєстрації 0111U006260).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між характеристиками сенсорів  $H_2$  створених з Pd-вмісних нанорозмірних матеріалів на основі діоксиду олова та їх фізико-хімічними властивостями та каталітичною активністю в реакції окиснення водню, що необхідно для створення низькотемпературних, високочутливих, швидкодіючих та стабільних сенсорів  $H_2$ .

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- вивчити вплив умов формування нанорозмірних напівпровідникових сенсорних матеріалів на основі  $SnO_2$ , що одержані в ході золь-гель синтезу, та температурних режимів спікання сенсорів на їх властивості;

- одержати напівпровідникові наноматеріали на основі  $SnO_2$ ,  $SnO_2-Sb_2O_5$ ,  $Pd/SnO_2-Sb_2O_5$  і  $Pd/SnO_2$  та вивчити їх фізико-хімічні властивості;

- розробити сенсори на основі нанорозмірних матеріалів  $SnO_2-Sb_2O_5$  та наносистем  $Pd/SnO_2-Sb_2O_5$  з різним вмістом паладію та дослідити величини їх електричного опору на повітрі та чутливості до 40 ppm  $H_2$  при різних потужностях нагрівача сенсора;

- створити сенсори на основі  $Pd/SnO_2$  з різним вмістом паладію в різних температурних режимах їх спікання та вивчити їх чутливість до 40 ppm  $H_2$ , залежність величини електричного опору сенсорів від концентрації водню у воднево-повітряних сумішах різного складу, швидкодію сенсорів та їх селективність до водню в присутності CO або  $CH_4$  при різних потужностях нагрівача сенсора;

- дослідити каталітичну активність в реакції окиснення  $H_2$  нанорозмірних систем  $Pd/SnO_2$  з різним вмістом паладію та кінетику окиснення водню на наноматеріалі з найбільш високою чутливістю до  $H_2$ ;

- вивчити стабільність характеристик сенсорів на основі наноматеріалів  $SnO_2$  та  $Pd/SnO_2$  при довготривалій роботі сенсорів;

- вивчити можливості зниження енергоспоживання створених сенсорів при використанні енергозберігаючих режимів їх функціонування та визначити характеристики сенсорів в таких умовах їх роботи;

- на основі співставлення сенсорних та каталітичних властивостей досліджених наноматеріалів  $Pd/SnO_2$  з'ясувати вплив паладію на процеси формування провідності та чутливості сенсорів до  $H_2$ .

**Об'єкт дослідження** – процес формування чутливості до водню сенсорів, створених на основі нанорозмірного  $SnO_2$ , що містить добавки паладію; каталітична реакція окиснення  $H_2$  на сенсорних Pd-вмісних наноматеріалах на основі діоксиду олова.

**Предмет дослідження** – нанорозмірні напівпровідникові матеріали на основі  $SnO_2$ ,  $SnO_2-Sb_2O_5$  та  $Pd/SnO_2-Sb_2O_5$  і  $Pd/SnO_2$  з різним вмістом паладію; фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Pd-вмісних матеріалів; характеристики сенсорів (провідність, чутливість, стабільність, швидкодія, селективність до  $H_2$  в повітряних газових сумішах різного складу ( $H_2$  з CO) та

( $\text{H}_2$  з  $\text{CH}_4$ ) в різних температурних режимах функціонування сенсорів.

**Методи дослідження** – електрофізичний метод дослідження властивостей адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, вимірювання каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення  $\text{H}_2$ , кінетичний метод з хроматографічним аналізом компонентів газової суміші, оптична пірометрія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), ІЧ-спектроскопія, ДТА-ДТГ, рентгенофазовий аналіз (РФА), методи трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії (ТЕМ та СЕМ), атомно-абсорбційний метод, метод теплової десорбції аргону.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Встановлено умови синтезу напівпровідникових наноматеріалів на основі  $\text{SnO}_2$ , які забезпечують оптимальні характеристики сенсорів водню. На основі співставлення сенсорних та каталітичних властивостей досліджених наноматеріалів  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  з'ясовано вплив вмісту паладію на кількість хемосорбованого кисню та каталітичну активність наноматеріалів в реакції окиснення водню, які мають вирішальну роль у процесах формування провідності та чутливості сенсорів до  $\text{H}_2$ . Показано, що створені на основі наноматеріалів  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  сенсори є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях нагрівача, стабільними та швидкодіючими ( $t_{0,9}$  – 3 сек,  $\tau_{\text{рел}}$  – 7 сек). Встановлено оптимальні умови функціонування сенсорів на основі наноматеріалів  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  в імпульсному режимі їх живлення. На основі індивідуальних профілей зміни провідності сенсорів в цьому режимі запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій водню ( $> 20$  ppm  $\text{H}_2$ ) в присутності надлишку  $\text{CO}$  та селективного визначення концентрації  $\text{CO}$  у присутності водню ( $< 500$  ppm  $\text{H}_2$ ). Пояснено складний характер зміни провідності сенсорів при заміні атмосфери повітря на газо-повітряну суміш існуванням в цих умовах паладію в двох валентних станах ( $\text{Pd}^0$  та  $\text{Pd}^{2+}$ ) та впливом температури сенсора, що змінюється при функціонуванні його в імпульсному режимі живлення.

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі нанорозмірних матеріалів  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  створено низькотемпературні високочутливі та стабільні напівпровідникові сенсори  $\text{H}_2$ , які можуть бути застосовані для визначення водню у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (2 – 1089 ppm). Встановлено, що динамічні характеристики створених сенсорів (швидкодія і час релаксації) кращі за переважну більшість існуючих світових аналогів, що дозволяє використовувати їх як в газоаналітичних вимірювальних приладах, так і в течешукачах, призначених для швидкого виявлення витоків водню у повітрі. Створено установку, що оснащена електричним стендом, яка забезпечує функціонування сенсорів в імпульсному режимі їх живлення, за рахунок чого при збереженні високої чутливості сенсорів до водню досягається значне зниження їх енергоспоживання (в 2,5 рази) порівняно з стаціонарним режимом роботи сенсорів. Результати дисертаційної роботи впроваджені в учбовий процес для магістрів II-го року навчання і використовуються в курсі “Наносистеми в адсорбції та каталізі” (акт впровадження).

