

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ФЕДОРЕНКО ГЕОРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 544.72+543.272.2+544.478

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.04 - фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Федоренко Г.В.

Науковий керівник Олексенко Людмила Петрівна
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Федоренко Г.В. Фізико-хімічні, каталітичні та газочутливі властивості до метану Pt, Pd-вмісних сенсорних матеріалів на основі SnO₂. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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, Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено встановленню зв'язку між фізико-хімічними властивостями, морфологією, станом поверхневого шару нанорозмірних Pd,Pt-вмісних матеріалів на основі SnO₂, їх каталітичною активністю в реакції окиснення метану та характеристиками створених на їх основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, призначених для визначення малих концентрацій CH₄ в повітрі. В роботі розроблено методики одержання та формування напівпровідникових сенсорних наноматеріалів на основі SnO₂, Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂. Золь-гель методом з використанням різних прекурсорів синтезовано наноматеріали на основі SnO₂ з різним розміром частинок (5 – 6 нм і 10 – 11 нм) та одержано сенсорні напівпровідникові матеріали Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ з різним вмістом каталітично-активних добавок. Досліджено фізико-хімічні властивості, фазовий склад, морфологію, стан поверхневого шару та каталітичну активність в реакції окиснення CH₄ одержаних нанорозмірних Pd, Pt – вмісних матеріалів на основі діоксиду олова. Створено сенсори на основі нанорозмірних матеріалів Pt/SnO₂, Pd/SnO₂ з різним вмістом каталітично активних добавок та вивчено їх характеристики - електричний опір на повітрі, чутливість до метану при різних температурах сенсорів, діапазон вимірювання концентрації метану, швидкодію та стабільність сенсорів при різних температурах їх роботи.

Методами TEM і РФА встановлено стабілізуючий вплив добавок платини і паладію на розмір частинок діоксиду олова в сенсорних матеріалах

(на основі вихідного SnO_2 з середнім розміром частинок як 5 – 6 нм, так і 10 – 11 нм) при їх високотемпературному формуванні. На основі порівняння сенсорних та каталітичних властивостей досліджених Pt,Pd-вмісних наноматеріалів з'ясовано вплив добавок паладію та платини на процеси формування електричного опору на повітрі сенсорів на основі Pd/ SnO_2 , Pt/ SnO_2 та їх чутливості до метану при різних температурах роботи. Знайдено, що максимальний відгук до метану мають сенсори на основі вихідного SnO_2 з середнім розміром частинок 5 – 6 нм, які містять 1,42 мас.% Pt та 1,50 мас.% Pd при 400 °C та 360 °C, відповідно. Встановлено, що всі досліджені сенсори є стабільними протягом їх довготривалої роботи та динамічними, причому для сенсорів на основі вихідного діоксиду олова з меншим середнім розміром частинок характерними є менші значення часів відгуку ($t_{0,9}$) та релаксації (t_{relax}). Зокрема для сенсорів на основі 1,50 мас.% Pd/ SnO_2 , які виявили найвищу чутливість до метану, було знайдено, що $t_{0,9} = 4$ с та $t_{\text{relax}} = 9$ с.

На основі одержаних нанорозмірних матеріалів Pd/ SnO_2 та Pt/ SnO_2 виготовлено адсорбційно-напівпровідникові сенсори CH_4 , які можуть визначати наявність метану у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (25 – 930 ppm). Встановлено, що динамічні характеристики створених сенсорів та їх відгук до метану кращі за переважну більшість існуючих світових аналогів, що дозволяє використовувати їх як в побутових газоаналітичних вимірювальних приладах, так і в течешукачах, призначених для швидкого виявлення витоків природного газу в повітрі. Запропоновано механізм формування чутливості до метану адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі наноматеріалів Pd,Pt/ SnO_2 та створено математичну модель дії сенсора, яка дозволяє описати як залежність провідності сенсора від вмісту метану у повітрі, так і зміну провідності сенсора в часі при заміні його газового оточення з повітряного на метано-повітряне та навпаки.

Ключові слова: діоксид олова, нанорозмірні матеріали, платина, паладій, каталізатори, адсорбційно-напівпровідниковий 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. - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine. – 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 concentration of CH₄ in air. The methods of obtaining and formation of the semiconductor sensor nanomaterials on the base of SnO₂, Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ were developed. The nanomaterials with different particle sizes (5 – 6 nm and 10 – 11 nm) based on SnO₂ 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 the reaction of CH₄ oxidation of the obtained nanosized Pd, Pt – containing materials based of tin dioxide were studied. The sensors on the base of the nanosized materials Pt/SnO₂ and Pd/SnO₂ with different content of catalytically active additives were created and their characteristics (electrical resistances in air, sensor sensitivities to methane at different sensor temperatures, a concentration range of the methane measurement, time of the sensor performance and sensor stabilities) were studied.

Stabilized influence of platinum and palladium additives on the particle size of the tin dioxide nanoparticles in sensor materials (based on initial SnO₂ with average particle size both 5 – 6 nm and 10 – 11 nm) during their high temperature formation were established using TEM and XRD methods. Influence of platinum

and palladium content on the process of formation of the electrical sensor resistance in air and its sensitivity to CH₄ at various temperature of sensor action was found out on the base of comparison of the sensor characteristics and catalytic properties of the studied Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ nanomaterials. It was found that sensors based on initial SnO₂ with average particle size 5 – 6 nm with 1.42 wt.% Pt and 1.50 wt.% Pd at 400 °C and 360 °C, correspondingly, had maximal sensor responses to methane. Stability during long-term operation for all studied sensors and their good dynamic properties was established. It was found that the values of response time ($t_{0,9}$) and relaxation time (t_{relax}) for the sensors based on initial tin dioxide with lower average particle size were smaller. In particular, for sensors based on 1.50 mass% Pd/SnO₂, with the highest sensitivity to methane, $t_{0,9} = 4$ s and $t_{\text{relax}} = 9$ s was found.

The adsorption-semiconductor sensors to CH₄ created on the base of the obtained nanosized materials Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ can measure the presence of methane in air in a wide range of its concentrations (25 – 930 ppm). It was found that dynamic properties of the created sensors and values of their responses to methane are better than for the most of existing world analogs that allow to use the developed sensors either in domestic gas analytical devices or in leak detectors intended for fast determination of natural gas leakages in air. The mechanism of the sensor sensitivity to methane of the adsorption-semiconductor sensors based on the nanomaterials Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ and a mathematical model of sensor action were proposed. The model could describe the dependence of the sensor conductivity on methane content in air and change in the conductivity of the sensor in time when replacing of its gas environment from air to methane-air mixture and from methane-air mixture to air occur.

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

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 в обговоренні результатів та 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 створення 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, що 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 / **G.V. Fedorenko**, 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.

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ МЕТАНУ ТА МЕХАНІЗМ ЇХ ФУНКЦІОНУВАННЯ	20
1.1. Визначення вмісту метану в атмосфері повітря	21
1.1.1. Сенсори для детектування витоків метану в повітрі	21
1.1.2. Адсорбційно-напівпровідникові газові сенсори	25
1.2. Механізм гетерогенно-каталітичного окиснення метану	30
1.3. Вплив добавок різної хімічної природи на властивості адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів	37
1.4. Теоретичні уявлення про механізм функціонування адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів	49
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	58
2.1. Матеріали та реактиви	58
2.1.1. Синтез нанорозмірного SnO ₂ з SnCl ₄ ×5H ₂ O та етиленгліколю	58
2.1.2. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів	58
2.1.3. Виготовлення матеріалів на основі SnO ₂ , Pt/SnO ₂ та Pd/SnO ₂ для фізико-хімічних, кінетичних та каталітичних досліджень	60
2.2. Методики та методи дослідження	60
2.2.1. Методика дослідження сенсорних характеристик виготовлених адсорбційно-напівпровідникових сенсорів	60
2.2.2. Визначення питомої поверхні газочутливих сенсорних матеріалів методом теплової десорбції аргону	62
2.2.3. Метод диференціального термічного аналізу	63

	11
2.2.4. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія	64
2.2.5. Рентгенофазовий аналіз	65
2.2.6. Трансмисійна електронна мікроскопія	65
2.2.7. ІЧ-спектроскопія	66
2.2.8. Методика дослідження каталітичної активності матеріалів в реакції окиснення метану	66
2.2.9. Дослідження кінетики окиснення метану	67
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ДОБАВОК Pt I Pd НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА ГАЗОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ДО CH ₄ СЕНСОРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO ₂ , ОТРИМАНОВОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ З SnCl ₄ ·5H ₂ O ТА ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ	69
3.1. Фізико-хімічні властивості Pd- та Pt-вмісних сенсорних матеріалів на основі нанорозмірного SnO ₂ , отриманого золь-гель методом з SnCl ₄ ×5H ₂ O та етиленгліколю	69
3.2. Газочутливі властивості до метану та каталітична активність Pt-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO ₂ , отриманого в ході золь-гель процесу з SnCl ₄ ×5H ₂ O та етиленгліколю	74
3.3. Газочутливі властивості до метану та каталітична активність Pd-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO ₂ , отриманого в ході золь-гель процесу з SnCl ₄ ×5H ₂ O та етиленгліколю	86
РОЗДІЛ 4. Pt, Pd–ВМІСНІ СЕНСОРИ НА МЕТАН НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНОВОГО ОКИСНЕННЯМ ОКСАЛАТУ ОЛОВА РОЗЧИНОМ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ	98
4.1. Нанорозмірний діоксид олова, отриманий окисненням оксалату олова розчином пероксиду водню	98

	12
4.2. Фізико-хімічні властивості нанорозмірних сенсорних матеріалів Pd/SnO ₂ та Pt/SnO ₂ на основі діоксиду олова, отриманого в ході окиснення SnC ₂ O ₄ розчином пероксиду водню	103
4.3. Сенсорні та каталітичні властивості Pt-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO ₂ , отриманого в ході окиснення SnC ₂ O ₄ розчином пероксиду водню	107
4.4. Сенсорні та каталітичні властивості Pd-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO ₂ , отриманого в ході окиснення SnC ₂ O ₄ розчином пероксиду водню	117
РОЗДІЛ 5. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ ТА ЙОГО РОЛЬ У ФОРМУВАННІ ПРОВІДНОСТІ Pt-, Pd-ВМІСНИХ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ	128
5.1. Кінетика окиснення метану та її вплив на газочутливі властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів - основа математичної моделі дії сенсорів	128
5.2. Формування динамічних характеристик сенсорів в рамках математичної моделі їх дії	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	150
ВИСНОВКИ	176
ДОДАТОК	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

- ppm* – *parts per million* (одна мільйонна частка) ;
- ДТА-ДТГ* – *диференційний термічний та термогравіметричний аналіз*;
- РФЕС* – *рентгено-фотоелектронна спектроскопія*;
- ТЕМ* – *трансмісійна електронна мікроскопія*;
- % мас.* – *масовий процент*;
- нм* – *нанометр*;
- S_{nut}* – *питома поверхня, м²/г*;
- eV* – *електрон-вольт*;
- мкм* – *мікрометр*;
- % об.* – *об'ємний процент*;
- X_{CH₄}* – *ступінь перетворення метану, %*;

ВСТУП

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/SnO₂, Pd/SnO₂ 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/SnO₂, Pd/SnO₂ 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/SnO₂, Pt/SnO₂; каталітична реакція окиснення CH₄ на сенсорних Pd-, Pt-вмісних матеріалах на основі нанорозмірного SnO₂; математична модель дії сенсорів.

