

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

ФЕДОРЕНКО ГЕОРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 544.72+543.272.2+544.478

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА ГАЗОЧУТЛИВІ
ВЛАСТИВОСТІ ДО МЕТАНУ Pt, Pd-ВМІСНИХ СЕНСОРНИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO₂**

02.00.04- фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2017

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 відбудеться «28» грудня 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м.Київ, вул. Льва Толстого, 12, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58, к.12).

Автореферат розісланий «28» листопада 2017 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради,

доктор хімічних наук, професор

О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогоднішній день одним з головних енергоносіїв лишається природний газ. Однак використання його пов'язане з рядом перешкод, зокрема, з можливістю утворення вибухонебезпечних сумішей з повітрям. Саме тому контроль за появою витоків природного газу у повітрі є необхідним, а створення нових високочутливих сенсорів для визначення вмісту метану у повітрі є актуальною задачею.

Одним із способів визначення витоків природного газу є моніторинг наявності малих концентрацій метану в повітрі. Для цього застосовують оптичні, електрохімічні, термохімічні та інші сенсори. Серед них адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі оксидів металів, які мають чутливість до газів-відновників, хороші динамічні властивості, стабільність роботи, малі масу і габарити та низьке енергоспоживання, придатні контролювати метан у повітрі.

Для розробки таких сенсорів перспективним матеріалом є нанорозмірний SnO_2 , оскільки він має сукупність необхідних властивостей: провідність n-типу, здатність до хемосорбції кисню з утворенням його заряджених форм, хімічну та термічну стабільність. При цьому нанорозмірність діоксиду олова дозволяє реалізувати значний вплив процесів, що відбуваються на його поверхні, на об'ємні властивості напівпровідника, зокрема на електропровідність, зміна якої є основою роботи сенсорів. Для підвищення чутливості сенсорів використовують каталітично-активні добавки, які приймають участь у процесах окиснення газів. Для сенсорів метану такими добавками можуть бути паладій та платина – ефективні каталізатори окиснення CH_4 .

Відомо, що фізико-хімічні властивості матеріалу газочутливого шару, які впливають на характеристики сенсорів, залежать від умов синтезу напівпровідникових матеріалів та умов формування сенсорів. Тому вивчення впливу методу одержання нанорозмірних напівпровідникових матеріалів, природи і вмісту каталітично-активних добавок в них, каталітичної активності наноматеріалів в реакції окиснення CH_4 і температур функціонування сенсорів на їх характеристики є важливим для розуміння механізму дії сенсорів і створення високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на метан.

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 держбюджетними темами № 11 БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (2011–2015 рр., № держреєстрації 0111U006260) та №16 БФ037-03 «Нові функціональні наноматеріали і нанокompозити на основі гетерометалічних систем» (2016–2018 рр., № держреєстрації 016U002558).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями, морфологією, станом поверхневого шару нанорозмірних Pd-, Pt-вмісних матеріалів на основі SnO_2 , їх

каталітичною активністю в реакції окиснення метану та характеристиками створених на їх основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, призначених для визначення малих концентрацій CH_4 в повітрі.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

- розробити методику одержання напівпровідникових наноматеріалів на основі SnO_2 з малими (< 10 нм) розмірами частинок;
- синтезувати золь-гель методом з використанням різних прекурсорів наноматеріали на основі діоксиду олова з різним розміром частинок та одержати сенсорні напівпровідникові матеріали Pd/SnO_2 , Pt/SnO_2 з різним вмістом каталітично-активних добавок;
- дослідити морфологію і фізико-хімічні властивості нанорозмірних Pd-, Pt-вмісних матеріалів на основі діоксиду олова та стан їх поверхневого шару;
- вивчити каталітичну активність в реакції окиснення метану Pd-, Pt-вмісних наноматеріалів на основі SnO_2 ;
- створити сенсори на основі нанорозмірних матеріалів Pt/SnO_2 , Pd/SnO_2 з різним вмістом каталітично-активних добавок;
- провести дослідження характеристик (електричного опору на повітрі, чутливості до метану, швидкодії, стабільності) створених адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів Pt/SnO_2 , Pd/SnO_2 з різним вмістом каталітично-активних добавок;
- дослідити кінетику окиснення метану на наноматеріалі з оптимальними газочутливими властивостями до метану;
- з'ясувати вплив вмісту Pt і Pd на відгук сенсорів та на величину їх електричного опору на повітрі при різних температурах роботи сенсорів, запропонувати механізм формування чутливості до метану адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі Pd-, Pt-вмісного діоксиду олова та створити математичну модель дії сенсора.

Об'єкт дослідження – процес формування відгуку до метану сенсорів, виготовлених на основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO_2 , Pt/SnO_2 ; каталітична реакція окиснення CH_4 на сенсорних Pd-, Pt-вмісних матеріалах на основі нанорозмірного SnO_2 ; математична модель дії сенсорів.

Предмет дослідження – нанорозмірні напівпровідникові матеріали на основі SnO_2 , Pd/SnO_2 та Pt/SnO_2 з різним вмістом паладію та платини; фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Pd, Pt-вмісних матеріалів; характеристики сенсорів на основі Pd/SnO_2 та Pt/SnO_2 при різних температурах.

Методи дослідження – рентгенофазовий аналіз (РФА), трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), вивчення характеристик сенсорів електрофізичним методом, оптична пірометрія, ДТА-ДТГ, метод теплової десорбції аргону, вимірювання каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення CH_4 , кінетичний метод дослідження з хроматографічним аналізом компонентів газової суміші, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), рентгенофлюоресцентний аналіз, ІЧ-спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів. Запропоновано методику одержання та формування сенсорних наноматеріалів на основі діоксиду олова з середнім розміром частинок 5 – 6 нм, отриманого шляхом окиснення оксалату олова пероксидом водню. Встановлено стабілізуючий вплив добавок платини і паладію на розмір частинок SnO₂ при високотемпературному формуванні сенсорних наноматеріалів, отриманих з різних прекурсорів. На основі співставлення сенсорних властивостей та каталітичної активності в реакції окиснення CH₄ досліджених наноматеріалів Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ з'ясовано вплив вмісту паладію та платини на процеси формування електричного опору на повітрі та чутливості до CH₄ сенсорів при різних температурах їх роботи. Виявлено, що сенсори, створені на основі SnO₂ з меншим розміром частинок (5-6 нм) мають вищу чутливість до метану та кращу швидкодію і релаксацію, порівняно з сенсорами на основі SnO₂ з більшим розміром частинок (10-11 нм). Знайдено, що максимальний відгук до метану мають сенсори, що містять 1,42 мас.% Pt та 1,50 мас.% Pd при 400 °C та 360 °C, відповідно. Встановлено, що при цих температурах найчутливіший Pd-вмісний сенсор є динамічним ($\tau_{0,9}=4$ с, $\tau_{\text{relax}}=9$ с) та стабільним протягом його довготривалої роботи. Запропоновано математичну модель дії сенсорів, що враховує вплив швидкості перебігу процесу окиснення CH₄ на поверхні газочутливого шару на провідність та швидкодію Pt-, Pd-вмісних сенсорів і описує експериментальні залежності провідності сенсорів від концентрації CH₄ у повітрі, їх швидкодію та релаксацію.

Практичне значення одержаних результатів. На основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ виготовлено адсорбційно-напівпровідникові сенсори, які визначають наявність метану у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (25 – 930 ppm). Встановлено, що динамічні характеристики створених сенсорів та їх чутливість до метану є кращими, ніж у переважній більшості існуючих світових аналогів, що дозволить використовувати створені сенсори в газоаналітичних приладах і течешукачах метану. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес для магістрів II-го року навчання (курс “Наносистеми в сенсориці, адсорбції та каталізі”).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі даних літератури, одержанні основного обсягу експериментальних даних та попередньому аналізі отриманих результатів. Постановка задачі, обговорення, остаточний аналіз та узагальнення одержаних результатів проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., професором Л.П. Олексенко та к.х.н., ст.н.с. Н.П. Максимович. Виготовлення зразків сенсорів проводилось у співпраці з інж. Н.М. Деркаченко. Розробка електричних схем та стендів для вивчення параметрів сенсорів проводилось у співпраці з пров. інж. В.П. Ручко. Вимірювання характеристик сенсорів та їх стабільності проводилось спільно з пров. інж. Г.І. Сколяр. Одержання каталізаторів, попереднє тренування зразків для каталітичних та сенсорних досліджень проводилось разом з к.х.н., ст.н.с. І.П. Матушко та пров. інж. О.П. Ріпко. Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу проводилось спільно з к.х.н., н.с. І.В. Василенко в

Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. ДТА-ДТГ дослідження проводилося спільно з к.х.н., м.н.с. Є.В. Одинцем та пров. інж. Т.Г. Вербецькою. Дослідження методом РФЕС проводилося у співпраці з к.х.н., ст.н.с. В.М. Джаганом в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на XVI та XVII Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна 2015 та 2016); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, Україна, 2016); Ukrainian-Polish Conference «The problems of air pollution and purification: control, monitoring, catalytic, photocatalytic and sorption methods of treatment» (Київ, Україна, 2016); Всеукраїнській з міжнародною участю конференції молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, Україна, 2015 – 2017); IXth International chemistry conference «Kyiv-Toulouse» (Київ, Україна, 2017); Nanotechnology and Nanomaterials (Львів, Україна, 2015, 2016, Чернівці, Україна, 2017); II Симпозіумі «Сучасні проблеми нанокаталізу» NANOCAT-2017 (Київ, Україна, 2017).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 5 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 206 посилань. Робота викладена на 169 сторінках друкованого тексту і містить 69 рисунків та 12 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** розглянуто різні групи сенсорів, які можуть визначати метан, вказано їх переваги та недоліки. Розглянуто вплив каталітично-активних добавок на характеристики сенсорів. Наведено основні існуючі уявлення щодо механізму дії сенсорів на основі напівпровідникових оксидів. Обґрунтовано перспективність розробки високочутливих сенсорів на метан з використанням нанорозмірного SnO₂, допованого платиною і паладієм.

У **другому розділі** наведено методики золь-гель синтезу нанорозмірного SnO₂ та одержання сенсорних наноматеріалів і каталізаторів на основі діоксиду олова, допованих різною кількістю Pt і Pd. Описано методики дослідження характеристик сенсорів (електричного опору на повітрі (R₀) та в присутності метану (R_{CH₄}), відгуку $\gamma = R_0/R_{CH_4}$, як міри чутливості сенсора, швидкодії ($\tau_{0,9}$), релаксації (τ_{relax})), методики вимірювання каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення CH₄ і кінетичних параметрів реакції та методи дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних наноматеріалів.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу добавок Pt і Pd на фізико-хімічні, каталітичні та газочутливі властивості до CH_4 наноматеріалів на основі SnO_2 , отриманого золь-гель методом з $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та етиленгліколю.

Методом TEM показано, що частинки вихідного SnO_2 мають переважно сферичну форму із середнім розміром 10-11 нм. За даними РФА отриманий SnO_2 має структуру каситериту. Розрахунок за рівнянням Шеррера показав, що розмір області когерентного розсіювання (ОКР) для отриманого матеріалу складає 6,7 нм. Виявлена різниця між розміром частинок за даними TEM та РФА може обумовлюватися існуванням аморфного поверхневого шару чи наявністю дефектів кристалічної решітки SnO_2 на поверхні наночастинок.

Аналіз TEM зображень сенсорних матеріалів, що містять Pd та Pt (рис.1), показав, що в процесі їх високотемпературного формування зменшення середнього розміру (до 14–15 нм) частинок SnO_2 в наноматеріалах Pt/ SnO_2 та Pd/ SnO_2 у порівнянні з немодифікованим матеріалом (19–20 нм) досягається при додаванні навіть невеликої кількості добавок. Це пояснюється стабілізуючою роллю Pt та Pd в процесі виготовлення сенсорів при спіканні наноматеріалів.

За даними РФА для всіх наноматеріалів Pd/ SnO_2 та Pt/ SnO_2 з малим вмістом добавок, окремих Pt- чи Pd-вмісних фаз знайдено не було внаслідок низького їх вмісту. Розрахунок за рівнянням Шеррера показав, що середній розмір частинок діоксиду олова в наноматеріалі Pd/ SnO_2 становить 12,4 – 12,8 нм, а в Pt/ SnO_2 – 14,1 – 14,6 нм, що в цілому відповідає розмірам, знайденим за TEM.

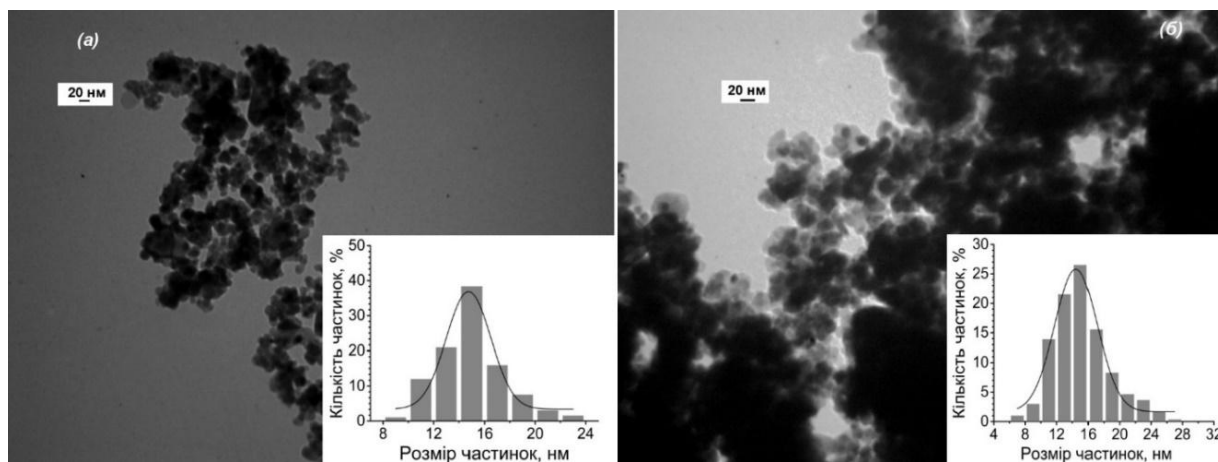


Рис.1. TEM зображення сенсорних матеріалів на основі SnO_2 , отриманого з $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та етиленгліколю, допованих 1,76 мас.% Pt (а) та 1,41 мас.% Pd (б).

Встановлено, що залежності величини R_0 від вмісту Pt при різних температурах платиновмісних сенсорів мають екстремальний характер (рис.2, а). Це переважно може обумовлюватися зміною кількості хемосорбованого кисню на спільній межі між частинками платини та SnO_2 , яка є сукупністю активних центрів для хемосорбції кисню. Збільшення вмісту платини до

1,76 мас. % в газочутливому шарі сенсора приводить до збільшення довжини межі поділу Pt – SnO₂, а, отже, і до збільшення величини R₀ сенсорів (рис.2, а).

При подальшому збільшенні вмісту платини (> 1,76 мас. %) спостерігається зменшення величини R₀ при всіх досліджених температурах (рис.2, а), що може обумовлюватися зменшенням кількості кисню, хемосорбованого на межі поділу Pt–SnO₂, внаслідок агрегації частинок Pt на газочутливій поверхні сенсора.

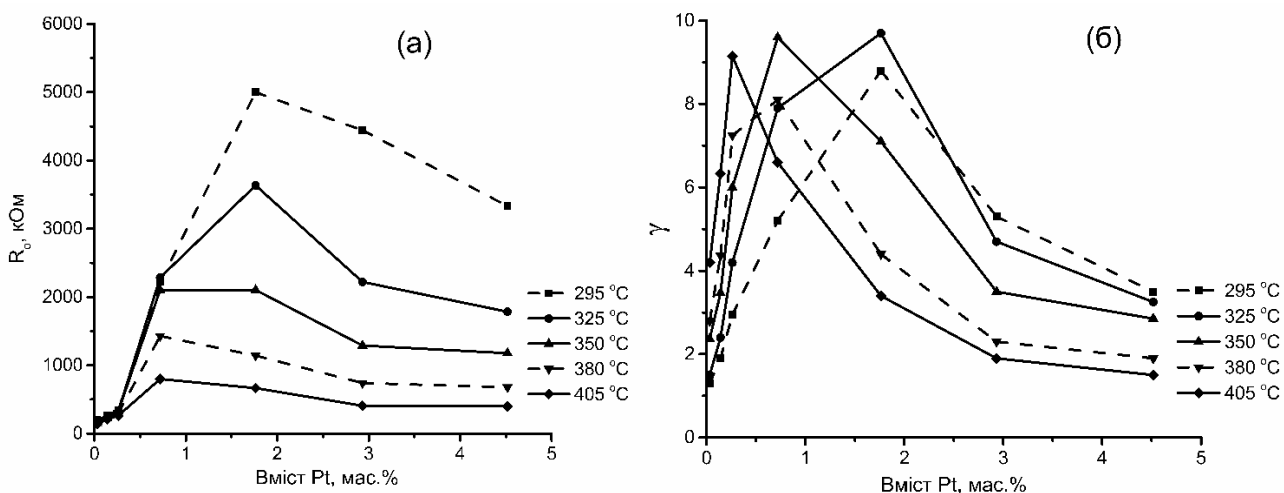


Рис.2. Залежність величини електричного опору (R_0) на повітрі (а) та відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pt/SnO₂ від вмісту Pt в газочутливому шарі.