**Особистий внесок** здобувача полягає в аналізі літературних даних, одержанні основного обсягу експериментальних даних та попередньому аналізі результатів. Постановка задачі, обговорення, остаточний аналіз та узагальнення одержаних

результатів проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Л.П. Олексенко та к.х.н., ст.н.с. Н.П. Максимович. Синтез нанорозмірних матеріалів виконувався спільно з к.х.н, м.н.с. Бувайло А.І. Виготовлення зразків сенсорів та каталізаторів, а також вимірювання чутливості сенсорів проводилось у співпраці з пров. інж. Г.І. Сколяр та інж. Н.М. Деркаченко. Налаштування електричних схем та стендів для дослідження сенсорів, а також вивчення стабільності сенсорів проводилось разом з пров. інж. В.П. Ручко. Підготовча робота для проведення каталітичних та сенсорних досліджень проводилась разом з пров. інж. О.П. Ріпко та к.х.н., н.с. І.П. Матушко. Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії проводилось спільно з к.ф.-м.н., ст.н.с. І.Є. Котенко в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, а методом скануючої електронної мікроскопії – в університеті Вілланова (США) у співробітництві з проф. Н. Доллахоном. ДТА-ДТГ дослідження проводилося спільно з пров. інж. Т.Г. Вербецькою. Аналіз зразків методом атомно-абсорбційної спектроскопії виконувався спільно з к.х.н., асист. М.В. Іщенко.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались та обговорювались на таких конференціях: 34<sup>th</sup> International conference on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques and International conference modern problems of surface chemistry (Київ, Україна, 2014); XIV-XVI Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, Україна 2013-2015); Всеукраїнських з міжнародною участю конференціях молодих вчених "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ, Україна, 2012, 2013); VII<sup>th</sup>, VIII<sup>th</sup> International chemistry conferences "Kyiv-Toulouse" and "Toulouse-Kyiv" (Київ, Україна, 2013; Toulouse, France, 2015); II конференції держав СНГ "Золь-гель синтез та дослідження неорганічних сполук, гібридних функціональних матеріалів та дисперсних систем (Севастополь, Україна, 2012); International research and practice conferences "Nanotechnology and nanomaterials" (Львів, Україна, 2014, 2015).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладені у 7 наукових статтях та тезах 15 доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Список літератури включає 207 посилань. Робота викладена на 181 сторінці друкованого тексту і містить 98 рисунків та 20 таблиць.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні задачі наукового дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, вказано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** розглянуто основні типи сенсорів, що використовуються для детектування водню, вказано їх переваги та недоліки. Визначено основні сенсорні характеристики (чутливість, швидкодію, селективність) та чинники, що можуть на них впливати. Описано методи синтезу оксидних матеріалів газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів та розглянуто вплив морфології цих матеріалів і каталітично-активних добавок різної хімічної природи на сенсорні характеристики. Наведено основні уявлення щодо механізму дії сенсорів на основі

напівпровідникових оксидів та факторів, що можуть на них впливати.

У **другому розділі** наведено методику золь-гель синтезу для одержання сенсорних наноматеріалів на основі  $\text{SnO}_2$  і  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  та методики виготовлення каталізаторів та сенсорів з добавками паладію. Описано дослідження сенсорних наноматеріалів методами теплової десорбції аргону, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), ІЧ-спектроскопії, ДТА-ДТГ, рентгенофазового аналізу (РФА), трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії (ТЕМ та СЕМ), атомно-абсорбційного аналізу, оптичної пірометрії. Наведено методики вимірювання каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення  $\text{H}_2$  та кінетичного методу з хроматографічним аналізом компонентів газової суміші. Описано методику дослідження характеристик сенсорів електрофізичним методом.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу умов формування нанорозмірного матеріалу  $\text{SnO}_2$  на характеристики сенсорів та на фізико-хімічні і газочутливі властивості напівпровідникових матеріалів на основі діоксиду олова,  $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Pd/SnO}_2$ . Методом ДТА-ДТГ встановлено, що ксерогель, який отриманий золь-гель методом при взаємодії  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з етиленгліколем, розкладається ступінчато з видаленням фізично-адсорбованої води,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ , етиленгліколю в інтервалі температур 20 – 390 °С (табл. 1).

Таблиця 1

#### ДТА-ДТГ дані термічного розкладу ксерогелю

Швидкість нагрівання, °С/хв	Температурний інтервал					
	20 – 190 °С		190 – 390 °С		390 – 600 °С	
	$T_m^{\text{DTG}}$ , еф.	$\Delta m, \%$	$T_m^{\text{DTG}}$ , еф.	$\Delta m, \%$	$T_m^{\text{DTG}}$ , еф.	$\Delta m, \%$
2,5	110 (-)	8	200; 290; 310 (-)	63	460 (+)	7
5	120 (-)	9	210; 300; 320 (-)	66	490 (+)	7
10	120 (-)	7	220; 280; 310; 350 (-)	61	530 (+)	8
Процес	Десорбція $\text{H}_2\text{O}$		Видалення $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , $\text{HCl}$ , $\text{CO}_2$ , формування $\text{SnO}(\text{OH})_2$		Видалення залишкових $\text{OH}$ -груп, кристалізація $\text{SnO}_2$	

Рис.1. Рентгенограми зразків  $\text{SnO}_2$ , отриманих з різними швидкостями розкладу ксерогелю: 1 – 2,5 °С/хв при нагріві до 400 °С, 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10 °С/хв при нагріві до 600 °С.

Виявлено, що при збільшенні швидкості нагріву ксерогелю від 2,5 до 5 та 10 °С/хв температура максимуму втрати маси, що відповідає екзотермічному ефекту кристалізації діоксиду олова, зміщується в область вищих температур (від 460 до 530 °С). Згідно з даними РФА при всіх швидкостях нагріву ксерогелю

утворюється каситерит (рис.1) з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,4738$  нм,  $c = 0,3187$  нм, а його формування відбувається при температурах вище 400 °С.

Показано, що розклад ксерогелю, проведений в 4-х ступінчатому температурному режимі, який включає ізотермічну обробку при 280, 350, 390 і

600 °С, дозволяє одержати наноматеріал для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів з необхідною величиною електричного опору в повітрі.

ТЕМ дослідження показало, що розмір частинок одержаного SnO<sub>2</sub> змінюється від 5 до 14 нм, а середній розмір становить 8 нм.

Вивчення розкладу ксерогелю Sb-вмісного матеріалу показало, що введення від 0,05 до 0,6 мас.% Sb не впливає як на основні температурні закономірності розкладу ксерогелю, так і на морфологію отриманих напівпровідникових наноматеріалів.

Сенсори на основі оксидних наноматеріалів SnO<sub>2</sub> та SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> одержували спіканням до кінцевої температури 590 °С, яку утримували протягом 180 хв (режим 1). Встановлено, що введення до газочутливого шару сенсорів на основі SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,15 мас.% Sb) добавок паладію приводить до підвищення чутливості сенсорів до 40 ppm водню при всіх досліджених потужностях нагрівача сенсора (табл. 2).

Таблиця 2

**Чутливість сенсорів на основі матеріалів Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 40 ppm H<sub>2</sub> при різних потужностях нагрівача сенсора**

Вміст Pd, мас.%	Потужність нагрівача, Вт					
	0,4 Вт	0,3 Вт	0,25 Вт	0,2 Вт	0,15 Вт	0,1 Вт
-	1,9	2,4	2,6	1,1	-	-
0,001	2,3	3,2	1,9	1,3	-	-
0,002	3,1	4,5	4,3	3,0	2,3	1,5
0,004	2,8	4,7	3,7	3,3	2,9	1,3
0,007	<b>4,0</b>	<b>5,4</b>	<b>4,6</b>	<b>3,4</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>
0,016	3,4	4,6	4,3	2,8	2,2	1,6

Як видно з табл. 2, для сенсорів з різним вмістом паладію максимумами чутливості спостерігаються при однаковій потужності нагрівача, що складає 0,3 Вт. Максимальну чутливість до 40 ppm водню має сенсор, газочутливий шар якого містить 0,007% Pd.