Предмет дослідження – нанорозмірні напівпровідникові матеріали на основі SnO₂, Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ з різним вмістом паладію та платини; фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Pd, Pt-вмісних матеріалів; характеристики сенсорів на основі Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ 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 CH₄, 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 переважної більшості існуючих світових аналогів, що дозволить використовувати створені сенсори в газоаналітичних приладах і течешукачах метану. Результати дисертаційної роботи впроваджені в

учбовий 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 Джаганом В.М., к.х.н., ст.н.сп. Інституту 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.

РОЗДІЛ 1

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ МЕТАНУ
ТА МЕХАНІЗМ ЇХ ФУНКЦІОНУВАННЯ

Контроль наявності різноманітних токсичних (CO , оксиди азоту, NH_3 , H_2S) і вибухонебезпечних (CH_4 , H_2 та ін.) газів є актуальною проблемою, оскільки викиди таких газів в оточуюче повітря здатні призвести до негативного впливу на людський організм та до значних руйнувань. Одним з найбільш широко вживаних у промисловості та побуті газів є природний газ. Його основний компонент, метан, здатен утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям, що щорічно стає причиною численних нещасних випадків. Інша небезпека метану полягає у його впливі на екологію, адже метан – один з парникових газів (рис.1.1). І хоча об'єми викидів вуглекислого газу і перевищують викиди метану, проте останній виявляє в 25 разів більш сильний парниковий ефект [1].

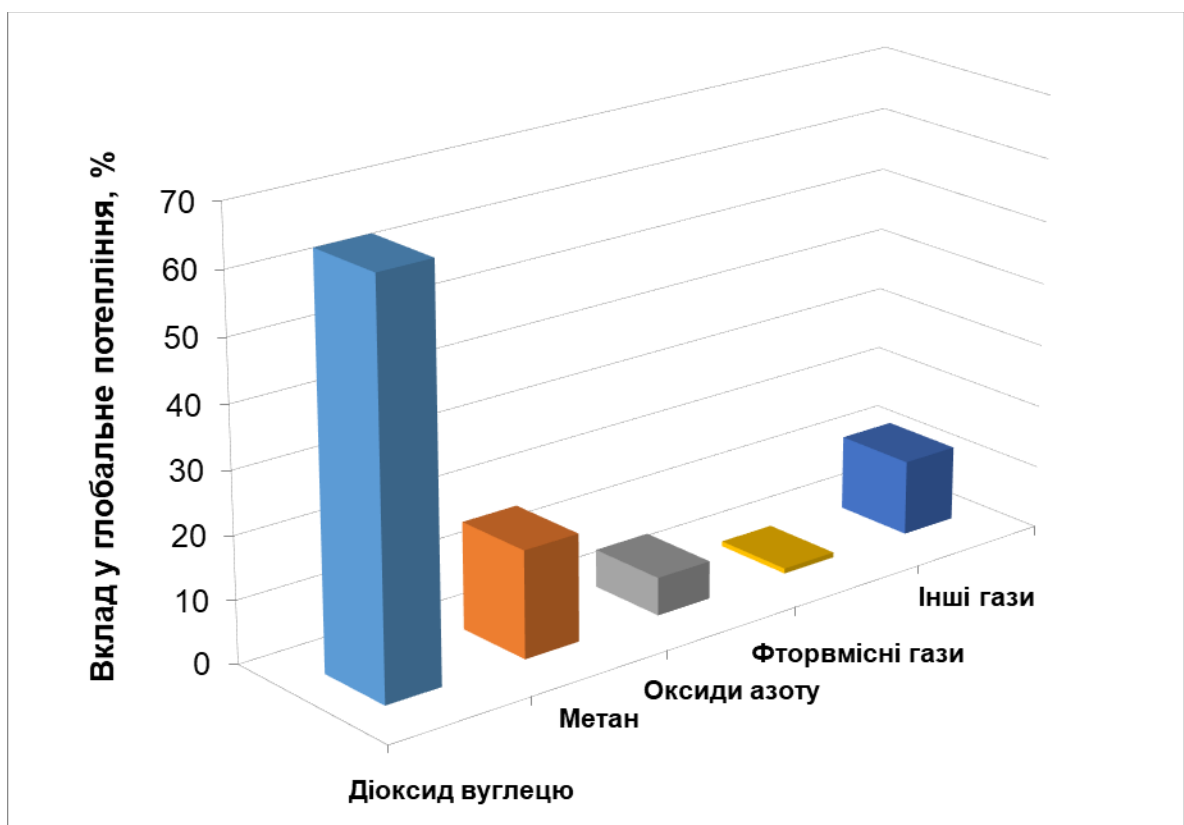


Рис.1.1. Внесок найбільш поширених газів у глобальне потепління [1].

За цих умов необхідність детектування витоків метану стає все нагальнішою задачею. Оскільки основним компонентом природного газу є метан, то визначення малих концентрацій CH_4 в повітрі допоможе запобігти накопиченню природного газу у вибухонебезпечних концентраціях та має мінімізувати економічні втрати від його витоків.

1. 1. Визначення вмісту метану в атмосфері повітря

Сучасні фізико-хімічні методи кількісного визначення метану в повітрі базуються на використанні різноманітних підходів, які, зокрема, визначаються можливістю детектування метану із використанням певного приладу - газового хроматографу, масспектрометра, ІЧ-спектрометра та ін. Ці методи є досить точними, але їх використання обмежене місцем розташування відповідного приладу та можливе лише за наявності додаткових засобів для їх реалізації, відповідної методики відбору проб та їх дороговизни. На відміну від таких методів використання сенсорів дозволяє проводити вимірювання метану безпосередньо на місці витoku за допомогою портативних газоаналітичних приладів.

1.1.1. Сенсори для детектування витоків метану в повітрі

Для контролю вмісту CH_4 у повітрі використовують газоаналітичні прилади на основі різних типів сенсорів метану, основними з яких є термокаталітичні, електрохімічні, інфрачервоні, фотоакустичні, ультразвукові, теплопровідні та адсорбційно-напівпровідникові [2–6].

Робота сенсорів термокаталітичного типу базується на каталітичному окисненні досліджуваного газу у повітрі [3]. Такі сенсори складаються з пари чутливих елементів – робочого та порівняльного. Робочий елемент представляє собою платинову спіраль, на яку нанесено каталітично-активну речовину. Конструкція порівняльного елементу є подібною, але каталітично-активна речовина на ньому відсутня. Окиснення досліджуваного горючого газу може відбуватись лише на робочому чутливому елементі та проходить з

виділенням тепла, що, в свою чергу, призводить до збільшення електричного опору платинової спіралі та формування сигналу сенсора, величина якого пропорційна концентрації досліджуваного газу. Порівняльний елемент сенсора є необхідним для компенсації змін температури, тиску та вологості оточуючого повітря, які в однаковій мірі впливають на обидва елементи. Сенсор термокаталітичного типу здатний працювати до нижньої межі вибуховості, яка для метану складає 5 об.% у повітрі [3]. Головними недоліками таких сенсорів є їх невисока чутливість та схильність до отруєння деякими домішками повітря. Крім цього, високі концентрації досліджуваного газу в атмосфері здатні зіпсувати термокаталітичний сенсор чи зменшити час його працездатності.

Електрохімічні сенсори використовуються, як правило, для виявлення токсичних і вибухонебезпечних газів в діапазоні дуже малих концентрацій, що складають мільйонні об'ємні доли (ppm) [3], ними можна вимірювати і метан у повітрі [5, 6]. Електрохімічні сенсори мають у своєму складі два електроди, що розділені шаром електроліту і розміщені у невеликому корпусі з дифузійною мембраною, через яку може проходити метан. Електроди електрохімічних сенсорів приєднані до зовнішнього електричного ланцюга. Газ проходить в сенсор через проникну мембрану, і в результаті електрохімічної реакції генерується слабкий струм. Кількість газу, що потрапляє у сенсор через мембрану лімітується швидкістю дифузії, а тому сила струму, який генерується сенсором, є пропорційною до концентрації газу в повітрі. Проте при роботі електрохімічні сенсори витрачають електроліт і їх чутливість до метану не є високою - за літературними даними, поріг чутливості для них складає 3000 ppm CH₄ [6].

Наявність характерного спектру поглинання ІЧ-випромінювання для певного аналізованого газу обумовлює можливість застосування для їх детектування інфрачервоних газових сенсорів. У трасових та точкових інфрачервоних датчиках використовуються джерела модульованого інфрачервоного випромінювання з двома різними довжинами

випромінюваних хвиль, одна з яких є характерною для газу, концентрацію якого необхідно виміряти, а інша – практично не поглинається ним та атмосферними газами [3]. Сигнали від обох приймачів інфрачервоного випромінювання посилюються, а після їх обробки генерується вихідний сигнал, пропорційний концентрації досліджуваного газу. Подібні датчики можуть бути виготовлені у вигляді ПЧ-камери, яка дозволяє одночасно вести спостереження за достатньо великою ділянкою місцевості [7]. Проте для своєї роботи ПЧ-система потребує безперешкодного шляху між джерелом і детектором. Крім того, вони не є високочутливими і тому іноді потребують утворення газо-повітряної хмари достатньо великого розміру, оскільки величина мінімальної концентрації газу (зокрема, метану), яку здатна виміряти ПЧ-система є достатньо великою.

Фотоакустичні інфрачервоні датчики придатні для виявлення дуже низьких концентрацій токсичних і горючих газів у повітрі [3]. В ході детектування проба аналізованого газу вводиться у вимірювальну камеру і піддається впливу імпульсного інфрачервоного випромінювання певної довжини хвилі. При цьому поглинання інфрачервоного випромінювання буде пропорційним концентрації досліджуваного газу. У процесі поглинання імпульсного інфрачервоного випромінювання відбувається послідовне нагрівання та охолодження газу, що аналізується і це приводить до змін тиску в камері, які фіксуються за допомогою чутливого мікрофона, розташованого всередині фотоакустичного інфрачервоного датчика. Фотоакустичні датчики є ефективними, але достатньо дорогими внаслідок їх складної конструкції.

Ультразвукова акустична технологія використовується для виявлення витоків газу з систем, що працюють під тиском, шляхом вимірювання ультразвуку, який виникає при витоках газів та поширюється у атмосферу повітря [3]. Ультразвукові детектори газу здатні виявляти його витoki в радіусі до 20 м. На відміну від традиційних методів виявлення газу (точкових або трасових), для роботи ультразвукових детекторів фізичний контакт

досліджуваного газу з самим сенсором не є необхідним, і це дозволяє уникнути утворення вибухонебезпечної суміші горючого газу та оточуючого повітря. На роботу ультразвукового акустичного детектора не впливають такі умови зовнішнього середовища, як зміна напрямку вітру, зниження концентрації газу і напрямок його витоку, які мають місце для більшості газових систем, які монтуються ззовні.