Наявність хемосорбованого кисню у поверхневому шарі Pt-вмісних наноматеріалів встановлено методом РФЕС (рис.3). В РФЕ спектрі існують два нерозділені максимуми, що відповідають кисню ґратки (енергія зв'язку остовних O1s_{1/2} електронів $E_{зв}=530,4$ eV) і хемосорбованому кисню ($E_{зв}=532,4$ eV). Співвідношення між вмістом кисню ґратки та хемосорбованого кисню дорівнює 1: 0,68, що вказує на значний вміст останнього у шарі сенсора.

Оскільки чутливість сенсора (його відгук) при певних однакових умовах (Т і концентрації CH₄) визначається зміною величини його електричного опору в присутності газу, а ця зміна залежить від зміни кількості кисню, хемосорбованого на його поверхні, то швидкість каталітичної реакції окиснення газу буде визначати чутливість сенсорів до цього газу. Встановлено, що найбільшу величину відгуку до метану проявляють сенсори, які мають максимальну величину електричного опору на повітрі (рис.2, а, б). Виявлена відповідність максимумів R_0 і γ для сенсорів однакового складу може обумовлюватися високою швидкістю окиснення CH₄ на поверхні газочутливого шару сенсора завдяки максимальній кількості кисню, хемосорбованого на утвореній межі поділу Pt – SnO₂.

Встановлене зміщення максимальної величини відгуку сенсорів в область менших вмістів платини при підвищенні їх температури (рис.2, б) імовірно є наслідком перебігу реакції окиснення CH₄ переважно на кластерах платини (Pt⁰), що стає можливим при високих температурах для сенсорів з великим вмістом

платини. Це узгоджується із збільшенням каталітичної активності сенсорних матеріалів Pt/SnO₂ при збільшенні вмісту платини в них і підвищенні температури (рис.4).

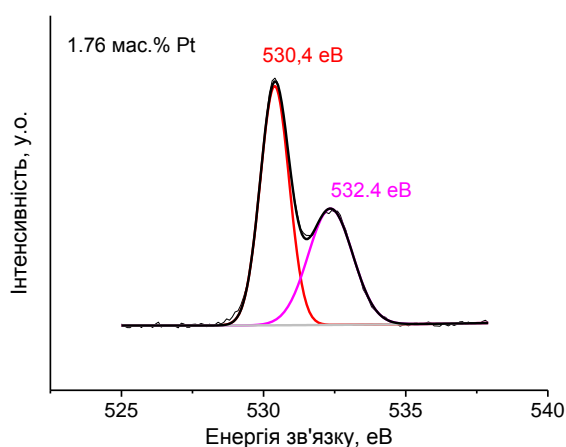


Рис.3. РФЕ спектри кисню (O1s_{1/2}) сенсорного наноматеріалу на основі 1,76 мас.% Pt/SnO₂.

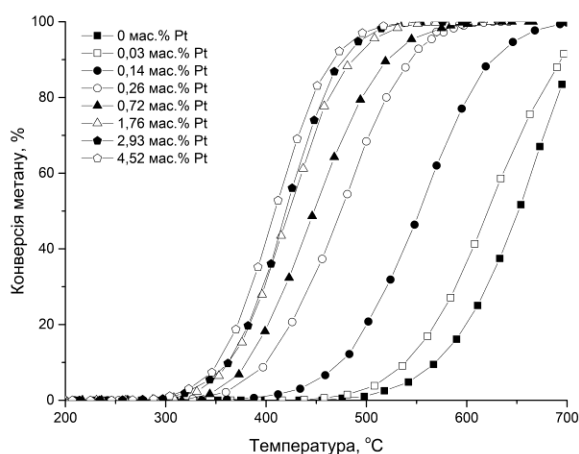


Рис.4. Залежність ступеня перетворення CH₄ від температури для сенсорних матеріалів Pt/SnO₂.

Зосередження каталітичної реакції окиснення CH₄ на поверхні частинок Pt⁰ перешкоджає участі кисню, хемосорбованого на межі поділу Pt-SnO₂, у формуванні чутливості сенсорів з великим вмістом платини і тому величина γ для них зменшується при збільшенні вмісту платини (рис.2, б). Це узгоджується як з даними РФА для сенсорних матеріалів з великим вмістом платини ($\geq 1,76$ мас.% Pt), для яких була виявлена фаза металічної платини, так і з даними РФЕС. Методом РФЕС показано наявність в поверхневому шарі Pt-вмісних матеріалів кількох її валентних форм з різними енергіями зв'язку остовних електронів: Pt⁰ ($E_{зв} = 70,8 - 70,9$ eВ), Pt²⁺ ($E_{зв} = 72,5 - 72,6$ eВ) та Pt⁴⁺ ($E_{зв} = 75,0 - 75,1$ eВ) (табл.1), причому домінуючими є оксидні форми платини (Pt²⁺ та Pt⁴⁺), які за температур формування сенсорів можуть утворювати кластери частинок платини (Pt⁰).

Таблиця 1

Стан платини у поверхневому шарі сенсорних наноматеріалів Pt/SnO₂

Сенсорний матеріал	Енергія зв'язку, eВ			Pt ⁰ : Pt ²⁺ : Pt ⁴⁺
	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	
0,26% Pt/SnO ₂	-	72,6	75,0	- : 1:1,2
1,76% Pt/SnO ₂	70,8	72,5	75,0	1:2,61:2,79
2,93% Pt/SnO ₂	70,9	72,5	75,1	1:2,18:2,36

Для сенсорів як на основі Pd/SnO₂, так і Pt/SnO₂, були отримані екстремальні залежності величини R₀ від вмісту паладію при різних температурах. Початкове збільшення чутливості до CH₄ сенсорів на основі Pd/SnO₂ при збільшенні вмісту паладію імовірно пов'язане із збільшенням

кількості хемосорбованого кисню на межі Pd-SnO₂. Для сенсорів з великим вмістом паладію спостерігається зменшення чутливості сенсора, яке може обумовлюватися, зокрема, агрегацією активного компоненту. Найбільша величина відгуку до метану ($\gamma = 12,4$) спостерігається для сенсорів на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂, величина електричного опору яких є максимальною.

Встановлено, що для сенсорів з малим вмістом Pd (<0,31 мас.%) на залежностях їх чутливості до CH₄ від температури (рис.5) спостерігається зсув максимуму чутливості у високотемпературну область. Це, імовірно, обумовлено меншою швидкістю окиснення CH₄ на кластерах Pd невеликого розміру за рахунок меншої кількості хемосорбованого кисню та більшої енергії його зв'язку з поверхнею, ніж це може бути для кластерів Pd більших розмірів.

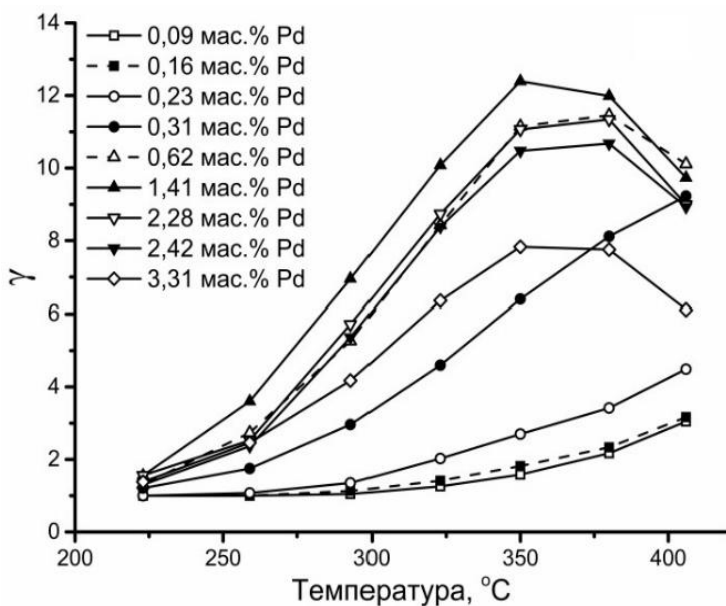


Рис.5. Залежності відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pd/SnO₂ від температури.