Дослідження поверхневого шару наноматеріалів Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> методом РФЕС (табл. 3) показало, що енергія зв'язку електронів Sn 3d<sub>5/2</sub> дорівнює 487,4 еВ, і відповідає діоксиду олова SnO<sub>2</sub>. Встановлено, що енергія зв'язку остовних електронів Sb 3d<sub>5/2</sub> складає 530,5 еВ, що вказує на утворення Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в поверхневому шарі сенсора. Згідно з даними РФЕС у наноматеріалі 0,007%Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> паладій перебуває у двох валентних станах Pd<sup>0</sup> та Pd<sup>2+</sup>, енергія зв'язку остовних 3d<sub>5/2</sub> електронів яких складає 336,7 та 337,6 еВ, відповідно. Несиметрична форма РФЕ спектру кисню O1s<sub>1/2</sub> (рис. 2) свідчить про наявність двох форм кисню, що відрізняються за енергією зв'язку остовних O1s<sub>1/2</sub> електронів – кисню ґратки (531,2 еВ) та хемосорбованого кисню (532 еВ).

Встановлено, що сенсор на основі 0,007%Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> здатний вимірювати водень в широкому діапазоні його концентрацій (рис.3).

Таблиця 3

### Значення енергій зв'язку остовних електронів для елементів нанорозмірного сенсорного матеріалу та їх вміст за даними РФЕС

Зразок	Енергія зв'язку остовних електронів, eV					Склад поверхневого шару, %
	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Sb 3d <sub>3/2</sub>	Pd 3d <sub>5/2</sub>	O 1s <sub>1/2</sub>	Cl 2p <sub>3/2</sub>	
0,007 мас. % Pd/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	487,4	530,5	337,6 336,7	531,2 532	199,3	Sn <sub>33.2</sub> ; O <sub>66.0</sub> ; Sb <sub>0.1</sub> ; Pd <sub>0.1</sub> ; Cl <sub>0.6</sub>

Рис.2. РФЕ спектри кисню (O1s<sub>1/2</sub>) наноматеріалу 0,007%Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Рис.3. Залежність електричного опору сенсора 0,007%Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від концентрації H<sub>2</sub> (ppm).

Експериментально встановлено, що сенсори на основі наноматеріалів Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з різним вмістом паладію мають велику провідність на повітрі. Це може перешкоджати реалізації високої чутливості сенсорів через маскування тих змін провідності, які виникають завдяки процесам, що відбуваються на поверхні сенсорів за участю водню. Для уникнення цього ефекту були досліджені Pd-вмісні сенсори без добавок стибію.

Дослідження матеріалів на основі SnO<sub>2</sub> методом ТЕМ показало утворення окремих наночастинок з розмірами від 5 до 30 нм (рис.4). Для наноматеріалів SnO<sub>2</sub> та Pd/SnO<sub>2</sub> середній розмір частинок складає 17 та 15 нм, відповідно.

Рис.4. ТЕМ мікрофотографії матеріалів (режим 1): а – SnO<sub>2</sub>; б – Pd/SnO<sub>2</sub> (на вставках – гістограми розподілу частинок за розмірами).

Рис.5. РФЕ спектри Pd 3d<sub>5/2</sub> та Pd 3d<sub>3/2</sub> електронів сенсорного матеріалу на основі 0,016%Pd/SnO<sub>2</sub>.

Методом РФЕС встановлено, що в Pd-вмісних матеріалах Pd/SnO<sub>2</sub> паладій перебуває в двох валентних станах Pd<sup>0</sup> та Pd<sup>2+</sup>, які мають енергію зв'язку остовних 3d<sub>5/2</sub> електронів паладію 335,5 і 337,5 eV, відповідно (рис.5).

Виявлено, що залежність величини електричного опору сенсорів на повітрі від концентрації паладію має складний характер при всіх досліджених потужностях нагрівача сенсорів (рис.6, а), утворюючи мінімум при низьких концентраціях паладію та широкий максимум при значно вищих його концентраціях. Чутливість сенсорів до 40 ppm H<sub>2</sub> збільшується при додаванні паладію і проходить через максимум для всіх досліджених температур сенсорів (рис.6, б). Максимальна чутливість до 40 ppm H<sub>2</sub> досягається для сенсора, що містить 0,016 мас.% Pd, при 0,35 Вт (R<sub>o</sub>/R<sub>g</sub>=6,7).

Рис.6. Залежність величини електричного опору на повітрі (R<sub>0</sub>) (а) та чутливості (R<sub>o</sub>/R<sub>H<sub>2</sub></sub>) (б) сенсорів до 40 ppm H<sub>2</sub> від вмісту Pd при різних потужностях нагрівача сенсора: 1 – 0,2 Вт; 2 – 0,25 Вт; 3 – 0,3 Вт; 4 – 0,35 Вт; 5 – 0,4 Вт; 6 – 0,45 Вт; 7 – 0,5 Вт.

Оскільки на поверхні газочутливого матеріалу утворюються спільні границі між активним компонентом і носієм, на яких здійснюється хемосорбція кисню, то при додаванні паладію зміна величини  $R_0$  сенсора визначається кількістю кисню, хемосорбованого на цих границях, яка зростає із збільшенням вмісту паладію. Величина чутливості сенсора залежить від зміни кількості хемосорбованого кисню за рахунок каталітичної реакції окиснення  $H_2$ , з одного боку, і активністю самого паладію, з іншого боку.

Різне зменшення величини електричного опору на повітрі сенсорів з низьким вмістом паладію може обумовлюватися наявністю металічного паладію, що узгоджується з даними РФЕС. А подальше збільшення чутливості та каталітичної активності може визначатися більшою кількістю хемосорбованого кисню, який приймає участь в реакції окиснення  $H_2$  на каталітично активному Pd/PdO, що й спостерігається в експерименті (рис.7). В області найбільших концентрацій паладію різке зменшення чутливості та електричного опору, ймовірно, обумовлене агрегацією паладійвмісних кластерів, які вкривають поверхню напівпровідника і роблять поверхню основи газочутливого матеріалу сенсора ( $SnO_2$ ) практично недоступною для водню та кисню.

Рис.7. Залежність температури повного перетворення водню від вмісту введеного Pd в Pd/ $SnO_2$ .