Детектор за теплопровідністю теж може бути використаним для вимірювання вмісту метану у повітрі. Детектор складається з робочого елемента та елемента порівняння [3]. На порівняльний елемент подається чисте повітря для компенсації умов оточуючого середовища. Принцип роботи такого детектора полягає у тому, що наявність у повітрі досліджуваного газу викликає зміни у його теплопровідності, що впливає на температуру робочого елемента, а отже і на величину його електричного опору. Зміна теплопровідності детектора пропорційна концентрації досліджуваного газу. Слід зазначити, що детектори за теплопровідністю не є чутливими і, як правило, залежність їх вихідного сигналу не є лінійною.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори представляють собою тонку плівку напівпровідникового оксиду металу, нанесену на керамічну плату, що може нагріватись [3]. Принцип дії такого сенсора базується на зміні електричної провідності його газочутливого напівпровідникового шару в присутності газу, що аналізується. Каталітичне окиснення газу-відновника (наприклад, водню, монооксиду вуглецю, метану) киснем, хемосорбованим на поверхні напівпровідникового шару, призводить до зменшення кількості хемосорбованого негативно зарядженого кисню на поверхні сенсора, що, в свою чергу, приводить до росту числа носіїв заряду в зоні провідності газочутливого напівпровідникового матеріалу та, відповідно, до зменшення величини електричного опору сенсора у порівнянні з його опором в повітрі [8, 9, 10, 11]. Зміна опору сенсора є пропорційною концентрації досліджуваного газу. Для своєї роботи сенсори потребують нагрівання газочутливого шару, яке необхідне для виникнення його провідності та

перебігу реакції окиснення газу на поверхні напівпровідника. Слід зазначити, що адсорбційно-напівпровідникові сенсори не є селективними, а їх сигнал часто є нелінійним щодо концентрації аналізованого газу. Крім того, як і термokatалітичні сенсори, вони мають схильність до отруєнь агресивними хімічними домішками повітря.

Кожен з описаних типів сенсорів має свої переваги та недоліки, проте у випадку адсорбційно-напівпровідникових сенсорів вдала комбінація газочутливих властивостей з малими масою і габаритами та можливістю роботи в широких температурних умовах оточуючого середовища робить перспективним їх використання в промисловості в якості детектора газосигналізаторів витоків природного газу та у домашньому господарстві для побуту. Затребуваність таких сенсорів підтверджується також тим, що понад 40 % об'ємів продажу датчиків фірми Figaro Engineering Inc. (один зі світових лідерів з виготовлення систем визначення домішок різноманітних газів у повітрі) припадає на побутові детектори витоків природного газу [12].

1.1.2. Адсорбційно-напівпровідникові газові сенсори метану

Більшість адсорбційно-напівпровідникових сенсорів мають конструкцію планарного типу [13–20, 21, 22]. На рис.1.2 наведена схема адсорбційно-напівпровідникового сенсору планарного типу, представленого в [23, 24].

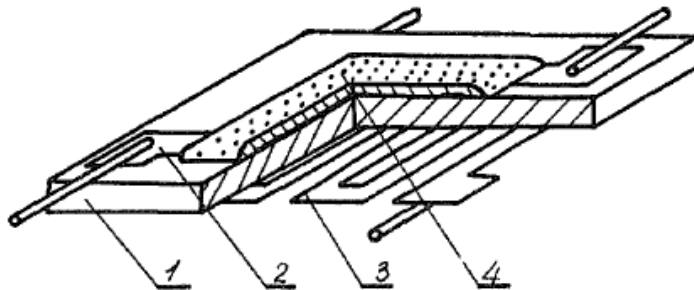


Рис.1.2. Схема адсорбційно-напівпровідникового сенсору планарного типу: 1 – керамічна плата, 2 – вимірювальні електроди, 3 – нагрівач сенсора, 4 – газочутливий шар [23].

Сенсор (рис.1.2) складається з плати, виготовленої з хімічно стійкої кераміки чи скла, нагрівача сенсора та вимірювальних електродів, які розміщені з різних сторін плати сенсора та виготовлені з інертних металів (як правило, це платина). Між вимірювальними електродами сенсора влікається газочутливий шар, який відповідає за чутливість сенсора. Наявність нагрівача на керамічній платі дозволяє забезпечувати певну температуру цього газочутливого шару.

В якості матеріалу газочутливого шару можуть використовуватися різні напівпровідники, наприклад CeO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , In_2O_3 , WO_3 [25–42]. Серед них найбільшого поширення набув діоксид олова [43–49], що має необхідні фізико-хімічні властивості та невисоку вартість. По-перше, SnO_2 – це широкозонний напівпровідник n-типу, його провідність є достатньо чутливою до стану його поверхні в інтервалі температур $\sim 25\text{--}525$ °C, коли молекули, адсорбовані на поверхні діоксиду олова, можуть приймати активну участь в хімічних реакціях [50]. По-друге, поверхня SnO_2 виявляє високі адсорбційні властивості щодо кисню та реакційну здатність через наявність вільних електронів у зоні провідності напівпровідників та кисневих вакансій на поверхні [50]. По-третє, діоксид олова є досить хімічно інертною сполукою, що має забезпечувати стабільність роботи сенсорів впродовж тривалого періоду часу [51].

В основі формування чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів лежить зміна кількості кисню хемосорбованого на поверхні його газочутливого шару в газо-повітряній суміші та в чистому повітрі. В присутності метану в його гетерогенно-каталітичному окисненні приймає участь частина хемосорбованого кисню, що зменшує величину стаціонарного ступеня заповнення киснем поверхні газочутливого шару. В свою чергу, зменшення кількості хемосорбованого кисню підвищує число носіїв заряду в зоні провідності газочутливого напівпровідникового матеріалу, а це зменшує опір сенсора [8 – 11]. Таким чином, у формуванні відгуку сенсора важливу роль відіграють каталітичні властивості газочутливого шару, тому для

підвищення чутливості сенсорів діоксид олова допують різноманітними каталітично активними добавками [44–49, 52]. Оскільки метали платинової групи широко відомі своєю високою каталітичною активністю в реакції окиснення метану [53–61], то введення платини чи паладію до складу газочутливого шару сенсорів має підвищити їх чутливість до CH_4 . Варто зазначити, що в ряді випадків добавка може вводитись не з метою підвищення каталітичної активності матеріалу газочутливого шару, а з метою зміни фізичних властивостей самого напівпровідника (наприклад, введення стибію зменшує електричний опір сенсора [62–64]) чи з метою стабілізації або зменшення розміру частинок самого діоксиду олова [65–68].

На характер змін у електричному опорі суттєво впливає і морфологія сенсорного матеріалу. На рис.1.3 показані можливі типи контактів між частинками напівпровідника та розміри і форми області просторового заряду в залежності від ширини контакту між частинками напівпровідника. Область просторового заряду (ОПЗ) – це шар в напівпровідникових частинках в якому розповсюджується електростатичний потенціал хемосорбованого кисню.

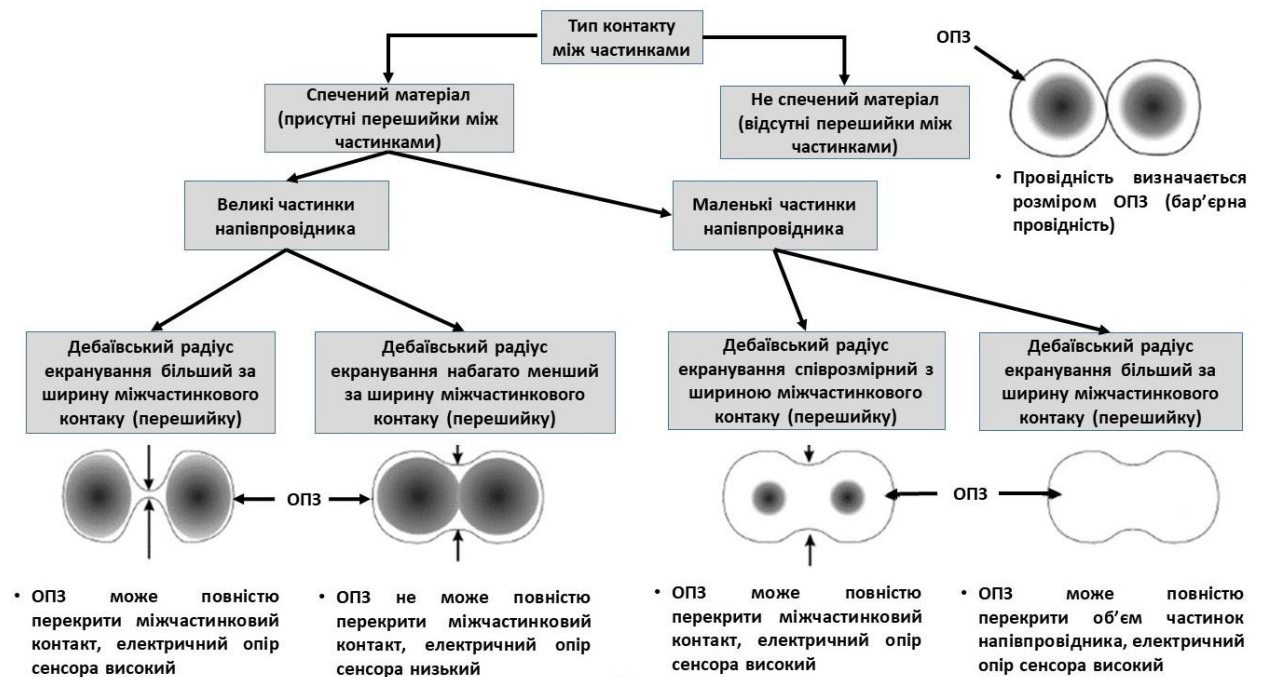


Рис.1.3. Можливі типи контактів між частинками напівпровідника в газочутливому шарі сенсора на основі SnO_2 [8].

Область просторового заряду є певним потенційним бар'єром для електронів зони провідності, через нього порошкові напівпровідники мають вищий опір у порівнянні з монокристалічними. Однією з кількісних характеристик ОПЗ є Дебаївська довжина екранування (вона характеризує відстань, на яку розповсюджується електростатичний потенціал хемосорбованого кисню). За розрахунками для SnO_2 вона складає приблизно 3 нм [69, 70].

Для частинок великого розміру у випадку коли Дебаївська довжина (радіус) екранування є більшою за ширину контакту (перешийку) між частинками напівпровідника, то величина електричного опору сенсора на повітрі буде великою і визначатиметься шириною області просторового заряду в місці контакту (рис.1.3). Якщо Дебаївська довжина екранування менша за ширину контакту між частинками напівпровідника, то величина електричного опору сенсора на повітрі буде малою і визначатиметься шириною контакту між самими частинками.

У випадку частинок малого розміру, для яких міжчастинковий контакт перекривається областю просторового заряду, а Дебаївська довжина екранування співрозмірна чи більша за ширину контакту між частинками напівпровідника (рис.1.3), величина електричного опору на повітрі буде великою і визначатиметься розміром області просторового заряду між частинками. Для нанорозмірних частинок можливим є також випадок, коли область просторового заряду поширюється на весь їх об'єм, і це обумовлює великі значення електричного опору на повітрі сенсорів на їх основі і може спричиняти значне збільшення їх чутливості у присутності газів, що аналізуються. Це робить перспективним використання нанорозмірних матеріалів для виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Вплив розміру частинок на чутливість сенсорів до водню та CO експериментально показано в роботах [70, 71], де зменшення розміру частинок діоксиду олова (< 10 нм) приводить до значного росту чутливості.