Дослідження каталітичної активності сенсорних матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення CH₄ показало, що вони є активними лише при температурах вищих за 300 °C через хімічну інертність метану. Необхідність термічної активації CH₄ для його окиснення на поверхні сенсора призводить до того, що для сенсорів оптимального складу (1,41 мас.% Pd) температура прояву максимальної чутливості (350 °C) є значно вищою, ніж температура, при якій спостерігається

максимальна величина електричного опору сенсора (295 °C).

Встановлено, що Pd-вмісні сенсори оптимального складу є стабільними, динамічними ($\tau_{0,9} = 6$ с та $\tau_{relax} = 10$ с) та здатні визначати метан в широкому діапазоні його концентрацій у повітрі.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень сенсорів та газочутливих Pt- та Pd-вмісних матеріалів, створених на основі нанорозмірного SnO₂ з меншими розмірами частинок, для отримання якого було запропоновано методику золь-гель синтезу з використанням SnC₂O₄ та пероксиду водню.

Сукупність даних ДТА-ДТГ по термічному розкладу отриманого ксерогелю, даних РФА та ІЧ-спектрів для матеріалів після термічної обробки ксерогелю при різних температурах показала, що кристалізація SnO₂ може проходити в інтервалі температур 300 – 600 °C. За даними РФА для вихідного ксерогелю (рис.6) і матеріалів, отриманих при його нагріванні до 400 – 600 °C, незалежно від часу їх ізотермічної обробки, дифрактограми зразків мали розширені рефлекси, що свідчить про їх нанорозмірність (розмір ОКР від 4,8 до 12,1 нм).

Методом ТЕМ встановлено, що матеріал, отриманий при термічній обробці

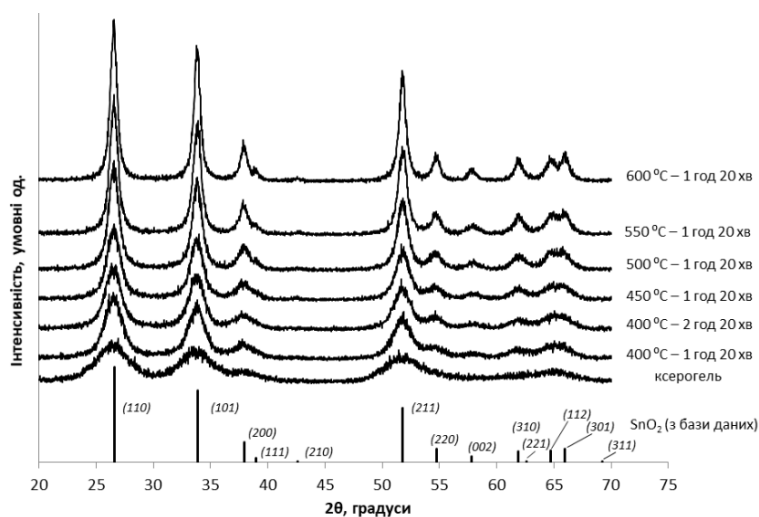


Рис.6. Дифрактограми ксерогелю та матеріалів, отриманих за різних умов його термічної обробки.

ксерогелю при 400 °С (2 год 20 хв), містить індивідуальні наночастинки, розмір яких варіюється від ~ 3 до 12 нм, із середнім розміром 5 – 6 нм (рис.7, а, табл.2). Наявність нанорозмірних кристалічних частинок SnO₂ підтверджено кільцевою електронограмою (рис.7, б). Саме тому вихідний нанорозмірний діоксид олова отримували термічною обробкою ксерогелю при 400 °С (2 год 20 хв).

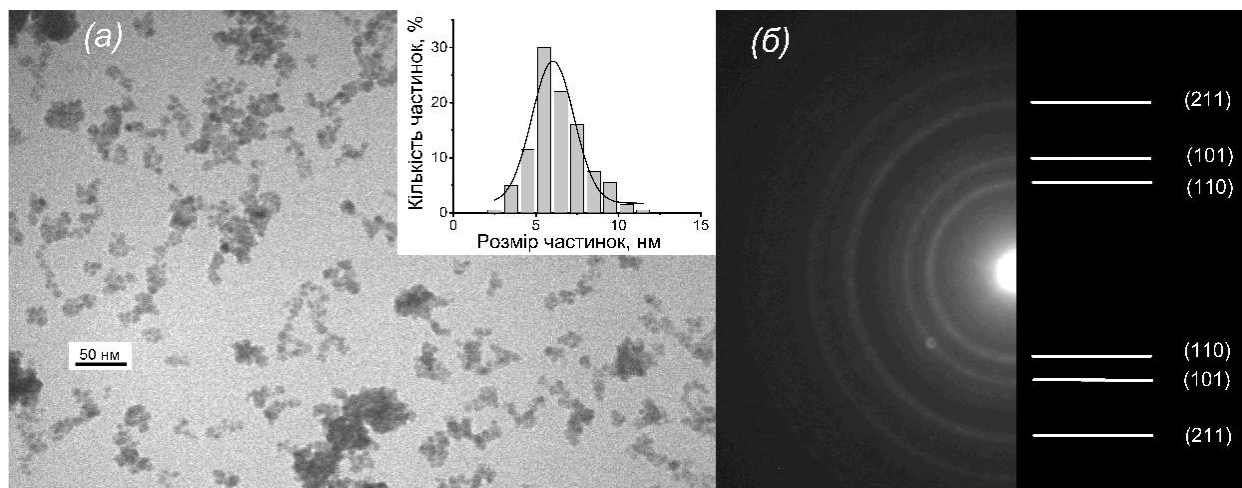


Рис.7. ТЕМ зображення матеріалу, отриманого термічною обробкою ксерогелю при 400 °С впродовж 2 год 20 хв (а) та його електронограма (б).

Встановлено, що середні розміри частинок діоксиду олова в сенсорних наноматеріалах Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂, одержані за даними ТЕМ та РФА, практично співпадають між собою і є меншими, ніж для немодифікованого матеріалу (14 – 15 нм) (табл.2). Зміна розміру частинок діоксиду олова від вмісту активного компоненту для Pt- та Pd-вмісних систем (до 9–12 нм) може обумовлюватися стабілізуючим впливом як платини, так і паладію в процесі спікання матеріалу, який є тим більшим, чим більшим є вміст в сенсорних матеріалах каталітично активних добавок.

Показано, що для Pt- та Pd-вмісних сенсорів залежності R₀ від концентрації введених добавок мають екстремальний характер, як і для матеріалів з більшим розміром частинок, що свідчить про схожі фактори впливу на властивості

Розмір частинок газочутливих сенсорних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого окисненням SnC₂O₄

Зразок	Середній розмір частинок SnO ₂ , нм		Зразок	Середній розмір частинок SnO ₂ , нм	
	за ТЕМ	за РФА		за ТЕМ	за РФА
вихідний SnO ₂	5-6	5,3	2,22 мас.% Pt	12	11,9
без добавок	14-15	13,9	0,24 мас.% Pd	12-13	12,6
0,24 мас.% Pt	14-15	14,2	0,79 мас.% Pd	10-11	10,9
0,88 мас.% Pt	14	14,1	1,50 мас.% Pd	10	10,4
1,42 мас.% Pt	12	12,2	1,80 мас.% Pd	10	10,0
1,73 мас.% Pt	12	12,1	2,45 мас.% Pd	9	8,3

сенсорів. Такими факторами є, зокрема, кількість кисню, хемосорбованого на межі між SnO₂ та активним компонентом, та агрегація частинок (кластерів) платини чи паладію на поверхні газочутливого шару сенсорів з великим вмістом добавки, на користь чого свідчить зменшення величини електричного опору сенсорів на повітрі. Ці ж фактори обумовлюють і екстремальні залежності чутливості до метану сенсорів (рис.8), створених на основі наноматеріалів Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ з меншими розмірами частинок, від вмісту добавок в їх газочутливому шарі. При цьому, величини R₀ та γ для сенсорів на основі SnO₂, синтезованого з оксалату олова (II) є більшими, ніж для сенсорів, створених на основі SnO₂ з розміром частинок 10-11 нм, що обумовлено відносно більшою кількістю кисню, хемосорбованого на матеріалі з розміром частинок 5-6 нм. Внаслідок цього швидкість каталітичної реакції окиснення метану на поверхні сенсора є більшою і більшою є величина відгуку сенсора. Це узгоджується з вищою каталітичною активністю сенсорних наноматеріалів Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂, що мають менші розміри частинок.