Для сенсорів, що містять в газочутливому шарі більше 0,004 мас.% Pd із збільшенням потужності нагрівача сенсора від 0,2 до 0,5 Вт чутливість і електричний опір на повітрі сенсорів одного складу збільшується і проходить через максимум. Така поведінка сенсорів може бути пов'язана з тим, що при підвищенні температури на сенсорному матеріалі збільшується кількість хемосорбованого кисню ( $O_2^-$  і  $O^-$ ), що обумовлює збільшення величини  $R_0$  сенсорів та їх чутливості. При досягненні досить високих температур подальше підвищення температури може призводити до десорбції кисню з поверхні або утворення неактивних форм кисню. Це узгоджується зі зменшенням електричного опору в повітрі і чутливості відповідних сенсорів при потужності  $> 0,35$  Вт.

В четвертому розділі наведено результати дослідження впливу температурного режиму спікання сенсорів на основі наноматеріалів Pd/ $SnO_2$  на їх фізико-хімічні та сенсорні властивості.

Використання температурного режиму спікання сенсорів (режим 2), що передбачає зменшення тривалості перебування сенсора при високих температурах з 180 до 80 хв та збільшення часу нагріву матеріалу при температурах, нижчих за температуру кристалізації  $SnO_2$  з 90 до 160 хв, дозволило одержати сенсори, матеріали газочутливого шару яких містили менші за розміром частинки:

*Режим 1 – 190 °C (60 хв) – 250 °C (30 хв) – 590 °C (180 хв);*

*Режим 2 – 280 °C (80 хв) – 410 °C (80 хв) – 620 °C (80 хв).*

Середні розміри частинок наноматеріалів, одержаних за різними режимами спікання сенсорів 1 та 2 складають, відповідно, 17 та 11 нм для  $SnO_2$ , та 15 і 10 нм для Pd/ $SnO_2$ , відповідно (рис.8).

Зменшення розмірів частинок матеріалу обумовило в цілому зростання величини електричного опору в повітрі ( $R_0$ ) та чутливості до 40 ppm  $H_2$  (рис.9, а) порівняно з сенсорами, одержаними за режимом 1, що можна пояснити збільшенням довжини спільних границь між частинками  $SnO_2$  і  $Pd/PdO$ , на яких відбувається хемосорбція кисню.

Встановлено, що максимальну чутливість має сенсор, що містить 0,09 мас.% Pd. Зсув максимуму чутливості сенсорів в область більших концентрацій паладію, порівняно з сенсорами, що отримані за режимом 1, можна пояснити тим, що більша кількість паладію може знаходитись на спільних границях між частинками  $SnO_2$  і  $Pd/PdO$  в неагрегованому стані.

Рис.8. ТЕМ мікрофотографії матеріалів (режим 2): а –  $SnO_2$ ; б –  $Pd/SnO_2$  (на вставках – гістограми розподілу частинок за розмірами).

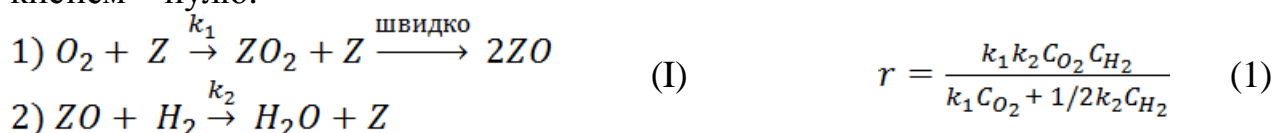
Для сенсорів, що містять великі концентрації паладію, чутливість до водню стає меншою з тих же причин, що і для сенсорів, отриманих за режимом 1, – а саме внаслідок агрегації кластерів паладію. Залежності величини електричного опору сенсорів на повітрі та їх чутливості до 40 ppm водню від потужності нагрівача сенсорів (рис.9, б) також мають екстремальний характер. Найвища чутливість для сенсорів, газочутливий шар яких містить мікроконцентрації паладію (0,016 до 0,09 мас. %) спостерігається при низькій потужності нагрівача сенсора, яка складає 0,25 Вт.

Рис.9. Залежність чутливості сенсорів до 40 ppm  $H_2$  від концентрації паладію в  $Pd/SnO_2$  при різних потужностях нагрівача (а) та від потужності нагрівача сенсорів (б) на основі  $Pd/SnO_2$  з різним вмістом паладію.

Дослідження кінетики реакції окиснення водню на наноматеріалі 0,09%  $Pd/SnO_2$  при температурах 80, 110, 130 °С (рис.10, а, б) показало, що залежності швидкості реакції окиснення водню від концентрації кисню та концентрації водню описуються механізмом Ілі-Ріділа у відповідності з кінетичною схемою (I) в якій водень з газової фази взаємодіє з киснем, хемосорбованим на поверхні сенсорного матеріалу.

Рис.10. Залежність швидкості реакції окиснення водню на 0,09% $Pd/SnO_2$ : а – від концентрації водню ( $C(O_2) = 8,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л = const); б – від концентрації кисню ( $C(H_2) = 3,88 \cdot 10^{-4}$  моль/л = const).

У відповідності до кінетичної схеми (I) швидкість реакції описується рівнянням (1), яке при  $k_2 C_{H_2} \ll k_1 C_{O_2}$  (надлишок  $O_2$  та великі значення  $k_1$  порівняно з  $k_2$ ) переходить в рівняння  $r = k C_{H_2}$ , де порядок реакції за воднем дорівнює одиниці, а за киснем – нулю.



Невисоке значення величини  $E_a$ , що розраховане за величинами констант швидкості лімітуючої стадії реакції ( $k_2$ ) (табл. 4) свідчить про легкість взаємодії водню з газової фази з киснем, що хемосорбований на поверхні сенсорного матеріалу.

Таблиця 4

**Кінетичні дані реакції окиснення водню для 0,09%Pd/SnO<sub>2</sub>**

Константа швидкості $k_2 \cdot 10^4$ , л/с·м <sup>2</sup>			$E_a$ , кДж/моль
80 °С	110 °С	130 °С	
1,5±0,1	2,4 ±0,1	2,9±0,1	16±2

Встановлено, що номінальна статична характеристика перетворення (НСХП) найбільш чутливого сенсора на основі 0,016%Pd/SnO<sub>2</sub>, створеного за режимом 1, є нелінійною в діапазоні концентрацій водню від 2 до 1089 ppm і має тенденцію до “насичення” (рис.11, а). Цю тенденцію до “насичення” можна пояснити кінцевою величиною поверхні матеріалу і тому обмеженою кількістю центрів, на яких відбувається адсорбція. Для найбільш чутливого сенсора на основі 0,09%Pd/SnO<sub>2</sub> з меншими розмірами частинок (режим 2) в дослідженому діапазоні концентрацій H<sub>2</sub> вихід на “насичення” величини провідності сенсора не спостерігається (рис.11, б).

Показано, що при потужності нагрівача 0,35 Вт динамічні характеристики паладійвмісних сенсорів, зокрема, час їх швидкодії та релаксації, складають, відповідно, 3-5 сек та 7-13 сек незалежно від розміру частинок наноматеріалів та вмісту Pd в газочутливому шарі сенсорів. Для найбільш чутливого сенсора 0,09%Pd/SnO<sub>2</sub> навіть за низької потужності його нагрівача (0,1 Вт) значення  $t_{0,9}$  та  $t_{relax 0.1}$  складають всього 9 та 17 сек, відповідно.