Разом з тим, відомі роботи, де зменшення розміру частинок призводить до зменшення величини відгуку (чутливості) сенсорів. Зокрема, в роботі [72]

це було встановлено на прикладі сенсорів виготовлених на основі діоксиду олова, отриманого методом FSP (flame spray pyrolysis) та синтезованого методом співосадження. Було знайдено, що, незважаючи на менший розмір частинок діоксиду олова в сенсорах FSP-SnO₂, останні мають значно меншу чутливість до водню у порівнянні з сенсорами на основі діоксиду олова, отриманого методом співосадження. Автори пояснюють такий результат як впливом умов синтезу самого діоксиду олова (від чого залежать фізичні властивості напівпровідника), так і впливом умов формування газочутливого шару сенсорів, отриманих за різною технологією, на його морфологію. Зокрема, в FSP-сенсорах діоксид олова наноситься безпосередньо на керамічну плату сенсора, а для сенсорів на основі діоксиду олова, отриманого методом співосадження необхідно спочатку сформувати пасту, яка складається з органічної зв'язуючої речовини та порошку SnO₂, з наступним її нанесенням на керамічні плати сенсорів та високотемпературним відпалюванням). Для FSP-SnO₂ було знайдено, що Дебаївська довжина екранування набагато перевищує розмір частинок [72], в результаті чого зміни у кількості хемосорбованого кисню, який витрачається на окиснення газу-відновника, не здатні сильно вплинути на електричний опір сенсора, оскільки ОПЗ продовжує займати весь об'єм як напівпровідника, так і міжчастинкових контактів [73]. Для діоксиду олова, отриманого методом співосадження, Дебаївська довжина екранування є меншою у порівнянні з FSP-SnO₂, а самі частинки діоксиду олова – більшими. Як наслідок, ОПЗ займає не весь об'єм частинок напівпровідника та перешийків (контактів) між ними тому кількість кисню хемосорбованого на поверхні газочутливого шару, здатна ефективно впливати на ширину каналу провідності, який утворюють з'єднані між собою частинки SnO₂ [73].

Таким чином, на сенсорні характеристики впливають як каталітичні властивості сенсорного матеріалу так і морфологія матеріалу газочутливого шару (через розмір частинок та міжчастинкові контакти, які формують канали провідності в газочутливому шарі). Зменшення розміру частинок

напівпровідника приводить до підвищення чутливості сенсорів, проте для випадку, коли Дебаївська довжина екранування значно перевищує розміри частинок чи міжчастинкових контактів висока чутливість може не спостерігатись. Оскільки для діоксиду олова Дебаївська довжина екранування становить зазвичай ~ 3 нм, тому для сенсорів на основі діоксиду олова з розміром частинок ~ 6 нм величини відгуку до газів-відновників, таких як метан, мають бути найвищими.

Каталітичну активність сенсорних матеріалів підвищують, зазвичай, введенням каталітично активних добавок, які, до того ж, можуть безпосередньо впливати на ширину області просторового заряду за рахунок їх електронної взаємодії з діоксидом олова [74]. Тому для вивчення процесу формування чутливості сенсорів метану та встановлення механізму їхньої дії необхідним є врахування як особливостей перебігу гетерогенно-каталітичного окиснення метану на поверхні газочутливого шару сенсора у присутності введених добавок, так і їх впливу на фізико-хімічні властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорних матеріалів.

1.2. Механізм гетерогенно-каталітичного окиснення метану

Одним з ключових етапів в процесі окиснення вуглеводнів є активація зв'язку С-Н [75–77], яка, в залежності від умов перебігу реакції та хімічної природи каталізатора, може проходити по-різному. Зокрема, на типових оксидах, що не відновлюються (наприклад, SiO_2), до яких можна віднести більшість напівпровідникових матеріалів газочутливого шару сенсорів та на каталітично активних металах (зокрема, Pt та Pd) окиснення вуглеводнів здійснюється за різними механізмами.

Відомо, що такі оксиди, як, наприклад, La_2O_3 , CeO_2 , MgO , в силу доволі високого ступеня йонності зв'язку Me-O, сприяють гетеролітичному розриву зв'язку С-Н [78–80]. Проте вуглеводні відносяться до дуже слабких кислот (для метану константа дисоціації з відщепленням протону $\text{pK}_a = 46$ [75]), тому їх депротонування можливе лише на сильно основних активних

центрах. Для вказаних оксидів таких центрів є досить мало, до того ж з ними значно сильніше будуть взаємодіяти більш кислотні сполуки та продукти реакції окиснення вуглеводнів (наприклад, CO_2), що й спостерігається в експериментах - вуглекислий газ дійсно є сильним інгібітором окиснення метану на типових оксидах, таких як MgO , SiO_2 і т.д. [81].

Для підтвердження ролі кислотно-основних центрів каталізатора в окисненні вуглеводнів в роботі [75] наведені дані по каталітичній активності оксидних систем Sm_2O_3 та Li/MgO (Li вводився для підвищення основності каталізатора) в окисненні CH_4 та CH_3F , для якого значення pK_a менше, ніж для метану. Встановлено, що наявність фтору підвищила ступені перетворення метану в 7 – 10 разів.

Для діоксиду олова, який відноситься до хімічно стійких оксидів, характерна дуже низька каталітична активність в окисненні метану, особливо при температурах, що відповідають робочим температурам адсорбційно-напівпровідникових сенсорів (220 – 400 °C [82]). Наслідком невисокої каталітичної активності діоксиду олова є низька чутливість до метану адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на його основі. Для підвищення чутливості сенсорів до складу матеріалу газочутливого шару вводять спеціальні каталітично активні добавки, які здатні суттєво підвищити швидкість окиснення метану. Відомо, що найвищу активність в окисненні метану демонструють метали платинової групи. Оскільки основою матеріалів газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є нанесені системи, що включають, зокрема каталітично активну добавку і діоксид олова, тому доцільно розглянути окиснення вуглеводнів на нанесених паладієвих та платинових системах.

Для нанесених металічних систем продукти та характер перебігу окиснення вуглеводнів, зокрема і метану, в значній мірі залежать від умов проведення реакції [75, 76, 83]. На рис.1.4 наведена схема окиснення метану, представлена у роботі [83].

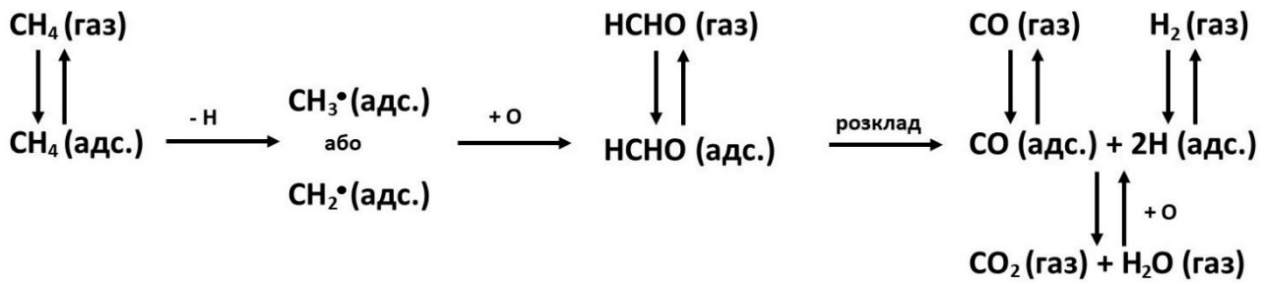


Рис.1.4. Схема окиснення метану на поверхні металічних нанесених кластерів [83].

Очевидно, що найбільш імовірним шляхом розриву зв'язку С-Н на чистій металічній поверхні є гомолітичний механізм [75, 76, 83]. На подальший перебіг реакції, перш за все, буде впливати стан поверхні, зокрема, через кількість хемосорбованого кисню. В свою чергу, на кількість хемосорбованого кисню впливатиме склад газової суміші – чим більше в ній кисню, тим глибше буде проходити процес окиснення вуглеводню.

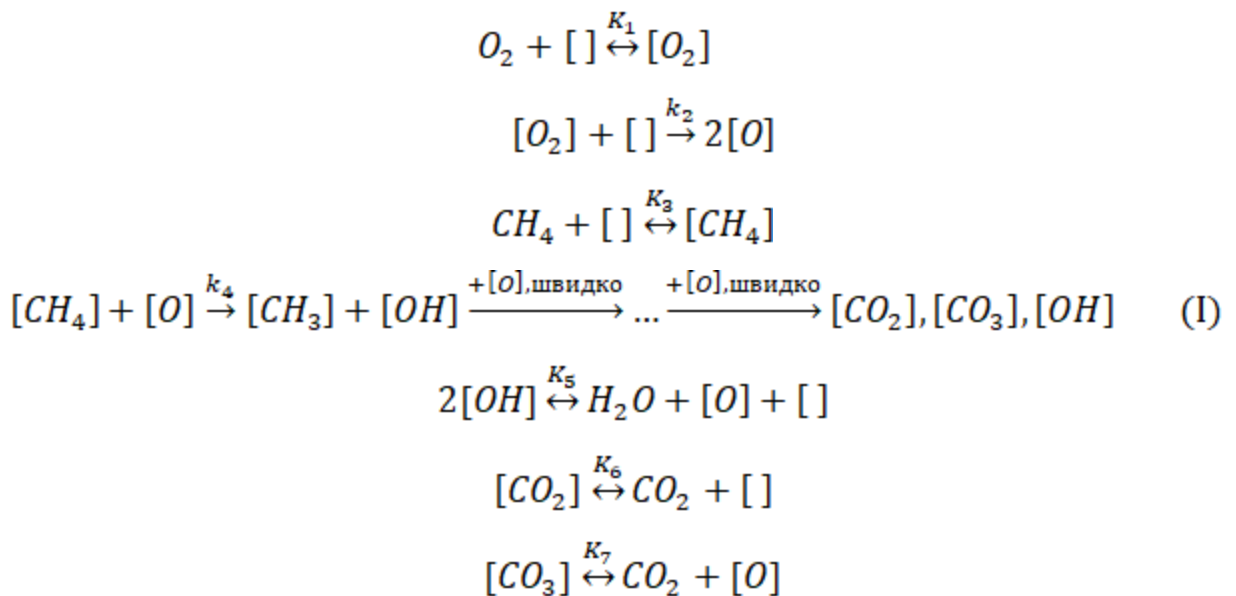
Специфіка функціонування адсорбційно-напівпровідникового сенсора полягає у роботі його в умовах повітряно-газової суміші, коли концентрація кисню є набагато більшою, ніж концентрація CH_4 . При такому перевищенні кількості кисню над кількістю метану стан поверхні паладію та платини може суттєво відрізнятись. Відомо [75, 76, 84–86], що для паладію найбільшу активність в окисненні метану проявляє оксид паладію PdO , в той час як металічний Pd є практично не активним. В надлишку кисню паладій окислюється до каталітично активного оксиду, який надалі взаємодіє з метаном. У випадку з платиною найактивнішим місцем перебігу реакції окиснення метану є межа на поверхні самої платини між хемосорбованим киснем та металічною Pt [87–88]. В процесі реакції кисень знімається з поверхні металу, а на його місце знову хемосорбується O_2 з газової фази. В надлишку кисню практично повністю заповнена киснем поверхня Pt є менш активною. З цих причин паладієві каталізатори більш ефективні за умов значного надлишку кисню, а платинові – за менших відношень кількості O_2 до кількості CH_4 .

Важливу роль для виявлення високої чутливості до CH_4 сенсорів на основі оксидних напівпровідникових матеріалів і високої каталітичної активності в реакції окиснення метану нанесених оксидних систем відіграє стан їх поверхневого шару, який визначається морфологією носія, природою і вмістом каталітично-активної добавки та методом її введення.