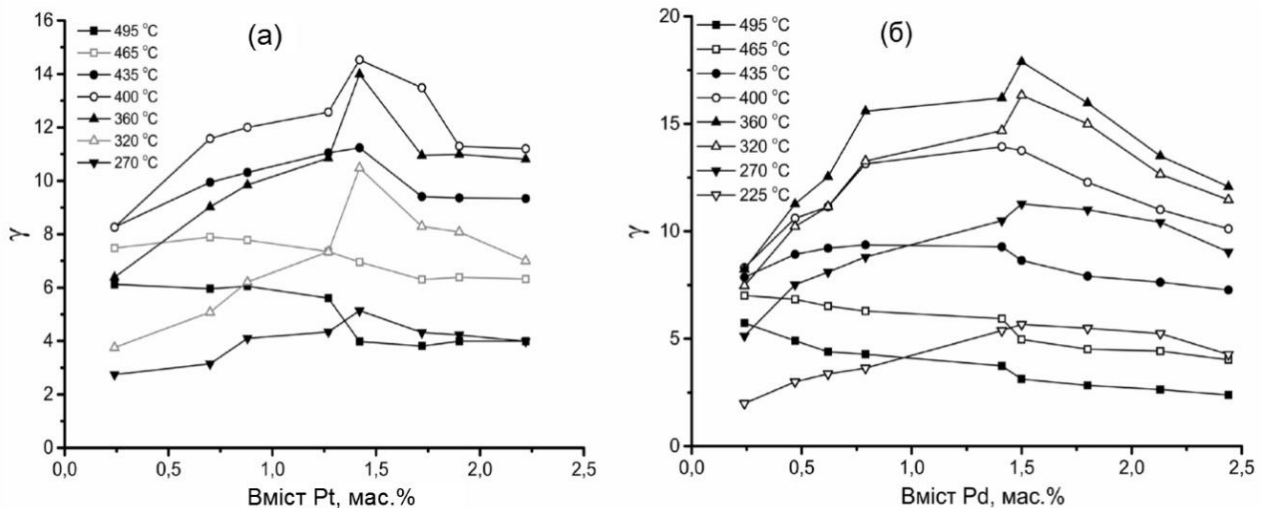


Рис.8. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pt/SnO₂(а) та Pd/SnO₂(б) від вмісту добавки при різних температурах сенсорів.

Для Pt-вмісних сенсорів, на відміну від Pd-вмісних, спостерігається неспівпадіння їх складу, якому відповідають найбільші величини R_0 та γ . Можливою причиною цього може бути спілловєр кисню з поверхні металічної платини на SnO_2 , який підвищує величину R_0 . Крім того, активація хімічно інертної молекули метану на частинках Pt^0 може впливати на швидкість окиснення метану, а відповідно, і на чутливість сенсорів. Наявність фази металічної платини в наноматеріалах Pt/SnO_2 з вмістом платини $\geq 1,42$ мас. % Pt встановлена методами РФА і РФЕС. За даними РФЕС в поверхневому шарі Pt-вмісних матеріалів присутні декілька форм платини з різними енергіями зв'язку її остовних електронів - Pt^0 (71,0 еВ), Pt^{2+} (72,5 еВ) та Pt^{4+} (75,3 еВ). (рис.9, а), що забезпечує високу чутливість сенсорів на основі Pt/SnO_2 .

Показано, що більш висока чутливість сенсорів на основі Pd/SnO_2 обумовлена експериментально встановленою більш високою каталітичною активністю цих наноматеріалів, що забезпечується активними формами паладію у поверхневому шарі сенсорів. За даними РФЕС паладій у поверхневому шарі сенсорних матеріалів знаходиться у двох формах - Pd^0 (337,1 еВ) та Pd^{2+} (338,1 еВ) (рис.9, б), наявність яких є однією з необхідних умов для виявлення високої каталітичної активності систем Pd/SnO_2 в реакції окиснення метану.

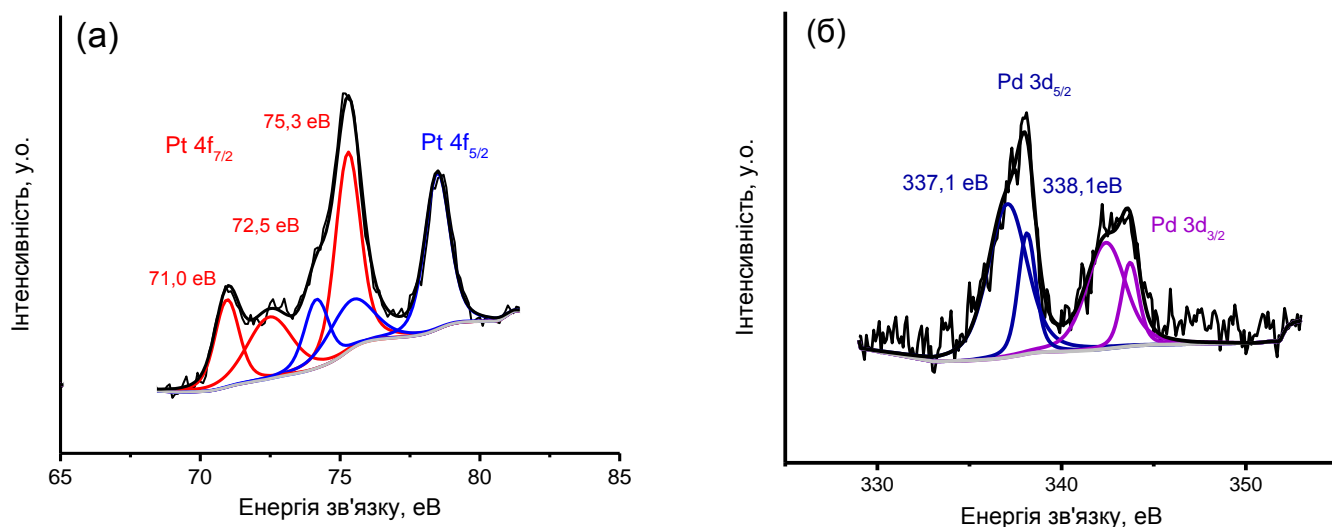


Рис.9. РФЕ спектри платини ($\text{Pt } 4f_{7/2}$ та $\text{Pt } 4f_{5/2}$) для сенсорного наноматеріалу 1,42 мас. % Pt/SnO_2 (а) та паладію ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ та $\text{Pd } 3d_{3/2}$) для 1,50 мас. % Pd/SnO_2 (б).

Отримані паладій- та платиновмісні сенсори є стабільними, динамічними (для Pd-вмісних сенсорів оптимального складу $\tau_{0,9} = 4$ с, а $\tau_{\text{relax}} = 9$ с (рис.10, а)) і вони здатні визначати метан в широкому діапазоні його концентрацій у повітрі (рис.10, б).

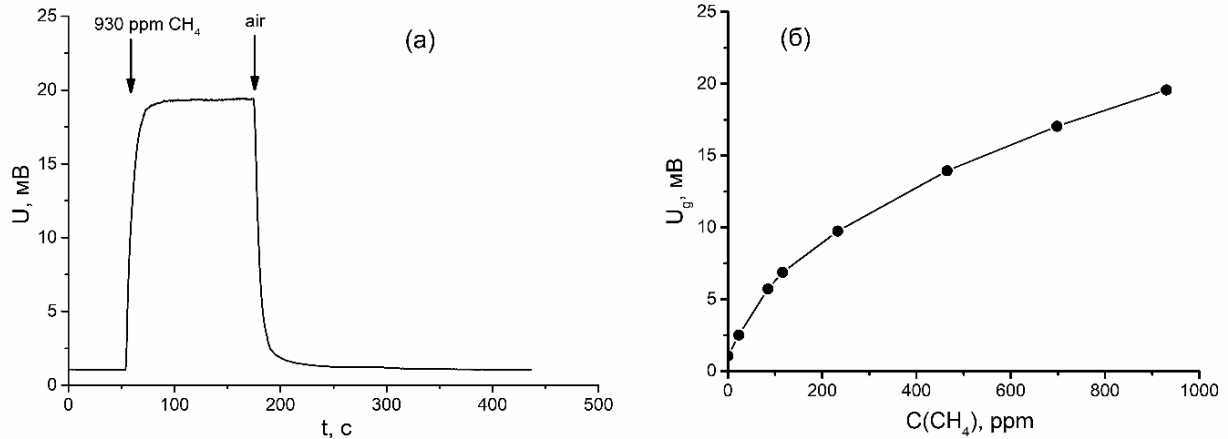


Рис.10. Залежність сигналу сенсора (1,50 мас. %Pd/SnO₂) від часу при заміні оточуючого сенсора повітря на метано–повітряну суміш та навпаки (а) і залежність сигналу сенсора від вмісту метану в повітрі (б) (T= 360 °C).