Рис.11. Залежність провідності від концентрації водню для сенсорів на основі наноматеріалів: а – 0,016%Pd/SnO<sub>2</sub> (режим 1); б – 0,09% Pd/SnO<sub>2</sub> (режим 2).

Встановлено, що протягом довготривалого функціонування сенсорів величина їх чутливості є практично постійною для сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub>, що робить можливим їх подальше практичне застосування в приладах для визначення вмісту водню у повітрі.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження роботи сенсорів в імпульсному температурному режимі живлення сенсорів, який передбачав періодичну подачу живлення певної потужності та тривалості на нагрівач сенсора. Встановлено, що оптимальна тривалість температурного імпульсу для сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub> складає 15 сек, а час охолодження – 30 сек при потужностях нагрівача 0,35 та 0,45 Вт. Виявлено, що в цих умовах зміна провідності сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub> в режимі імпульсного нагріву при потужностях температурного імпульсу 0,35 – 0,5 Вт має екстремальний характер в атмосфері повітря та в 40 ppm H<sub>2</sub>. Максимум провідності сенсора на основі Pd/SnO<sub>2</sub> в імпульсному температурному режимі його живлення (рис.12, а, б, ділянка 1, 2) визначається, з

одного боку, різкою зміною температури під впливом температурного імпульсу, а з другого – процесами адсорбції-десорбції кисню на поверхні сенсора та станом каталітично активної добавки Pd/PdO.

Рис. 12. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO<sub>2</sub> у повітрі (а) та в 40 ppm H<sub>2</sub> (б) в імпульсному температурному режимі живлення сенсорів при подачі імпульсу потужністю 0,45 Вт (1, 2 – ділянки, що відповідають нагріву сенсора; ділянки 3, 4 – його охолодженню).

Зміна провідності сенсора в 40 ppm H<sub>2</sub> має більш складний вигляд, зокрема характерним є наявність другого максимуму провідності (рис.12, б), який припадає на період охолодження сенсора. Другий максимум характерний для високих робочих температур сенсора і може обумовлюватися зміною співвідношення кількості валентних форм паладію в газочутливому шарі сенсора внаслідок часткового відновлення PdO в присутності H<sub>2</sub>, що узгоджується з даними РФЕС для нанорозмірного Pd/SnO<sub>2</sub>.

Встановлено, що в режимі імпульсного живлення сенсора при різних концентраціях водню сенсорний відгук ( $R_{H_2}/R_{109H_2}$ ) лінійно залежить від концентрації водню в широкому інтервалі його концентрацій – від 2 до 1089 ppm H<sub>2</sub> (рис.13, а, б).

Співставлення чутливості до H<sub>2</sub> сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub> показало, що при однакових потужностях нагрівача сенсора (стаціонарний режим) та температурного імпульсу (імпульсний режим) чутливості сенсорів до H<sub>2</sub> практично не відрізняються. При цьому використання імпульсного температурного режиму нагріву сенсора (0,45 Вт) дозволяє зменшити його енергоспоживання в 2,5 рази.

Рис.13. Залежність сенсорного відгуку  $R_{H_2}/R_{109H_2}$  від концентрації водню для стаціонарного (1) та імпульсного (2) режиму роботи при різних потужностях нагрівача сенсора і потужності температурного імпульсу: а - 0,45 Вт; б - 0,35 Вт.

Наявність сукупності різних температур, яка забезпечується режимом імпульсного живлення сенсора, може обумовити підвищення селективного визначення водню в присутності різних газів (CO та CH<sub>4</sub>).

Встановлений експериментально різний характер зміни провідності сенсора на основі Pd/SnO<sub>2</sub> при його охолодженні в присутності H<sub>2</sub>, CO або CH<sub>4</sub> (рис.14) дозволив запропонувати метод ідентифікації аналізованого газу по характеру зміни кривої провідності у різних часових інтервалах дії імпульсу шляхом знаходження тангенса кута нахилу кривих провідності.

Зокрема, дослідження зміни провідності сенсора у двокомпонентних газових сумішах показало, що для суміші 20 ppm H<sub>2</sub>+500 ppm CO та 500 ppm H<sub>2</sub>+500 ppm CO провідність сенсора відрізняється від провідності у відповідних однокомпонентних сумішах. Як видно з рис.14 (б) при потужності імпульсу 0,45 Вт в інтервалі 16-18 сек, тангенс кута нахилу для сумішей водню і CO визначається присутнім у суміші воднем, а в інтервалі часу 30-35 сек – присутнім в суміші CO.

Рис.14. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO<sub>2</sub> в режимі його імпульсного живлення при подачі температурного імпульсу (0,45 Вт) в сумішах повітря з 1000 ppm CO, 1000 ppm CH<sub>4</sub> і 40 ppm H<sub>2</sub> (а) та в сумішах повітря з 500 ppm CO, 544 ppm H<sub>2</sub>(б) (ділянки I і II відповідають проміжкам часу 16-18 та 30-35 сек).

При визначенні діапазонів, в яких спостерігається селективність сенсорів до водню і СО в сумішах СО - водень - повітря, що містять різну концентрацію H<sub>2</sub> при сталій концентрації СО (500 ppm) виявлено, що в інтервалі часу 16-18 сек сенсор є селективним до H<sub>2</sub> в присутності 500 ppm СО для концентрацій вищих за 20 ppm H<sub>2</sub> при потужності температурного імпульсу 0,45 Вт. При цьому в інтервалі часу 30-35 сек сенсор є відносно селективним до СО в присутності водню з концентраціями меншими за 20 ppm (табл. 5) і є селективним до СО при концентраціях водню менших ніж 10 ppm ( $\text{tg } \beta = 9,6$ ).

Таблиця 5

Значення тангенсів кута нахилу кривих зміни провідності у повітряних сумішах H<sub>2</sub> та СО різного складу для сенсора з 0,016 мас. % Pd при різних потужностях температурного імпульсу

Склад газоповітряної суміші	0,45 Вт		0,35 Вт	
	tg $\alpha$ (16-18сек)	tg $\beta$ (30-35сек)	tg $\alpha$ (16-18сек)	tg $\beta$ (30-35 сек)
2 ppm H <sub>2</sub>	-0,4	-0,2	-2,5	-0,2
2ppm H <sub>2</sub> +500 CO	4,5	9,6	-4,5	3,8
4,0 ppm H <sub>2</sub>	-0,4	-0,2	-2,7	-0,3
4,0 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	4,5	9,6	-4,6	3,7
10 ppm H <sub>2</sub>	0,7	-0,3	-2,5	-0,4
10 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	5,7	9,6	-4,6	3,6
20 ppm H <sub>2</sub>	6	-0,5	-2,5	-0,6
20 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	6,3	7,9	-4,4	3,4
109 ppm H <sub>2</sub>	10,6	-2,2	-0,6	-0,8
109 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	11	5,6	-2,6	3,4
272 ppm H <sub>2</sub>	20,9	-4,1	-0,6	-0,9
272 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	19,7	5	-2,8	3,6
544 ppm H <sub>2</sub>	34,6	-5,8	-0,6	-0,9
544 ppm H <sub>2</sub> +500 CO	33,8	5,6	-2,9	3,8
500 CO	4,9	9,7	-1,9	4