Вивчення каталітичної активності нанесених систем Pd/SnO_2 в реакції окиснення метану та вплив сполук-прекурсорів паладію та температурних умов формування каталізаторів на їх активність вивчались у роботі [89]. Зокрема, паладій вводився просочуванням діоксиду олова розчинами різних сполук Pd , а спікання та формування каталізаторів проводилось при різних температурах з метою дослідження впливу умов виготовлення на каталітичну активність систем Pd/SnO_2 при низьких температурах перебігу реакції. Авторами встановлено, що каталітична активність зразків спадає для різних прекурсорів в такій послідовності: $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{OO})_2 > \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 > \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 > \text{PdCl}_2 > \text{PdSO}_4$ при температурі спікання каталізаторів $600\text{ }^\circ\text{C}$, а підвищення температури спікання приводить до зростання каталітичної активності зразків. Автори пов'язують це зі стабілізацією кластерів Pd на поверхні діоксиду олова при їх кристалізації за високих температур. Порівняння активності отриманих матеріалів Pd/SnO_2 з $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, виготовлених за аналогічною методикою, показало, що зразки на основі діоксиду олова демонструють вищу каталітичну активність, що пояснюється більшою енергією зв'язку хемосорбованого кисню на поверхні оксиду алюмінію порівняно зі SnO_2 [89].

Оскільки процес окиснення метану проходить через зняття кисню з поверхні паладієвих кластерів, то їх геометричні параметри також можуть впливати на перебіг процесу [90, 91]. В роботі [90] показано, що збільшення розміру кластера Pd зменшує енергію зв'язку $\text{Pd}-\text{O}$. В той же час наявність кисневих вакансій на поверхні PdO сприяє підвищенню міцності зв'язку $\text{Pd}-\text{O}$ [92]. Наявність таких вакансій за припущенням авторів [84] є одним з ключових моментів в поясненні механізму окиснення CH_4 .

В роботі [85] вивчалась кінетика окиснення метану на Pd/Al₂O₃ та Pd/ZrO₂. Була виявлена інгібуюча дія продуктів реакції, зокрема води, на перебіг окиснення метану, і швидкість окиснення метану (r) при цьому описується рівнянням: $r = k_{eff} \cdot C(CH_4)^1 \cdot C(O_2)^0 \cdot C(H_2O)^{-1}$, де C(CH₄), C(O₂) та C(H₂O) – це, відповідно, концентрації метану, кисню та води в реакційній суміші, а k_{eff} - ефективна константа швидкості реакції окиснення метану. При високому вмісті вуглекислого газу він також виступає в якості інгібітора (порядок реакції за ним дорівнює -2). В той же час, в [86] показано, що за присутності води інгібуюча дія вуглекислого газу не проявляється зовсім. Для пояснення автори [86] запропонували наступний механізм окиснення метану:



де k_i – константи швидкості стадій, а K_i – константи рівноваги.

Хемосорбція метану, за припущенням авторів, відбувається на вакансіях кисню в оксиді паладію PdO. Далі хемосорбований метан взаємодіє з киснем кристалічної ґратки PdO (рис.1.5), утворюючи хемосорбовані продукти реакції. Десорбція продуктів звільняє нові активні центри на поверхні (кисневі вакансії на поверхні PdO), які можуть бути зайняті або новою молекулою метану, або новою молекулою кисню. Таким чином, в процесі реакції формується певна для даних реакційних умов концентрація вакансій.

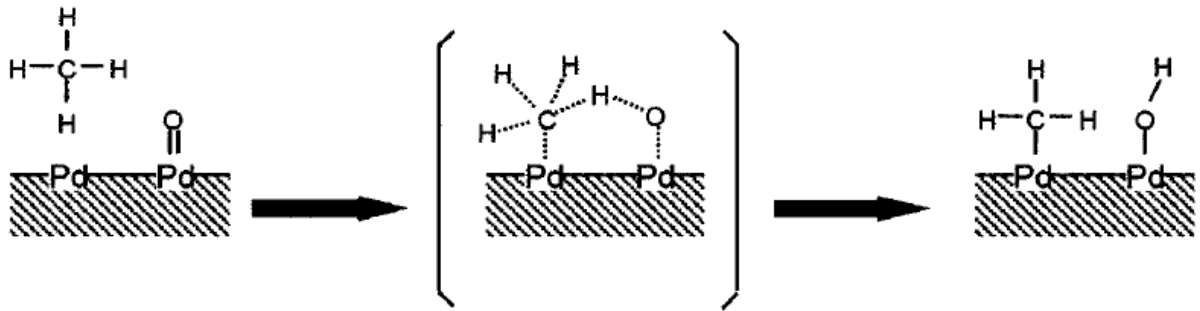


Рис.1.5. Дисоціація метану на поверхні PdO за участю вакансії за киснем [84].

Із наведеної кінетичної схеми (I) реакції окиснення метану та зроблених припущень [86] авторами було отримане наступне рівняння:

$$r = \frac{1}{3} \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot C(O_2) / [1 + K_3 \cdot C(CH_4) + \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot C(O_2)}{3 \cdot k_4 \cdot K_3 \cdot C(CH_4)} + K_1 \cdot C(O_2) + \left(\frac{k_2 \cdot K_1 \cdot C(O_2) \cdot C(H_2O)}{3 \cdot k_4 \cdot K_3 \cdot K_5 \cdot C(CH_4)} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{K_6} + \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot C(O_2)}{3 \cdot k_4 \cdot K_3 \cdot K_7 \cdot C(CH_4)} \right) \cdot C(CO_2)]^2$$

Якщо швидкість десорбції води з поверхні каталізатора співрозмірна зі швидкістю активації метану (розрив зв'язку C-H) або реакція буде проходити в умовах надлишку водяної пари в реакційній суміші, то можна отримати наступний вираз, який пояснює інгібуючу роль води:

$$r = \frac{k_4 \cdot K_3 \cdot K_5 \cdot [CH_4]^1 \cdot [O_2]^0}{[H_2O]^1} \quad (1.1)$$

Якщо в газовій фазі буде значна кількість вуглекислого газу (але мало води), то швидкість реакції окиснення метану опишеться рівнянням:

$$r = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot [O_2]^1}{3 \cdot \left(\frac{1}{K_6} + \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot [O_2]}{3 \cdot k_4 \cdot K_3 \cdot [CH_4]} \right)^2 \cdot [CO_2]^2} \quad (1.2)$$

В цьому випадку швидкість десорбції CO_2 стає співрозмірною зі швидкістю активації метану [86]. Оскільки за наявності в реакційній суміші води інгібуюча дія вуглекислого газу не проявляється [86], то можна припустити, що швидкість десорбції води з поверхневих гідроксильних груп є значно меншою ніж швидкість десорбції діоксиду вуглецю з поверхневих карбонатних груп чи з хемосорбованого на поверхні CO_2 .

Для підтвердження запропонованої вище моделі було проведене [93] кінетичне дослідження реакції окиснення метану з використанням дейтерованого метану (CD_4) та ізотопу кисню O^{18}_2 . Значення знайденого експериментально кінетичного ізотопного ефекту повністю співпадає з теоретично розрахованим в рамках запропонованої моделі. Ця модель добре пояснює також і ізотопний склад продуктів реакції. Експериментальне підтвердження моделі робить її досить імовірною і, за думкою її авторів, вона розповсюджується на більшість нанесених паладієвих систем, в тому числі і на систему Pd/SnO_2 .

Хоча висока каталітична активність в реакції повного окиснення метану робить паладій досить привабливою добавкою до діоксиду олова, проте в реальних умовах газова суміш може містити воду, яка є інгібітором та здатна пригнічувати активні центри каталізатора. Враховуючи, що вода – це продукт реакції окиснення метану, в деяких випадках дезактивація каталізатора може негативно вплинути на стабільність його роботи [75, 76, 94, 95]. Для вирішення проблем стабільності каталізаторів останнім часом розпочалися дослідження в області біметалічних систем [94–96]. Одним із активних компонентів такої системи є Pd , а іншим – метал, що проявляє високу, але меншу ніж у Pd , каталітичну активність в окисненні метану (чи інших процесах пов'язаних з активацією зв'язку C-H), але більшу стабільність.

В роботі [95] досліджено широкий спектр нанесених на Al_2O_3 біметалічних каталізаторів, найбільш перспективним з яких виявився $\text{Pd-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Цікавою для вивчення є також система Pd-Pt , оскільки платина значно більш стійка до отруєння, порівняно з паладієм [75, 96, 97]. Крім того, встановлено, що каталітична активність нанесених біметалвмісних систем $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при відносно високих вмістах паладію перевищує активність чистого паладію, демонструючи при цьому більшу стабільність [94, 96, 98, 99]. Разом з тим варто зазначити, що в ряді робіт такого підвищення

каталітичної активності систем Pd-Pt/Al₂O₃ у порівнянні з Pd/Al₂O₃ не спостерігалось [94, 96].

Таким чином, літературний огляд показує, що найбільш перспективними добавками до матеріалів газочутливого шару сенсорів є благородні метали (паладій та платина), які є найактивнішими каталізаторами окиснення метану. Кожен з цих металів має свої переваги та недоліки, обумовленні особливостями перебігу процесу окиснення та станом поверхні каталізатора в реакційних умовах. І хоча в типових умовах роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів (мікродомішки метану у повітрі) паладієві нанесені системи мають проявляти вищу каталітичну активність у порівнянні з платиновими, проте саме платинові є менш схильними до отруєнь [75, 96, 97], що може вплинути на довготривалу стабільність роботи сенсорів. Тому перспективним є дослідження впливу як Pd так і Pt на газочутливі властивості до метану сенсорів на основі нанорозмірного SnO₂.

1.3. Вплив добавок різної хімічної природи на властивості адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів

Створення високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів потребує введення до складу матеріалу його газочутливого напівпровідникового шару каталітично активних добавок, зазвичай це паладій, платина, золото, оксиди рідкоземельних та перехідних металів [100–117]. Крім цього, добавки (наприклад стибій, алюміній) іноді вводять з метою зміни власних електричних властивостей сенсорів [50, 118, 119].

Відомо [50], що добавки різної хімічної природи можуть впливати на процес формування чутливості напівпровідникових сенсорів та на фізико-хімічні властивості матеріалів їх газочутливого напівпровідникового шару.

Згідно [100, 120] вплив каталітично активних добавок на формування відгуку сенсорів можна умовно поділити на дві групи (табл.1.1). До першої групи відносяться добавки, які утворюють на поверхні діоксиду олова активні центри (кластери оксидів металів), які беруть участь у гетерогенно-

каталітичному окисненні досліджуваного газу. Прикладом такої системи можуть бути нанесені кластери оксиду паладію, реакція окиснення метану на яких перебігає з утворенням вакансій за киснем та частковим відновленням PdO [84]. Оскільки положення рівня Фермі для кластеру оксиду металу та його частково відновленої форми відрізняється, то це викликає зміни в електронній структурі приповерхневих шарів діоксиду олова та зміни у поверхневому потенціалі, створеному оксидом нанесеного металу (табл.1.1) [120]. Це приводить до того, що електричний опір сенсора у присутності газу, що досліджується та у його відсутності відрізнятиметься. Ця зміна опору сенсорів за рахунок зміни положення рівня Фермі у напівпровіднику описується так званим «Фермі-механізмом» формування відгуку сенсора [120]. До другої групи відносяться добавки, які утворюють на поверхні діоксиду олова металічні кластери, які приймають участь у спілловері кисню на поверхню напівпровідника або можуть приймати участь у спілловері досліджуваного газу (наприклад водню, монооксиду вуглецю) на поверхню діоксиду олова. Прикладом такої добавки може бути платина [121]. У випадку з метаном на металічній платині може відбуватися його дисоціація з гомолітичним розривом зв'язку C-H. За рахунок спілловеру швидкість окиснення досліджуваного газу на поверхні діоксиду олова підвищується, що викликає збільшення величини відгуку сенсора (табл.1.1), тому такий механізм формування чутливості називають «спілловер-механізмом» [120].

Таким чином, для реалізації обох цих механізмів необхідним є або наявність кластерів металу (вплив на чутливість сенсора за рахунок спілловеру) чи оксиду металу (вплив на чутливість сенсора за рахунок електронної взаємодії).