В п'ятому розділі наведено результати дослідження кінетики окиснення метану на паладійвмісному сенсорному матеріалі оптимального складу. Встановлено, що реакція має перший порядок за метаном та нульовий за киснем (рис.11), що відповідає механізму окиснення метану у відповідності з кінетичною схемою (I), де на першій стадії проходить хемосорбція кисню на поверхні матеріалу, з яким, на другій стадії взаємодіє метан.

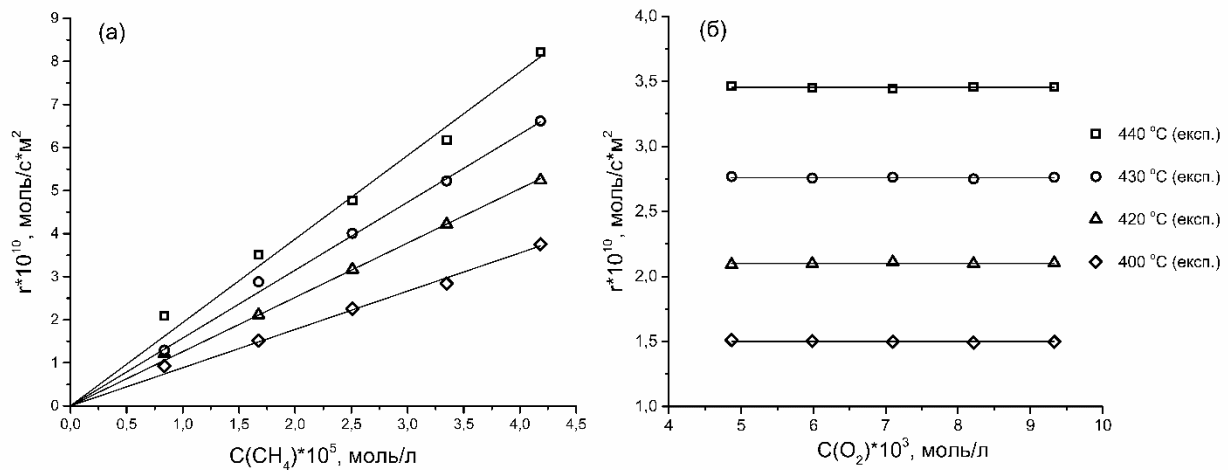
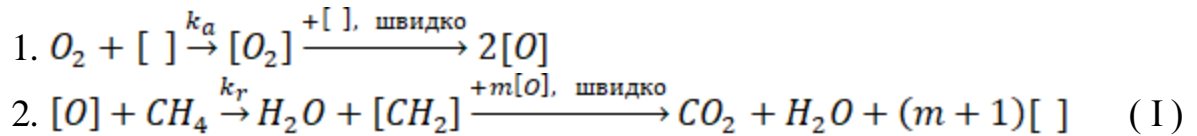


Рис.11. Залежність швидкості окиснення метану на матеріалі оптимального складу від концентрації метану (а) та кисню (б) у газовій суміші при різних температурах.

З врахуванням отриманих кінетичних даних була запропонована математична модель дії сенсора, яка пов'язує зміну провідності сенсора в присутності метану зі швидкістю перебігу реакції окиснення CH_4 на поверхні сенсора. Зокрема, за умови стаціонарного стану реакції швидкість першої та другої стадій стають рівними і це дозволяє виразити ступінь заповнення поверхні сенсора хемосорбованим киснем та провідність сенсора при даній температурі через кінетичні параметри реакції окиснення метану (рівняння 1), лінеаризована форма якого представлена рівнянням 2:

$$\sigma_g = \sigma_0 + \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + A/C_{\text{CH}_4}} \quad (1) \quad \text{та} \quad \frac{1}{\sigma_g - \sigma_0} = \frac{1}{\sigma_{max} - \sigma_0} + \frac{A}{\sigma_{max} - \sigma_0} \cdot \frac{1}{C_{\text{CH}_4}} \quad (2),$$

де σ_{max} – провідність сенсора за відсутності хемосорбованого на його поверхні кисню, σ_0 – провідність сенсора на повітрі за відсутності CH_4 , $A = 2 \cdot k_a^{ef} \cdot C_{\text{O}_2} / (m + 1) \cdot k_r^{ef}$ – відношення швидкості адсорбції кисню до константи швидкості окиснення метану.

Для перевірки запропонованої моделі вивчено провідність 1,41 мас.% Pd-вмісних сенсорів в залежності від вмісту метану (180 - 930 ppm) у повітрі при температурах 295, 350 та 405 °C (рис.12). Апроксимацію експериментально отриманих залежностей проводили з використанням рівняння 2 за припущенням сталості параметра A та розрахованих з експериментальних даних значень A , σ_{max} та σ_0 .

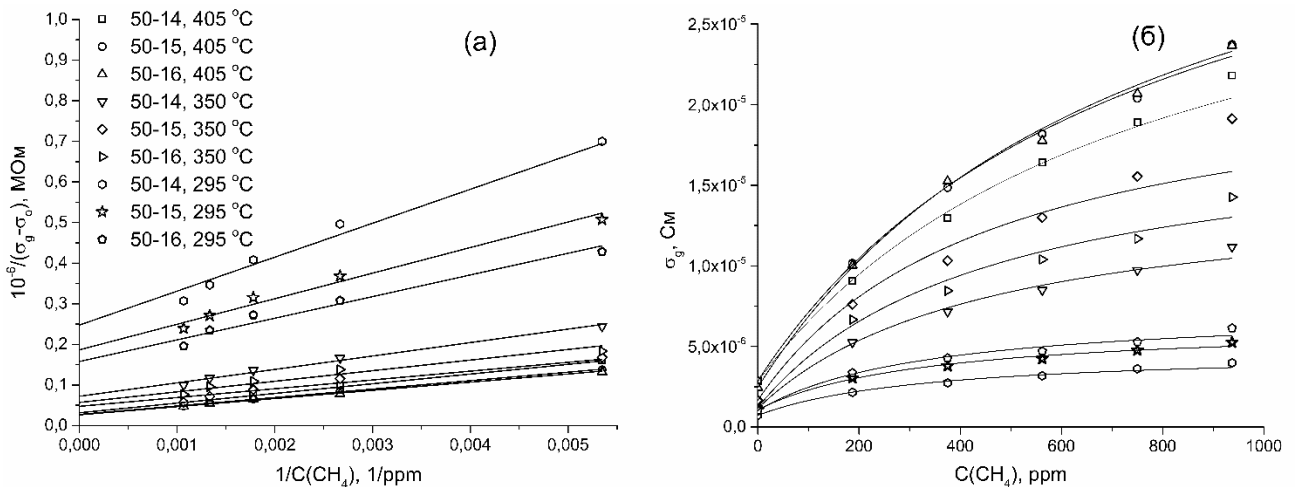


Рис.12. Апроксимація залежності провідності сенсорів від концентрації метану в лінеаризованій формі (а) та апроксимація нелінійної залежності провідності сенсорів від концентрації CH_4 (б) з урахуванням параметрів A та σ_{max} , знайдених за лінеаризованою формою рівняння (2) для трьох сенсорів одного складу (1,41 мас.% Pd/SnO₂) при різних температурах.

Встановлено, що запропонована модель добре описує експериментальні залежності провідності сенсорів від концентрації метану у повітрі, а зроблене

припущення щодо сталості параметру A для сенсорів одного складу є цілком прийнятним.

Для перевірки впливу різного складу сенсора на точність апроксимації експериментальних даних із залученням запропонованої моделі були досліджені залежності провідності від концентрації метану для платиновмісних сенсорів на основі діоксиду олова з різним вмістом добавок платини, кожен при температурі своєї максимальної чутливості. Встановлено (табл. 3), що і в цьому випадку математична модель з достатньою точністю описує експериментальні дані.

При перевірці впливу морфології діоксиду олова на точність опису експериментальних даних по залежностям провідності від концентрації метану у повітрі для платино- та паладійвмісних сенсорів, створених на основі SnO_2 з меншим розміром частинок, встановлено, що модель добре описує експериментальні дані (табл.3).