Як видно з табл. 5, при потужності температурного імпульсу 0,35 Вт в інтервалі часу 16-18 сек сенсор не є селективним до водню. Проте в інтервалі часу 30-35 сек сенсор є практично селективним до СО навіть тоді, коли концентрація водню в суміші з СО сягає 544 ppm. Зменшення потужності температурного імпульсу до 0,35 Вт призводить до втрати селективності сенсора до водню в дослідженому діапазоні його концентрацій, але забезпечує селективність вимірювання СО. Така можливість виникає завдяки тому, що зменшення потужності температурного імпульсу приводить до зникнення другого максимуму на кривій зміни провідності сенсора, що, в свою чергу, забезпечує можливість селективного визначення СО.

Таким чином, якщо сенсор має “слідкувати” за присутністю СО в повітряній суміші його з воднем, слід використовувати імпульсний режим нагрівання сенсора з потужністю імпульсу 0,35 Вт і, навпаки, для “слідкування” за воднем, потужність імпульса має складати 0,45 Вт. Слід зазначити, що одночасне використання двох сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub>, один з яких має потужність 0,35 Вт, а другий – 0,45 Вт, дозволить визначити селективно наявність водню та СО в їх сумішах з повітрям у тих концентраційних діапазонах газів, що досліджені в роботі.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено чотирьохстадійний температурний режим формування нанорозмірного SnO<sub>2</sub> (8 нм) з оптимальними сенсорними характеристиками та запропоновано температурні умови створення сенсорів на основі наноматеріалів SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Pd/SnO<sub>2</sub>.
2. Виявлено, що наноматеріали Pd/SnO<sub>2</sub> порівняно з SnO<sub>2</sub> мають значно вищу активність в реакції окиснення H<sub>2</sub>. Встановлено, що кінетичні залежності швидкості реакції окиснення H<sub>2</sub> на Pd/SnO<sub>2</sub> від концентрації реагентів описуються механізмом Лі-Ріділа, за яким водень з газової фази реагує з хемосорбованим на Pd/SnO<sub>2</sub> киснем і цей процес впливає на чутливість сенсорів.
3. Встановлено, що залежності чутливості до 40 ppm H<sub>2</sub> від вмісту паладію для сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub>, які створені за різними температурними режимами, мають екстремальний характер, що обумовлюється зміною кількості хемосорбованого кисню та швидкістю каталітичного окиснення H<sub>2</sub> на поверхні газочутливого шару сенсора. Максимальні чутливості до H<sub>2</sub> мають сенсори 0,016%Pd/SnO<sub>2</sub> і 0,09%Pd/SnO<sub>2</sub>, що створені на основі SnO<sub>2</sub> з середніми розмірами частинок 14 та 10 нм, відповідно.
4. Показано, що сенсори створені на основі наноматеріалів Pd/SnO<sub>2</sub> є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях нагрівача, здатні визначати мікроконцентрації H<sub>2</sub> в широкому діапазоні (від 2 до 1089 ppm), є стабільними та швидкодіючими ( $\tau_{0,9}$  – 3 сек,  $\tau_{\text{рел}}$  – 7 сек).
5. Розроблено методику функціонування сенсорів на основі наноматеріалів Pd/SnO<sub>2</sub> в імпульсному режимі їх живлення та встановлено оптимальні параметри роботи сенсорів в цих умовах. Показано, що порівняно із стаціонарним режимом роботи сенсорів при потужності імпульса 0,45 Вт, їх енергоспоживання зменшується в 2,5 рази при збереженні високої чутливості сенсорів до водню.
6. Методом РФЕС виявлено, що у поверхневому шарі синтезованих сенсорних

наноматеріалів Pd/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Pd/SnO<sub>2</sub> паладій перебуває у валентних станах Pd<sup>0</sup> та Pd<sup>2+</sup>, а кисень – у вигляді хемосорбованого кисню O<sub>хем.</sub> та кисню, що входить до кристалічної ґратки діоксиду олова (O<sub>оксид.</sub>). Складний характер зміни провідності сенсорів при заміні атмосфери повітря на газо-повітряну суміш обумовлений існуванням в цих умовах різних валентних станів паладію (Pd<sup>0</sup> та Pd<sup>2+</sup>) та впливом температури сенсора, що змінюється при функціонуванні його в імпульсному режимі живлення.

7. Показано, що при імпульсному режимі живлення сенсорів на основі Pd/SnO<sub>2</sub> у присутності H<sub>2</sub>, CO або CH<sub>4</sub> для них характерні різні індивідуальні профілі зміни провідності на основі яких запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій водню (> 20 ppm H<sub>2</sub>) в присутності надлишку CO та селективного визначення концентрації CO у присутності водню (< 500 ppm H<sub>2</sub>).

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бувайло А.И. Адсорбционно-полупроводниковый газовый сенсор H<sub>2</sub> на основе оксидного наноматериала / А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, И.Е. Котенко, **Е.В. Соковых**, Г.И. Сколяр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009, № 6.– С.151 – 154. (*Особистий внесок автора*: синтез наноматеріалу, дослідження характеристик сенсорів, участь у написанні статті).
2. **Сокових Є.В.** Дослідження впливу добавок паладію на чутливість до H<sub>2</sub> адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі наноматеріалів, отриманих золь-гель методом / **Є.В. Сокових**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович І.П. Матушко, Г.І. Сколяр // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. –Т.3, № 3.– С. 312–316. (*Особистий внесок автора*: виготовлення сенсорів та дослідження їх характеристик, аналіз результатів, участь у написанні статті).
3. Олексенко Л.П. Наноразмерный Pd-содержащий диоксид олова – перспективный материал для газочувствительного слоя адсорбционно-полупроводниковых сенсоров водорода / Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, **Е.В. Соковых**, И.П. Матушко, В.П. Ручко // Наноструктурное материаловедение. – 2012. – №3.– С. 3–8. (*Особистий внесок автора*: синтез Pd-вмісних наноматеріалів, виготовлення сенсорів та дослідження їх швидкодії, обробка одержаних результатів, участь у написанні статті).
4. Oleksenko L.P. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen / L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, **E.V. Sokovykh**, I.P. Matushko, A.I. Buvailo, N. Dollahon // Sensors and Actuators B. – 2014.– V.196 – P. 298–305. (*Особистий внесок автора*: синтез наноматеріалів дослідження їх фізико-хімічних властивостей, вивчення чутливості, швидкодії та селективності сенсорів, дослідження каталітичної активності нанесених каталізаторів в реакції окиснення водню, обробка результатів, участь у написанні статті).
5. Oleksenko L.P. Stability of semiconductor sensors based on nanosized SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub> / L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, **E.V. Sokovykh**, I. P. Matushko // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014 – Vol. 88, No. 5 – P. 831–835. (*Особистий внесок автора*: синтез наноматеріалів SnO<sub>2</sub> і Pd/SnO<sub>2</sub>, дослідження

довготривалої стабільності характеристик сенсорів, що створені на їх основі, обробка одержаних результатів, участь у написанні статті).