Яскравим прикладом «спілловер-механізму» формування відгуку сенсора на CO можна назвати систему Au/SnO₂. В роботі [122] показано, що при всіх досліджених температурах (200 – 400 °C) та концентраціях CO (0 – 150 ppm) добавка 0,2 та 2 мас.% Au до складу газочутливого шару на основі діоксиду олова, значно підвищує величини відгуків сенсорів. Найбільший

відгук сенсори, що доповані 0,2 мас.% Au, демонструють при 350 °С, а найбільшу величину електричного опору R_0 – при 300 °С. В цілому, значення R_0 для сенсорів на основі 0,2 мас.% Au/ SnO₂ вищі, ніж для сенсорів без добавок. Це пояснено існуванням спілловера кисню з металічних кластерів Au на поверхню діоксиду олова.

Таблиця 1.1

Різні механізми формування чутливості сенсорів на основі SnO₂ з каталітично активною (допуючою) добавкою (M) ([120]).

Механізм	«Спілловер-механізм»	«Фермі-механізм»
Модель		
Роль допуючої добавки (M)	Активація та спілловер частинок газу R	Донор чи акцептор електронів (e ⁻)
Природа відгуку сенсора	Зміни у кількості кисню, хемосорбованого на поверхні напівпровідника (SnO ₂) призводять до змін ширини ОПЗ (незаштрихована область зерен SnO ₂)	Зміни валентного стану допуючої добавки (наприклад, її відновлення під дією газу R) призводять до змін ширини ОПЗ (незаштрихована область зерен SnO ₂)
Приклади	Pt/SnO ₂ , Au/SnO ₂	Ag/SnO ₂ , Pd/SnO ₂

Наявність металічних кластерів золота на поверхні діоксиду олова в системах 0,2 та 2 мас.% Au/SnO₂ підтверджено методом HERFD-XANES (high energy resolution fluorescence detector – X-ray adsorption near edge structure) [122, 123]. Для зразка з 2 мас.% Au/SnO₂, на відміну від того, що мають 0,2 мас.% Au/SnO₂, методом трансмісійної електронної мікроскопії

були знайдені кластери золота, розмір яких перевищує 5 нм, що може свідчити про зростання ступеню кластероутворення зі збільшенням вмісту золота. Дослідження методом HERFD-XANES сенсорів на основі 0,2 мас.% Au/SnO₂ в присутності 50 ppm CO та 30 ppm H₂ у повітрі показали, що хімічний склад кластерів Au в температурних умовах роботи сенсорів не змінюється.

Шляхом одночасного виміру величини роботи виходу електронів з напівпровідникового газочутливого матеріалу та величини його електричного опору в різних газових середовищах для сенсорів на основі 0,2 мас.% Au/SnO₂ автори показали, що Au не взаємодіє зі SnO₂ та його електричні властивості не змінює (наявність кластерів золота на поверхні діоксиду олова не приводить до утворення акцепторних електронних рівнів, не змінюється положення рівня Фермі і в самому діоксиді олова), проте добавки золота значно збільшують хемосорбцію кисню з повітря, що проявляється у підвищенні електричного опору сенсорів.

Для випадку «Фермі механізму» вкрай важливою є сильна електронна взаємодія між кластерами оксиду металу, утворених каталітично активною добавкою, та напівпровідником (діоксидом олова). Так, в роботі [100] досліджувався взаємозв'язок між каталітичною активністю в реакції окиснення монооксиду вуглецю та чутливістю сенсорів до CO. Було знайдено, що найменший відгук сенсорів на CO спостерігається для сенсорних систем, допованих кобальтом, відомим каталізатором окиснення чадного газу [100]. Недостатньо висока чутливість до CO для сенсорів на основі Co_xO_y/SnO₂ була зафіксована і в роботі [46], хоча в ряді робіт [124, 125] чутливість систем до CO була достатньо високою, що можна пояснити різними умовами внесення каталітично активної добавки та температурного формування газочутливого шару сенсорів.

Взаємодія між нанесеними кластерами паладію та діоксидом олова вивчалась у роботі [126], в якій автори синтезували нанорозмірні сенсорні матеріали за допомогою технології зворотніх міцел, що дозволило отримати

агрегати наночастинок діоксиду олова у вигляді порожніх сфер, всередину (Pd@SnO_2) чи назовні ($\text{SnO}_2\text{@Pd}$) яких був введений паладій. Чутливість сенсорів на основі Pd@SnO_2 до мікроконцентрацій ($< 150 \text{ ppm}$) H_2 та CO значно перевищує чутливість сенсорів на основі $\text{SnO}_2\text{@Pd}$ за тих самих умов. Автори пояснюють це тим, що система Pd@SnO_2 характеризується значно більшою площею контакту між кластерами паладію та діоксидом олова, ніж аналогічна для $\text{SnO}_2\text{@Pd}$, що значно підвищує електронну взаємодію між Pd та SnO_2 .

Нещодавні дослідження платиновмісних та паладійвмісних сенсорних систем безпосередньо в умовах їх роботи методами HERFD-XANES, EXAFS (extended X-ray adsorption fine structure) та *operando* DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) спектроскопії показали [126–130], що в деяких випадках вплив каталітично-активних добавок на газочутливі властивості сенсорів не може бути пояснений лише в рамках «Фермі-механізму» та «спілловер-механізму».

В роботах [127–129] діоксид олова був отриманий методом співосадження з хлориду олова (IV). В якості каталітично активної добавки в процесі осадження гідроксиду олова (IV) вводилось 0,2 мас.% платини у вигляді $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (матеріал GI). Платина (0,2 мас.%) також вводилась до складу сенсорного матеріалу і після отримання з гелю кристалічного діоксиду олова (матеріал PI). Встановлено, що для матеріалу GI платина атомарно розподілялась в матриці SnO_2 шляхом заміщення Sn^{4+} на Pt^{4+} [129], а для PI платина знаходилась у формі дуже малих кластерів PtO_2 на поверхні діоксиду олова [127] (рис.1.6). Було показано [128], що атомарно розподілена платина приводить до активації кисню кристалічної ґратки діоксиду олова та сприяє його участі в реакціях гетерогенно-каталітичного окиснення, що формують відгук сенсорів. У випадку з воднем основні реакційні центри його гетерогенно-каталітичного окиснення на діоксиді олова без добавок – це адсорбований кисень, а для Pt/SnO_2 (GI) – кисень кристалічної ґратки діоксиду олова (адсорбований кисень, скоріш за все, теж приймає участь в

окисненні водню, але його внесок є значно меншим). В роботі [129] також було показано, що процес формування відгуку до водню та монооксиду вуглецю для сенсорів на основі Pt/SnO₂ (GI) не пов'язаний зі зміною стану окиснення платини.

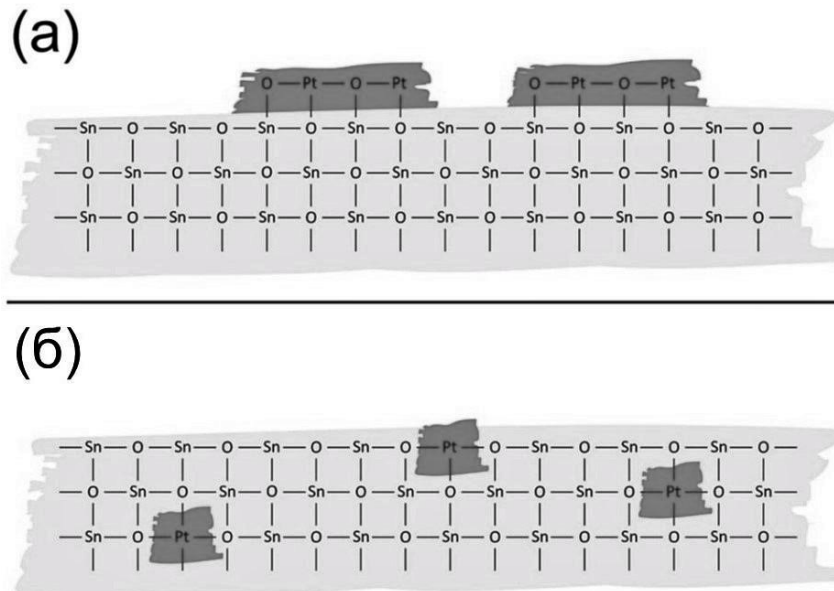


Рис.1.6. Розподіл платини для газочувливих сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова, отриманих за допомогою методу введення добавки PI (а) та GI (б) на прикладі Pt/SnO₂ [127].

В роботі [130, 131] вивчались матеріали з 0,2 та 2 мас.% Pd/SnO₂ (GI), отримані аналогічно платиновим у роботах [127–129]. В Pd-вмісних газочувливих матеріалах паладій розподілено в формі близькій до атомарної, при цьому він зв'язаний з киснем ґратки діоксиду олова. В роботі зроблено припущення, що механізм дії сенсорів на основі цих матеріалів, скоріш за все, базується на формуванні паладієм нових адсорбційних місць для хемосорбції кисню, при цьому окиснення газів-відновників проходить на поверхні діоксиду олова, а не на атомарно розподіленому паладію. Іншими словами, для таких сенсорів не реалізується ні «Фермі-механізм», ні «спіловер-механізм». Паладій, з точки зору авторів роботи є максимально диспергованим на поверхні діоксиду олова для забезпечення активної

хемосорбції кисню. За високих вмістів (3 мас.% Pd/SnO₂) паладій утворює кластери, які частково відновлюються в умовах роботи сенсора.

Дослідження матеріалу 0,2 мас.% Pd/SnO₂ (матеріал PI), отриманого аналогічно Pt/SnO₂ (матеріал PI) [127] та Pd-вмісного матеріалу, отриманого за технологією FSP (пряме введення Pd) [127], показало що паладій утворює невеликі кластери оксиду паладію на поверхні діоксиду олова у випадку Pd/SnO₂ (матеріал PI), в той час як для FSP-матеріалу характерним є атомарне розподілення Pd⁴⁺ в матриці SnO₂ та утворення Pd²⁺ на поверхні діоксиду олова [131]. Встановлено, що кластери PdO на поверхні діоксиду олова PI – матеріалу достатньо легко відновлюються, наприклад, воднем.

При прямому введенні паладію (FSP-матеріали) іони Pd²⁺ в матриці SnO₂ відіграють роль акцепторів носіїв заряду, і оскільки зменшується поверхнева густина носіїв заряду, зменшується кількість кисню, хемосорбованого на поверхні напівпровідника. Це призводить до зменшення відгуку сенсора. В той же час, для матеріалу (PI) наявність кластерів PdO на поверхні SnO₂ практично не впливає на поверхневу густину носіїв заряду. Таким чином, для забезпечення необхідного відгуку сенсора оптимальним слід вважати не пряме введення іонів Pd²⁺ та Pd⁴⁺ в матрицю SnO₂, а досягнення розподілення кластерів оксиду паладію на поверхні діоксиду олова.

В роботах [123, 132] газочутливі напівпровідникові наноматеріали отримували методом співосадження з хлориду олова (IV) та хлоридів відповідних металів (PtCl₄, PdCl₂, AuCl₃). Встановлено [132], що добавки Pd та Pt, так само як і температура термічної обробки газочутливих напівпровідникових матеріалів, впливають на кількість поверхневих станів нанесених металів, що, в свою чергу, впливає на електричний опір сенсорів на повітрі. Автори знайшли, що введення добавок підвищує величину R₀ сенсорів, скоріш за все, за рахунок збільшення кількості адсорбційних місць на яких хемосорбуються саме атомарні заряджені форми кисню. Показано, що величина R₀ сенсорів з газочутливим шаром на основі Pd/SnO₂ є більшою,

ніж для Pt/SnO₂ (величина R₀ на порядок – два менше). Це пояснено тим, що паладій може утворювати більше поверхневих станів, а тому і впливає сильніше на зонну структуру діоксиду олова в приповерхневій області.