Таблиця 3

Розраховані параметри A , σ_{max} та σ_0 для досліджених сенсорів

Вихідний SnO_2	Середній розмір частинок 10 – 11 нм				Середній розмір частинок 5 – 6 нм		
	Добавка, мас. %	1,41% Pt	0,26% Pt	0,72% Pt	1,76% Pt	1,50% Pd	1,42% Pt
$T, ^\circ\text{C}$		350	405	350	325 295	360	400
$\sigma_{max} \times 10^6, \text{Cm}$		18,79	54,27	6,07	3,87 2,35	6,02	6,53
$\sigma_0 \times 10^6, \text{Cm}$		1,22	4,15	0,48	0,28 0,20	0,27	0,31
A		458	560	459	544 480	340	553
$\Delta, \%$		5,0	2,4	3,3	1,5 2,8	4,4	4,5

Дослідження динамічних характеристик (швидкодія та релаксація) паладійвмісного сенсора оптимального складу при перехідних процесах, коли змінюється газове середовище, що оточує сенсор, показало, що модель, на основі кінетичної схеми (I) добре описує залежності сигналу сенсора від часу і в не стаціонарних умовах. Встановлено, що модель описує експериментальні дані по швидкодії та релаксації сенсора з наступними коефіцієнтами кореляції: $R^2=0,9983$ при $325\text{ }^\circ\text{C}$, $R^2=0,9926$ при $350\text{ }^\circ\text{C}$ та $R^2=0,9993$ при $380\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, запропонована у роботі математична модель дії сенсора досить точно описує залежності провідності сенсора від концентрації метану, його швидкодії і релаксації. Встановлена незалежність точності апроксимації експериментальних даних від морфології сенсорного матеріалу та хімічної природи каталітично-активної добавки вказує на загальний характер запропонованої моделі, що описує механізм формування чутливості сенсора, в якому вирішальну роль відіграє гетерогенно-каталітичне окиснення газу, що аналізується, киснем, який хемосорбований на поверхні сенсора.

ВИСНОВКИ

1. Золь-гель методом з використанням різних прекурсорів одержано наноматеріали на основі діоксиду олова з різним розміром частинок (5-6 нм і 10-11 нм), на основі яких сформовано сенсорні напівпровідникові матеріали Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ з різним вмістом каталітично-активних добавок. Методами ТЕМ і РФА встановлено, що добавки платини і паладію стабілізують розміри частинок діоксиду олова в процесі високотемпературного формування сенсорних наноматеріалів.

2. Методом РФЕС вивчено стан поверхневого шару сенсорних матеріалів Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ і для всіх встановлено наявність в ньому хемосорбованого кисню з енергією зв'язку остовних O 1s_{1/2} електронів E_{зв} = 532,1–532,5 еВ. Виявлено, що в наноматеріалах Pt/SnO₂ платина знаходиться в трьох формах: Pt⁰ (E_{зв} = 70,8–71,0 еВ), Pt²⁺ (E_{зв} = 72,2–72,6 еВ) і Pt⁴⁺ (E_{зв} = 75,0–75,3 еВ), а паладій в Pd/SnO₂ – у двох формах: Pd⁰ (E_{зв} = 336,5–337,1 еВ) і Pd²⁺ (E_{зв} = 337,3–338,2 еВ).

3. Встановлено високу каталітичну активність сенсорних наноматеріалів на основі Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ з різним вмістом каталітично-активних добавок в реакції окиснення метану (930 ppm CH₄). Дослідження кінетики окиснення метану на оптимальному сенсорному наноматеріалі Pd/SnO₂ показало, що реакція перебігає за першим порядком по метану і за нульовим – по кисню.

4. Створено Pt- та Pd-вмісні сенсори на основі SnO₂ з різними розмірами частинок. Показано, що введення Pt та Pd приводить до підвищення чутливості сенсорів до CH₄ при всіх досліджених температурах, при цьому паладієві сенсори є більш чутливими порівняно з платиновими. Встановлено, що менший розмір наночастинок матеріалу газочутливого шару сенсорів обумовлює їх вищу чутливість до метану. Знайдено, що максимальну чутливість до 930 ppm метану ($\gamma = 17,8$) проявляють сенсори з меншими розмірами частинок на основі 1,5 мас.%Pd/SnO₂ при 360 °С. Такі сенсори мають хорошу швидкодію ($\tau_{0,9} = 4$ с, $\tau_{rel} = 9$ с), достатню стабільність протягом тривалого часу їх роботи та можуть вимірювати метан в широкому інтервалі його концентрацій в повітрі.

5. Співставлення характеристик сенсорів (величин електричного опору на повітрі та відгуку до CH₄) створених на основі нанорозмірних матеріалів Pt/SnO₂, Pd/SnO₂ з різним вмістом каталітично-активних добавок при різних температурах їх роботи з каталітичною активністю відповідних Pt- і Pd-наноматеріалів в реакції окиснення метану дозволило встановити вплив особливостей перебігу цієї реакції на поверхні сенсорів на формування їх газочутливих властивостей.

6. Запропоновано математичну модель дії сенсора, яка пов'язує зміну провідності сенсора зі швидкістю перебігу реакції окиснення метану на поверхні сенсора, і з високою точністю описує залежність провідності сенсора від концентрації метану, його швидкодію і релаксацію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **G.V. Fedorenko.** Semiconductor Adsorption Sensors Based on Nanosized Pt/SnO₂ Materials and Their Sensitivity to Methane / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – v.89, No 12. – P.2259 – 2262. (*Особистий внесок автора: синтез наноматеріалу, вивчення характеристик сенсорів, участь у написанні статті*).
2. **Fedorenko G.** Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO₂ nanomaterials for methane detection in air /**G. Fedorenko**, L. Oleksenko, N. Maksymovych, G. Skolyar, O. Ripko //Nanoscale Research Letters. – 2017. –v.12. – P.329 – 337. (*Особистий внесок автора: одержання сенсорних наноматеріалів Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію та сенсорів на їх основі, вивчення електричного опору сенсорів на повітрі та відгуку сенсорів до CH₄ при різних температурах сенсорів, участь у написанні статті*).
3. Олексенко Л.П. Розробка умов створення напівпровідникових сенсорів метану на основі SnO₂ / Л.П. Олексенко, **Г.В.Федоренко**, Н.П. Максимович, В.П. Ручко // Украинский химический журнал. – 2017. – т.83, №3. – С. 30 – 36. (*Особистий внесок автора: синтез нанорозмірного SnO₂, створення напівпровідникових сенсорів метану та вивчення їх характеристик, участь у написанні статті*).
4. **Федоренко Г.В.** Каталітична активність в окисненні метану сенсорних наноматеріалів Pd/SnO₂/ **Г.В. Федоренко**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович // Вісник Київського Університету. Серія Хімія. – 2017. – вип.53, № 1. – С. 57 – 59. (*Особистий внесок автора: одержання каталізаторів Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію, вивчення каталітичної активності нанесених систем Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану, участь у написанні статті*).
5. Олексенко Л.П. Платиносодержащие адсорбционно-полупроводниковые сенсоры на основе наноразмерного диоксида олова для детектирования метана / Л.П. Олексенко, **Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович // Теоретическая и экспериментальная химия. –2017. – т.53, № 4. – С.244 – 249. (*Особистий внесок автора: синтез сенсорних наноматеріалів Pt/SnO₂ та створення сенсорів на їх основі, вивчення характеристик сенсорів, участь у написанні статті*).
6. **Федоренко Г.В.** Вплив хімічного складу сенсорів на основі нанорозмірного SnO₂ на механізм чутливості / **Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович, Г.І. Сколяр, О.П. Ріпко, І.П. Матушко, Л.П. Олексенко // Тези доповідей Тринадцятої Всеукраїнської конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 25–27 квітня 2012 р. –Київ (Україна). – С.129.
7. **Федоренко Г.В.** Чутливість до метану Pd-вмісних сенсорів на основі нанорозмірного SnO₂ та механізм їх дії /**Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, Г.І. Сколяр, Н.М. Деркаченко // Тези