6. Oleksenko L.P. Effect of palladium additives on the functional characteristics of semiconductor hydrogen sensors based on nanosized SnO<sub>2</sub> / L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, **E.V. Sokovykh**, I.P. Matushko // Theoretical and experimental chemistry. – 2014. – Т. 50. – №. 2. – С. 115-120. (*Особистий внесок автора*: синтез наноматеріалів, дослідження провідності сенсорів в 40 ppm H<sub>2</sub>, участь у написанні статті).

7. **Sokovykh E. V.** Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO<sub>2</sub> based materials on hydrogen sensor properties / **E. V. Sokovykh**, L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, I. P. Matushko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.–2015.– v.121, № 3. – P. 1159-1165. (*Особистий внесок автора*: Оптимізація температурних умов синтезу наноматеріалів, дослідження електричного опору сенсорів на повітрі та їх чутливості, обробка одержаних результатів, участь у написанні статті).

8. Maksimovich N.P. Physical-chemical characteristics of Pd-containing sensor materials based on the nanosized SnO<sub>2</sub> / N.P. Maksimovich, L.P. Oleksenko, A.I. Buvailo, **E.V. Sokovuh**, I.P. Matushko // VI-th International Chemistry Conference “ Toulouse -Kiev ”. – 30 May – 1 June 2011. – Kiev. – P.06.

9. Oleksenko L.P. The state of subsurface layer and morphology of metalcontaining sensor systems / L.P. Oleksenko, N.P. Maksimovich, **E.V. Sokovuh**, A.I. Buvailo, O.P. Ripko, N.M. Derkachenko // VI-th International Chemistry Conference “ Toulouse -Kiev ”. – 30 May – 1 June 2011. – Kiev. – P.07.

10. **Соковых Е.В.** Исследование влияния добавок палладия на чувствительность к H<sub>2</sub> адсорбционно-полупроводниковых сенсоров на основе наноматериалов, полученных золь-гель методом / **Е.В. Соковых**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, Г.И. Сколяр // Хімія, фізика та технологія поверхні: Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених, Київ, 15-16 травня 2012 р.: зб.тез доп.–К., 2012.– С. 58–59.

11. **Соковых Е.В.** Синтез сенсорного наноматериала на основе SnO<sub>2</sub> золь-гель методом / **Е.В. Соковых**, А.И. Бувайло, И.П. Матушко, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко // Золь-гель 2012: Вторая конференция стран СНГ, Севастополь, 18 – 20 сентября 2012 г.: сб. тез. конф. – Севастополь, 2012.– С.120.

12. **Соковых Е.В.** Использование золь-гель синтеза для получения Pd-содержащего газочувствительного слоя сенсора водорода / **Е.В. Соковых**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, И.П. Матушко, Г.И. Сколяр // Золь-гель 2012: Вторая конференция стран СНГ, Севастополь, 18-20 сентября 2012 г.: сб. тез. конф. – Севастополь, 2012.– С. 119.

13. **Сокових Є.В.** Дослідження стабільності характеристик сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO<sub>2</sub> до H<sub>2</sub> / **Є.В. Сокових**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // Хімія, фізика та технологія поверхні: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, Київ, 15-17 травня 2013 р.: зб.тез доп.– К., 2013 – С.158.

14. **Сокових Є.В.** Динамічні характеристики сенсорів H<sub>2</sub> на основі нанорозмірного

Pd/SnO<sub>2</sub> до H<sub>2</sub> / **Є.В. Сокових**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // Сучасні проблеми хімії : 14-а Міжнародна конференція студентів та аспірантів, Київ, 15-17 травня 2013 р.:зб.тез доп.– К.:ВПЦ КНУ, 2013. – С.182.

15. **Sokovykh E.V.** Sensitivity to H<sub>2</sub> semiconductor sensors based on nanosized Pd/SnO<sub>2</sub>-materials / **E.V.Sokovykh**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // Kyiv-Toulouse: VII<sup>th</sup> international chemistry conference, Kiev, 2-7 June 2013.: book of abstracts – K.:ВПЦ КНУ, 2013. – P.171.
16. **Sokovykh E.V.** Influence of Temperature Conditions Formation of Nanosized SnO<sub>2</sub> Based Materials on the Sensor Properties / **E.V. Sokovykh**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // 34<sup>th</sup> Internatilnal Conference on Vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern Problems of Surface Chemistry, Kyiv, 20-21 May 2014.: book of abstracts. –K., 2014. – P.57.
17. **Sokovykh E.V.** DTA-DTG Study of PdCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Decomposition for Creation Nanosized Materials of Semiconductor Sensors of Explosive Gases / **E.V.Sokovykh**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // 34<sup>th</sup> Internatilnal Conference on Vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern Problems of Surface Chemistry, Kyiv, 20-21 May 2014.: book of abstracts. —K., 2014. — P. 58.
18. **Сокових Є.В.** Механізм реакції окиснення H<sub>2</sub> на матеріалі Pd/SnO<sub>2</sub> газочутливого шару сенсорів / **Є.В. Сокових**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // Сучасні проблеми хімії: 15-та міжнародна конференція студентів та аспірантів присвячена 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка, Київ, 21-23 травня 2014 р: зб. тез доп. –К.:ВПЦ КНУ, 2014. – С.92.
19. **Sokovykh E.V.** The influence of conditions of nanosized SnO<sub>2</sub> formation on the sensor properties to hydrogen // **E.V. Sokovykh**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014): Summer school and International Research and Practice Conference, Yaremche-Lviv, Ukraine, 23-30 August 2014.: abstract book. – Lviv 2014. – P.28.
20. **Сокових Є.В.** Чутливість сенсорів H<sub>2</sub> на основі Pd/SnO<sub>2</sub> в імпульсному режимі роботи / **Є.В. Сокових**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, І.П. Матушко, В.П. Ручко // Тези доповідей 16-тої міжнародної конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", 20-22 травня 2015р. – Київ ( Україна).— С.99.
21. **Sokovykh E.** Proprietes de detection des gazes par les nanomateriaux Pd/SnO<sub>2</sub> (Gas sensing properties of Pd/SnO<sub>2</sub> nanomaterials) / **E. Sokovykh**, L. Oleksenko, N. Maksymovych, I. Matushko // Materials of 8-th International Chemistry Conference "Toulouse -Kyiv". 1 – 4 June 2015. – Kiev. – P.128.
22. **Sokovykh E.V.** Properties of sensor based on Pd/SnO<sub>2</sub> under impulse heating mode / **E.V. Sokovykh**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko // International Research and Practice Conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015.: abstract book. – Lviv 2015.– P.201.