Слід зазначити, що добавки золота можуть знаходитися тільки у формі кластерів металу (Au⁰) на поверхні діоксиду олова на відміну від іонів Pd²⁺ та Pt²⁺, які формують акцепторні рівні на поверхні SnO₂, як і в роботах [123, 130, 131], що спричиняє зростання величин R₀ для сенсорів з добавками порівняно з недопованими. Усі досліджені добавки (паладій, платина та золото) вносять певну неупорядкованість у структуру поверхні діоксиду олова, але неупорядкованість, яку вносять добавки паладію, розповсюджується і вглиб наночастинок SnO₂ [123].

Висота поверхневого енергетичного бар'єру діоксиду олова суттєво впливає і на величину електричного опору сенсорів і на їх відгук до газів. Про зміну цієї висоти при введенні добавок металів можна зробити висновок за залежністю енергії остовних 1s електронів кисню від енергії остовних 3d_{5/2} електронів олова. Зокрема, лінійність цієї залежності вказує на вплив на неї певного фактора, яким є поверхневий енергетичний бар'єр. Вигляд залежності енергії остовних електронів Pd та Pt від енергії 3d_{5/2} електронів олова вказує на включення Pd²⁺ та Pt²⁺ в кристалічну структуру діоксиду олова. На основі отриманих даних щодо цієї залежності автори роботи припускають, що форми паладію та платини (Pd²⁺ та Pt²⁺) знаходяться на поверхні діоксиду олова та не входять в його кристалічну структуру.

Відомо, що розмір частинок діоксиду олова залежить від хімічної природи внесених добавок та від температури формування сенсорних матеріалів [123]. В роботі [133] встановлено, що підвищення температури спікання сенсорних матеріалів Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ призводить до збільшення розміру частинок SnO₂ та зменшення питомої поверхні напівпровідникового матеріалу. Підвищення температури спікання також збільшує ступінь кластероутворення паладію та платини, що призводить до зменшення питомої поверхні SnO₂. Встановлено, що при недостатньо високих

температурах формування сенсорних матеріалів (наприклад, 450 °C) кластери Pd та Pt не утворюються, що було показано методом HR-TEM (high resolution TEM) для систем Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂.

В роботі [74] автори вивчали вплив на газочутливі властивості сенсорів на основі SnO₂ таких добавок як алюміній, паладій та платина (алюміній вводили до складу діоксиду олова співосадженням, а паладій та платину просочуванням гелю гідратованого оксиду олова (GI)). Показано, що різні добавки можуть впливати як на зонну структуру приповерхневих шарів діоксиду олова, так і на його об'ємні властивості (різницю між енергіями дна зони провідності та рівня Фермі) (рис.1.7). В роботі встановлено, що за відсутності кисню монооксид вуглецю взаємодіє з Pd/SnO₂ аналогічно до SnO₂ [134], але для Pt/SnO₂ відбувається окиснення CO вже за рахунок кисню кристалічної ґратки, що узгоджується з даними [84].

В роботі [72] досліджена роль стибію у формуванні властивостей сенсорів на основі діоксиду олова, отриманого методом співосадження та за FSP-технологією. Показано, що зменшення розміру частинок діоксиду олова з 200 до 20 нм викликало зменшення величини відгуку сенсорів до водню (діапазон досліджених концентрацій водню 10 – 100 ppm H₂) приблизно на порядок. Автори припускають, що можливою причиною цього є те, що матеріали отримувались різними методами – напівпровідниковий матеріал з середнім розміром частинок 200 нм отримувався методом співосадження, а матеріал з середнім розміром частинок 20 нм – за FSP технологією. За розрахунками авторів, дебаївська довжина екранування для першого матеріалу складає 3,6 нм, а для другого – більше 90 нм, тобто для матеріалу FSP-SnO₂ область просторового заряду поширюється на весь об'єм частинок напівпровідника, що мало б викликати різке підвищення чутливості [69, 70, 71]. Така значна різниця в дебаївській довжині екранування може бути пояснена тим, що для FSP-SnO₂ різниця між енергією дна зони провідності та енергією рівня Фермі більша за 400 меВ, в той час, як для діоксиду олова, отриманого методом співосадження вона складає 80 меВ. Це приводить до

того, що в першому випадку кількість об'ємних носіїв заряду на три порядки менша, ніж в другому.

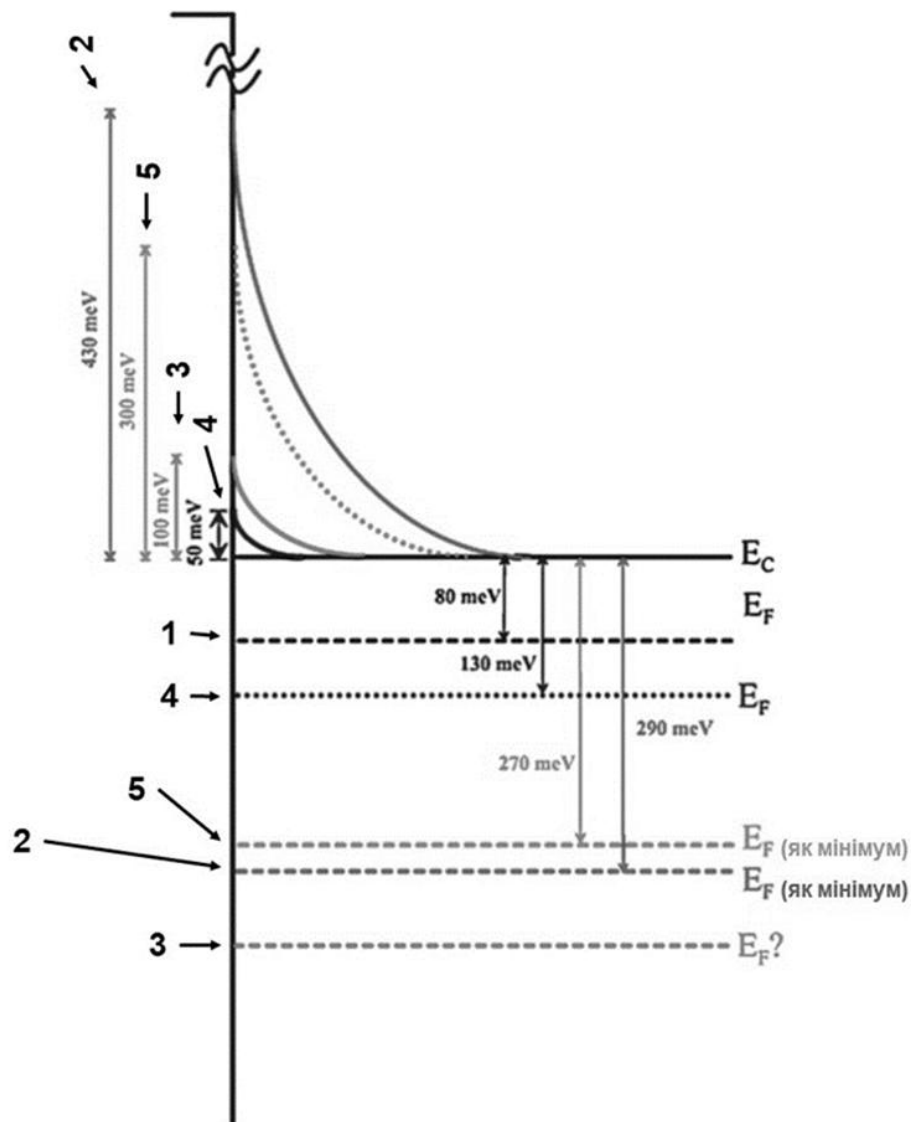


Рис.1.7. Величина викривлення приповерхневих енергетичних рівнів та положення рівня Фермі в середовищі азоту (повна відсутність хемосорбованого кисню у газовій фазі) для матеріалів на основі SnO₂: 1 – без добавок; 2 – 0,2 мас.% Pd/SnO₂; 3 – 0,2 мас.% Pt/SnO₂; 4 – 0,3 мас.% Al/SnO₂; 5 – 3 мас.% Al/SnO₂ [74].

Введення навіть невеликих добавок стибію значно зменшує різницю між енергією дна зони провідності та енергією рівня Фермі (до величини порядку kT) за рахунок того, що Sb^{5+} заміщує Sn^{4+} в об'ємі діоксиду олова.

випадку з безкисневим газовим оточенням сенсора, так і в середовищі повітря.

Роль добавок стибію вивчалась також у [135], де було показано, що у випадку з FSP-способом отримання сенсорів введення Sb (1 – 4 мас.%) до SnO₂ та невеликої кількості паладію (0,01 мас.%) не викликає помітних структурних змін у діоксиді олова. Авторами встановлено, що, як і в роботі [136], оптимальним є вміст стибію в газочутливому шарі, що дорівнює 1 мас.%. Подальше збільшення вмісту стибію призводить до різкого зростання кількості йонів Sb³⁺ на поверхні діоксиду олова, що збільшує кількість акцепторних поверхневих рівнів. Наявність поверхневих акцепторних рівнів приводить до появи ОПЗ за рахунок Sb³⁺ та зменшення поверхневої густини електронів, кількості хемосорбованого кисню та чутливості сенсорів, що автори і спостерігали експериментально [135]. Додаткове введення 0,01 мас.% Pd в систему 1 мас.% Sb-SnO₂ суттєво підвищує відгук сенсорів до метану (500 – 2000 ppm CH₄). Подібне одночасне введення стибію та паладію здатне одночасно підвищити відгук сенсорів та зменшити величину їх електричного опору на повітрі або залишити його без зміни [135].

В роботах [137, 138] досліджували сенсори на основі Ni/SnO₂. Було знайдено [137], що добавки нікелю зменшують чутливість сенсорів до 50 ppm CO в інтервалі температур 375 – 450 °C, збільшують величини електричного опору сенсорів на повітрі та суттєво покращують динамічні властивості сенсорів. У цій роботі показано, що метод введення нікелю не впливає на розмір частинок SnO₂. Введення нікелю, на думку авторів, приводить лише до суттєвого викривлення поверхневих зон, що може бути пов'язано утворенням акцепторних центрів (Ni²⁺) або утворенням гетеропереходів (NiO-SnO₂). Таке викривлення зменшує поверхневу концентрацію електронів, що, в свою чергу, зменшує кількість хемосорбованих заряджених форм кисню і, як наслідок, величина відгуку сенсорів до монооксиду вуглецю також зменшується. Подібний ефект для сенсорів, що містять 0,4

ат.% Ni, проявляється не в значній мірі, проте для сенсорів, допованих 1,0 та 2,0 ат.% Ni, він стає помітним.

Аналіз літературних даних показує, що єдиного погляду, який би міг передбачити вплив добавок на газочутливі властивості сенсорів, немає. Дійсно, для деяких сенсорів їх властивості пояснюються з точки зору «Фермі-механізму», в якому основну роль відіграє зміна положення рівня Фермі під дією введеної добавки, для інших – основний вклад у зміну властивостей вносить утворення кластерів з добавок, які приймають участь у спіловері кисню або досліджуваного газу на поверхню діоксиду олова. Слід зазначити, що поряд з цим існують і такі сенсори з добавками, властивості котрих не можуть бути пояснені в рамках обох цих механізмів.