- доповідей Всеукраїнської з міжнародною участю конференції молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні». – 15–16 травня 2012. – Київ (Україна). – С.204–205.
8. **Федоренко Г.В.** Динамічні характеристики адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів на основі Pd/SnO₂ та їх зв'язок із гетерогенно-каталітичною реакцією на поверхні газочутливого шару/ **Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, І.П. Матушко, Н.М. Деркаченко // Тези доповідей П'ятнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 21 – 23 травня 2014 р. – Київ (Україна). – С.93.
 9. **Федоренко Г.В.** Нанорозмірні матеріали Pt/SnO₂ для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів / **Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, І.П. Матушко, Г.І. Сколяр, О.П. Ріпко // Тези доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні». – 13–15 травня 2015 р. – Київ, Україна. – С.198.
 10. **Федоренко Г.В.** Адсорбційно-напівпровідникові сенсори до метану на основі допованого платиною нанорозмірного SnO₂/ **Г.В. Федоренко**, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко, І.П. Матушко, Г.І. Сколяр, О.П. Ріпко // Тези XVI міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 20 – 22 травня 2015 р. – С.100.
 11. **Fedorenko G.V.** Influence of Pt additives to nanosized SnO₂ on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to methane / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko, G.I. Skolyar, O.P. Ripko // Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano 2015). – 26 – 29 August 2015. – Lviv (Ukraine). – P.59.
 12. **Fedorenko G.V.** Nanosized Pd/SnO₂ materials for adsorption semiconductor sensors to methane / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko, G.I. Skolyar, O.P. Ripko // Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and workshop «Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials». – 17–18 May 2016. – Kyiv (Ukraine). – P.100.
 13. **Федоренко Г.В.** Сенсори на основі нанорозмірного діоксиду олова для детектування витоків газів / **Г.В. Федоренко**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко, О.П. Ріпко, Г.І. Сколяр // Матеріали XVII міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – 18 – 20 травня 2016 року. – Київ (Україна). – С. 145.
 14. **Fedorenko G.V.** Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO₂ nanomaterials for methane detection in air / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, G.I. Scolyar, O.P. Ripko // Book of abstracts of International

- research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2016). – 24 – 27 August 2016. – Lviv (Ukraine). – P. 67.
15. **Fedorenko G.V.** Semiconductor sensors for methane control in air/ **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko // Proceedings of Ukrainian-Polish Conference «The problems of air pollution and purification: control, monitoring, catalytic, photocatalytic and sorption methods of treatment». – 6 – 8 November 2016. – Kyiv (Ukraine). – P.88.
 16. **Федоренко Г.В.** Перспектива використання напівпровідникових наноматеріалів на основі SnO₂ для визначення метану в повітрі / **Г.В. Федоренко**, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, О.П. Ріпко, Г.І. Сколяр // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». – 21–23 листопада 2016 р. – Київ (Україна). – С.168 - 169.
 17. **Fedorenko G.V.** Nanosized Pt/SnO₂ materials and perspectives of their use in adsorption semiconductor sensors / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, O.P. Ripko, G.I. Skolyar // Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and workshop «Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials». – 24 – 25 May 2017. – Kyiv (Ukraine) . – P.56.
 18. **Fedorenko G.V.** Nanosized tin dioxide modified by Pt as gas sensitive material for semiconductor sensors to methane detection in air / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko, O.P. Ripko, G.I. Skolyar // IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9). – 4 – 9 June 2017. – Kyiv (Ukraine) . – P.204.
 19. **Fedorenko G.V.** Gas sensitive materials based on nanosized tin dioxide doped by palladium for adsorption semiconductor sensors to methane / **Fedorenko G.V.**, Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Skolyar G.I., Ripko O.P. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO – 2017). – 23 – 26 August 2017 (Chernivtsi, Ukraine). – P.184.
 20. **Fedorenko G.V.** Influence of CH₄ oxidation process on the sensitivity to methane of Pt, Pd-containing adsorption semiconductor sensors / **G.V. Fedorenko**, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, G.I. Skolyar, O.P. Ripko // II Symposium «Modern Problems of Nanocatalysis» NANOCAT 2017. – 24 – 29 September 2017. – Kyiv (Ukraine) . – P. 49.

АНОТАЦІЯ

Федоренко Г.В. Фізико-хімічні, каталітичні та газочутливі властивості до метану Pt, Pd-вмісних сенсорних матеріалів на основі SnO₂. -
Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено встановленню зв'язку між фізико-хімічними властивостями нанорозмірних Pd, Pt-вмісних матеріалів на основі SnO₂, їх каталітичною активністю в реакції окиснення CH₄ та характеристиками створених на їх основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів метану. Золь-гель методом синтезовано наноматеріали на основі SnO₂ та одержано сенсорні матеріали Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ з різним вмістом каталітично-активних добавок. Встановлено стабілізуючий вплив добавок Pd та Pt на розмір частинок наноматеріалів. Створено високочутливі та стабільні сенсори метану, які мають хорошу швидкодію та широкий діапазон вимірювання концентрації CH₄. На основі отриманих даних з'ясовано вплив Pd та Pt на формування газочутливих властивостей сенсорів. Запропоновано механізм чутливості сенсорів до метану та математичну модель дії сенсора.

Ключові слова: діоксид олова, нанорозмірні матеріали, платина, паладій, каталізатори, адсорбційно-напівпровідниковий сенсор, метан.

АННОТАЦІЯ

Федоренко Г.В. Физико-химические, каталитические и газочувствительные свойства к метану Pt, Pd-содержащих сенсорных материалов на основе SnO₂.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Министерства образования и науки Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена установлению связи между физико-химическими свойствами наноразмерных Pd, Pt-содержащих материалов на основе SnO₂, их каталитической активности в реакции окисления CH₄ и характеристиками созданных на их основе адсорбционно-полупроводниковых сенсоров метана. Золь-гель методом синтезированы наноматериалы на основе SnO₂ и получены сенсорные материалы Pd/SnO₂ и Pt/SnO₂ с различным содержанием каталитически активных добавок. Установлено стабилизирующее влияние Pd и Pt на размер частиц наноматериалов. Созданы высокочувствительные и стабильные сенсоры метана, которые имеют хорошее быстродействие и широкий диапазон измерения концентрации CH₄. На основании полученных данных выяснено влияние содержания Pd и Pt на газочувствительные свойства сенсоров. Предложены механизм чувствительности сенсоров к метану и математическая модель действия сенсора.

Ключевые слова: диоксид олова, наноразмерные материалы, платина, палладий, каталізатори, адсорбційно-полупроводниковий сенсор, метан.

SUMMARY

Fedorenko G.V. Physico-chemical, catalytic and gas sensitive properties to methane of Pt, Pd-containing sensor materials based on SnO₂. - Manuscript.

Thesis for a scientific degree of Candidate of Science in Chemistry by speciality 02.00.04 - Physical chemistry. - Kyiv Taras Shevchenko National University, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to establish relationship between physico-chemical properties, morphology, state of surface layers of nanosized Pd,Pt-containing materials based on SnO₂, their catalytic activities in a reaction of CH₄ oxidation and characteristics of created adsorption semiconductor sensors based on the materials for detection of small concentrations of CH₄ in air. The methods of obtaining and formation of the semiconductor sensor nanomaterials on the base of SnO₂, were developed. The nanomaterials with different particle sizes (10 – 11 nm and 5 – 6 nm) were synthesized by a zol-gel method using various precursors and sensor semiconductor materials Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ with different content of catalytically active additives were obtained. Physico-chemical properties, phase composition, morphology, state of surface layers and catalytic activities in reaction of CH₄ oxidation of the nanosized Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ materials were studied. The sensors on the base of the created nanosized materials with different content of Pd or Pt additives were made and their characteristics (electrical resistances in air, sensor sensitivities to methane at different sensor temperatures, time of the sensor performance and sensor stabilities) were studied. Stabilized influence of Pt and Pd additives on the particle size of the nanosized SnO₂ were found using TEM and XRD methods. Influence of Pt and Pd content on the process of formation of the electrical sensor resistance in air and its sensitivity to CH₄ at various sensor temperature was found by comparison of the sensor characteristics and catalytic properties of the studied Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ nanomaterials. It was found that sensors with 1,42 wt.% Pt and 1,50 wt.% Pd at 400 °C and 360 °C, correspondingly, had maximal sensor responses to CH₄. The sensors have good dynamic properties ($\tau_{0,9} = 4$ s, $\tau_{relax} = 9$ s) and stable characteristics during their long operation.

The high sensitive sensors to CH₄ based on nanosized materials Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ can measure the presence of methane in air in a wide range of its concentration (25 – 930 ppm). It was found that dynamic properties of the sensors and values of their responses to methane are better than for the most of the existing world analogs that allow to use them not only in gas analytical devices but in leak detectors intended for fast determination of natural gas leakages in air. Mechanism of the sensor sensitivity to CH₄ of the adsorption-semiconductor sensors based on the nanomaterials Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ and a mathematical model of sensor action were proposed.

Key words: tin dioxide, nanosized materials, platinum, palladium, catalysts. adsorption semiconductor sensor, methane.