## АНОТАЦІЯ

**Сокових Є.В.** Фізико-хімічні, каталітичні та сенсорні властивості Pd-вмісних нанорозмірних матеріалів на основі SnO<sub>2</sub>. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена встановленню взаємозв'язку між характеристиками сенсорів  $H_2$  на основі наноматеріалів  $Pd/SnO_2$  та їх фізико-хімічними властивостями і каталітичною активністю в реакції окиснення  $H_2$ . Розроблено оптимальний температурний режим формування нанорозмірного  $SnO_2$  та запропоновано температурні умови створення сенсорів на основі  $Pd/SnO_2$ . Встановлено, що кінетика реакції окиснення  $H_2$  на  $Pd/SnO_2$  описується механізмом Ілі-Ріділа, за яким  $H_2$  з газової фази реагує з хемосорбованим киснем і це впливає на чутливість сенсорів. Показано, що максимальні чутливості до  $H_2$  мають сенсори 0,016% і 0,09%  $Pd/SnO_2$  з середніми розмірами частинок, відповідно, 14 та 10 нм. Встановлено, що сенсори створені на основі  $Pd/SnO_2$  є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях нагрівача сенсора, здатні визначати мікроконцентрації  $H_2$  (від 2 до 1089 ppm), є стабільними та швидкодіючими ( $\tau_{0,9}$  – 3 сек,  $\tau_{рел}$  – 7 сек). Розроблено методику функціонування сенсорів в імпульсному режимі їх живлення. На основі різних індивідуальних профілей зміни провідності запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій водню в присутності надлишку CO та селективного визначення CO у присутності водню.

**Ключові слова:** золь-гель метод,  $SnO_2$ , сенсор, водень, каталіз, кінетика, імпульсний режим живлення.

## АННОТАЦІЯ

**Соковых Е.В. Физико-химические, каталитические и сенсорные свойства Pd-содержащих наноразмерных материалов на основе  $SnO_2$ .** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена установлению взаимосвязи между характеристиками сенсоров  $H_2$  на основе наноразмерного  $SnO_2$  с добавками Pd, физико-химическими свойствами и каталитической активностью этих наноматериалов в реакции окисления  $H_2$ . В работе разработан температурный режим формирования наноразмерного  $SnO_2$  с оптимальными сенсорными характеристиками и предложены температурные условия создания сенсоров на основе  $Pd/SnO_2$ . Установлено, что кинетические зависимости скорости реакции окисления  $H_2$  на  $Pd/SnO_2$  от концентрации реагентов описываются механизмом Или-Ридила, в соответствии с которым  $H_2$  из газовой фазы реагирует с хемосорбированным кислородом, и это влияет на чувствительность сенсоров. Показано, что максимальные чувствительности к  $H_2$  имеют сенсоры 0,016%  $Pd/SnO_2$  и 0,09%  $Pd/SnO_2$ , созданные на основе  $SnO_2$  со средними размерами частиц, соответственно, 14 и 10 нм. Установлено, что сенсоры на основе наноматериалов  $Pd/SnO_2$  являются высокочувствительными к водороду при низких (0,1 Вт) мощностях нагревателя сенсора, способны определять микроконцентрации  $H_2$  в широком диапазоне (от 2 до 1089 ppm), являются стабильными и быстродействующими ( $\tau_{0,9}$  - 3 сек,  $\tau_{рел}$  - 7 сек). Разработана методика функционирования сенсоров в импульсном режиме их питания. Показано, что при мощности импульса 0,45 Вт, энергопотребление сенсоров уменьшается в 2,5 раза по сравнению со стационарным режимом их

работы при сохранении высокой чувствительности сенсоров к водороду. Методом РФЭС установлено, что в поверхностном слое сенсорных наноматериалов палладий находится в валентных состояниях  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , а кислород - в виде хемосорбированного кислорода  $\text{O}_{\text{хем}}$  и кислорода, входящего в кристаллической решетки диоксида олова ( $\text{O}_{\text{окс}}$ ). Сложный характер изменения проводимости сенсоров при замене атмосферы воздуха на газо-воздушную смесь обусловлен существованием в этих условиях различных валентных состояний палладия ( $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}^{2+}$ ) и влиянием температуры сенсора. Установленный экспериментально разный характер изменения проводимости сенсора на основе  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  при его охлаждении в присутствии  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$  позволил предложить метод идентификации анализируемого газа по характеру изменения кривой проводимости в разных временных интервалах действия импульса путем нахождения тангенса угла наклона кривых проводимости. Различные профили изменения проводимости сенсоров позволяют селективно определять микроконцентрации водорода ( $> 20$  ppm  $\text{H}_2$ ) в присутствии избытка  $\text{CO}$  и селективно определять концентрации  $\text{CO}$  в присутствии водорода ( $< 500$  ppm  $\text{H}_2$ ).

**Ключевые слова:** золь-гель метод,  $\text{SnO}_2$ , сенсор, водород, катализ, кинетика, импульсный режим питания.

#### ANNOTATION

**Sokovykh E.V. Physico-chemical, catalytic and sensor properties of Pd-containing nanosized materials based on  $\text{SnO}_2$ .** – Manuscript.

Thesis for a candidate degree on speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Kyiv Taras Shevchenko National University of MES of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to establish relationship of characteristics of  $\text{H}_2$  sensors based on nanosized  $\text{SnO}_2$  materials doped by additives of Pd with physico-chemical properties and catalytic activities in the reaction of  $\text{H}_2$  oxidation of these nanomaterials. Optimal temperature conditions of formation of the nanosized  $\text{SnO}_2$  based materials are determined and the temperature conditions of creating sensors based on  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  were proposed. The catalytic activity of  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  nanomaterials in the reaction of hydrogen oxidation and kinetic of this reaction were studied. It was found that experimental data confirm running the reaction of catalytic hydrogen oxidation according to Ili-Ridil's mechanism which includes interaction between  $\text{H}_2$  and chemisorbed oxygen. It was shown that maxima of the sensor sensitivity to  $\text{H}_2$  are observed for samples containing 0,016% and 0,09% Pd with average particle size of 14 and 10 nm, correspondingly. It was found that the sensors based on  $\text{Pd}/\text{SnO}_2$  are highly sensitive to hydrogen at low (0.1 W) heater power consumption and are able to determine microconcentration of  $\text{H}_2$  (2 to 1089 ppm). The obtained sensors are high stable and have fast action parameters ( $\tau_{0,9}$  - 3 sec,  $\tau_{\text{rel}}$  - 7 sec). The method of operation of the sensors in an impulse heating mode was developed. An approach based on different individual profiles sensors' conductivity for selective determination of microconcentration of hydrogen in the presence of  $\text{CO}$  excess and  $\text{CO}$  in the hydrogen presence was proposed.

**Keywords:** sol-gel method,  $\text{SnO}_2$ , sensor, hydrogen, catalysis, kinetic, impulse heating mode.