Аналіз літератури показує також відсутність достатньої кількості робіт, присвячених створенню і дослідженню сенсорів саме на метан. Разом з тим, корисними являються результати робіт по вивченню впливу добавок на сенсори інших газів (H_2 , CO), які дозволяють визначитись з основними чинниками, що є відповідальними за певні газочутливі властивості сенсорів з добавками. Зокрема, це стосується даних щодо впливу добавок на розмір частинок наноматеріалу їх газочутливого шару, щодо негативного впливу підвищення температури формування сенсорів, яке збільшує розмір цих наночастинок і тим погіршує чутливість сенсора. В роботах показана також суттєва роль, яку відіграють концентрація та спосіб введення каталітично-активної добавки, що формує певний хімічний склад та морфологію газочутливого шару сенсора. У сукупності це забезпечує певну швидкість перебігу каталітичної реакції окиснення газу, що аналізується, яка визначає газочутливі властивості сенсора.

1.4. Теоретичні уявлення про функціонування адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів

Теоретичні уявлення щодо роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є надзвичайно важливими при створенні високочутливих сенсорів

газів. Як відомо [8 – 11], однією з основних стадій, що лежать в основі механізму формування чутливості сенсорів є адсорбція кисню на поверхні газочутливого шару сенсора.

В роботі [73] адсорбція газу може бути представлена у вигляді наступного рівняння:

$$\frac{dN_{ad}}{d\tau} = K_a \cdot e^{-E_a/kT} \cdot s_M \cdot j_M \cdot (N - N_{ad}) - \nu \cdot e^{-E_d/kt} \cdot N_{ad} \quad (1.3)$$

де N_{ad} – поверхнева густина адсорбційних центрів; $K_a \cdot e^{-E_a/kT}$ – вірогідність того, що частинка, яка потрапила на адсорбційний центр і закріпиться на ньому; τ – час; E_a – енергія активації процесу адсорбції; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; s_M – ефективна площа поперечного перерізу адсорбованої частинки; j_M – густина потоку частинок газу на поверхню напівпровідника; N – поверхнева густина адсорбційних центрів; ν – частота власних коливань адсорбованих частинок; E_d – енергія активації процесу десорбції адсорбованих частинок; $\nu \cdot e^{-E_d/kt}$ – вірогідність десорбції адсорбованої частинки за одиницю часу.

Якщо ввести параметр α рівняння (1.3) можна переписати:

$$\frac{dN_{ad}}{d\tau} = \alpha \cdot e^{-E_a/kT} \cdot n_g \cdot (N - N_{ad}) - \nu \cdot e^{-E_d/kt} \cdot N_{ad} \quad (1.4)$$

де $\alpha = K_a \cdot s_M \cdot \sqrt{kT/(2\pi \cdot M_o)}$; M_o – маса молекули газу; n_g – концентрація частинок газу.

З рівняння (1.4) автори знайшли поверхневу густину адсорбованих частинок:

$$\begin{aligned} N_{ad} &= \frac{\eta \cdot n_g \cdot N}{\eta \cdot n_g + 1} \cdot \left(1 - e^{-(\alpha \cdot e^{-E_a/kT} \cdot n_g + \nu \cdot e^{-E_d/kt}) \cdot \tau} \right) = \\ &= \frac{\eta \cdot n_g \cdot N}{\eta \cdot n_g + 1} \cdot \left(1 - e^{-\tau/\tau_a} \right) \end{aligned} \quad (1.5)$$

де $\eta = (\alpha/\nu) \cdot e^{(E_d - E_a)/kT}$ – константа рівноваги адсорбційно-десорбційного процесу, τ_a – час релаксації процесу адсорбції (для хемосорбції кисню на поверхні SnO_2 $\tau_a \geq 1$ с [139, 140]).

Хемосорбція кисню з повітря на поверхні діоксиду олова супроводжується утворенням його молекулярних та атомарних іонних форм, енергетичні рівні яких (E_{t1} та E_{t2} відповідно) знаходяться нижче рівня Фермі (F). В роботі [140] проведено аналіз енергії десорбції різних форм кисню з поверхні SnO_2 за яким можна зробити висновок, що на енергетичній діаграмі (рис.1.9) рівні хемосорбованих атомарних іонних форм кисню (E_{t1}) знаходяться нижче ніж для молекулярних іонних (E_{t2}).

Наявність негативно заряджених поверхневих форм кисню приводить до утворення поверхневого потенціалу φ_s , що збільшує енергію електронів на поверхні на величину $e\varphi_s$:

$$e\varphi_s = \frac{(e \cdot N_i)^2}{2N_d \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0} + kT \quad (1.6)$$

N_i – поверхнева концентрація негативно заряджених іонів на поверхні діоксиду олова; N_d – концентрація донорів в SnO_2 (позитивно заряджені донори електронів); ϵ_0 – електрична стала; ϵ – діелектрична проникність SnO_2 .

Наявність поверхневого потенціалу приводить до викривлення приповерхневих зон напівпровідника (рис.1.9) та формування області просторового заряду, ширина якої (d_0) задається рівнянням:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot (e\varphi_s - kT)}{e^2 \cdot N_d}} \quad (1.7)$$

Як можна помітити, в рівняннях (1.6) та (1.7) фігурує не кількість хемосорбованого на одиницю площі поверхні SnO_2 кисню, а концентрація його поверхневих іонних форм, тому необхідно в рівнянні (1.4) врахувати процес переходу електронів на енергетичні рівні хемосорбованого кисню (в температурних умовах роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на поверхні діоксиду олова переважають хемосорбовані атомарні форми кисню [73]). Варто зазначити, що в роботі [73] також показано, що процес переходу електронів на енергетичні рівні E_{ti} проходить дуже швидко (час релаксації електронних переходів на багато порядків менший за час релаксації

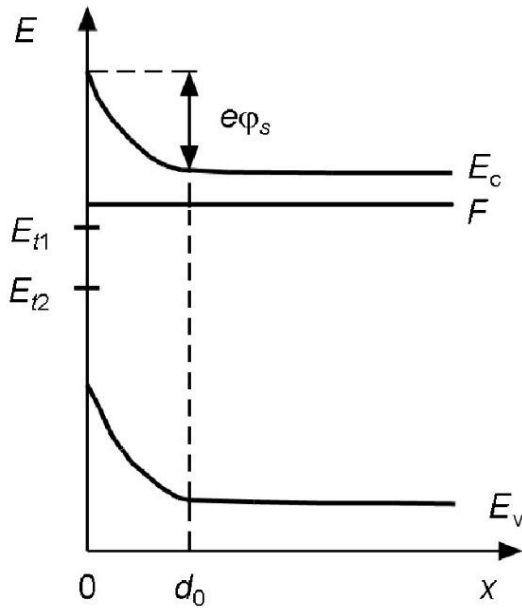


Рис.1.9. Енергетична діаграма приповерхневої області діоксиду олова [73].

адсорбції кисню). З урахуванням процесу перезарядки поверхневих станів, поверхнева густина адсорбованих частинок, за умов, що кожна хемосорбована частинка утворює один моноенергетичний однозарядний стан, переписеться так:

$$\frac{dN_i}{dt} = \alpha \cdot e^{-E_a/kT} \cdot f_{t0} \cdot n_{O_2} \cdot (N - N_{ad}) - \nu \cdot e^{-E_d/kt} \cdot (1.8)$$

де f_{t0} – функція розподілу Фермі-Дірака, яка описує розподіл електронів по енергетичним рівням; n_{O_2} – концентрація кисню в оточуючому газовому середовищі.

Відповідно до даних [140] в діапазоні робочих температур адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 250 – 500 °С припущення про однозарядний стан хемосорбованого кисню є виправданим (рис.1.10). В стаціонарному стані рівноважна концентрація хемосорбованих іонних форм кисню буде наступною:

$$N_i = \frac{\eta(0) \cdot n_{O_2} \cdot N}{\eta(0) \cdot n_{O_2} + 1} \quad (1.9)$$

де $\eta(0) = (\alpha/\nu) \cdot e^{(E_d - E_a)/kT} \cdot f_{t0} / (1 - f_{t0})$ – константа адсорбційно-десорбційної рівноваги для процесу сорбції іонів кисню на поверхні напівпровідника.

Причиною появи поверхневого потенціалу може бути не лише хемосорбований кисень, а й кластери металу, нанесені на поверхню напівпровідника. В роботах [50, 141, 142] показано, що висота поверхневого потенціалу для іонних напівпровідників (таких як SnO₂, ZnO, TiO₂) достатньо сильно залежить від роботи виходу електронів нанесеного металу. Висота

потенціального бар'єру контакту метал-напівпровідник може бути описаний в рамках теорії бар'єру Шотки [143, 144]:

$$V_s = X \cdot (\Phi_s - \Phi) \quad (1.10)$$

де V_s – висота потенціального бар'єру на поверхні напівпровідника, який виникає при його контакті з нанесеним металом; Φ_s – робота виходу електрона з поверхні напівпровідника; Φ – термоелектронна робота виходу напівпровідника; X – коефіцієнт пропорційності.

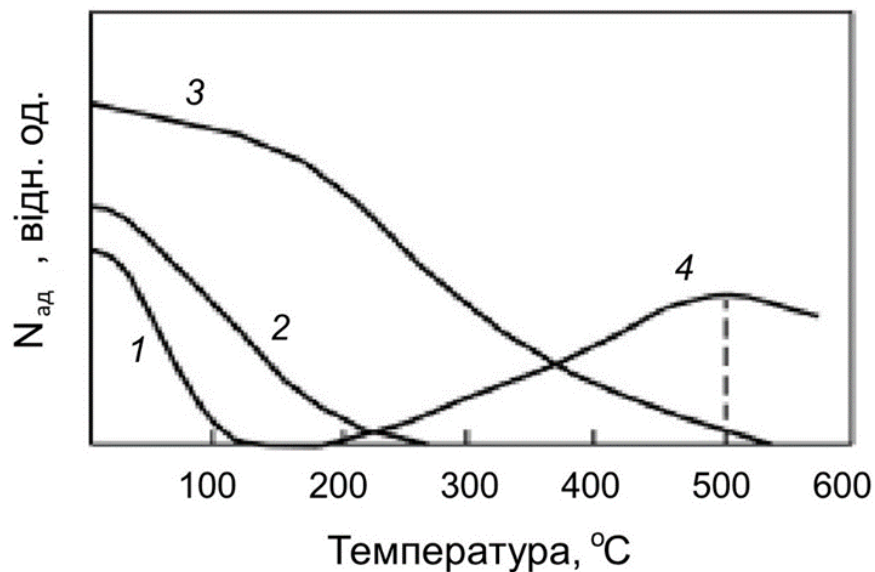


Рис.1.10. Температурна залежність кількості адсорбованих частинок на поверхні SnO_2 : 1 – H_2O ; 2 – O_2 ; 3 – OH ; 4 – O [73].

Як видно з рис.1.11 величина параметру X залежить від типу напівпровідника і її можна вважати ступенем впливу процесів на поверхні напівпровідника на його електричні властивості [50].

На сьогодні існують дві основні моделі провідності плівки діоксиду олова [138]: в першій – частинки SnO_2 повністю відділені одна від одної областю просторового заряду (ОПЗ) (рис.1.12, а) (провідність даного типу називається надбар'єрною, $G_{об}$), а в другій моделі – частинки SnO_2 з'єднані між собою каналами на краях яких знаходиться ОПЗ (рис.1.12, б) (провідність даного типу називається каналною, $G_{ок}$).

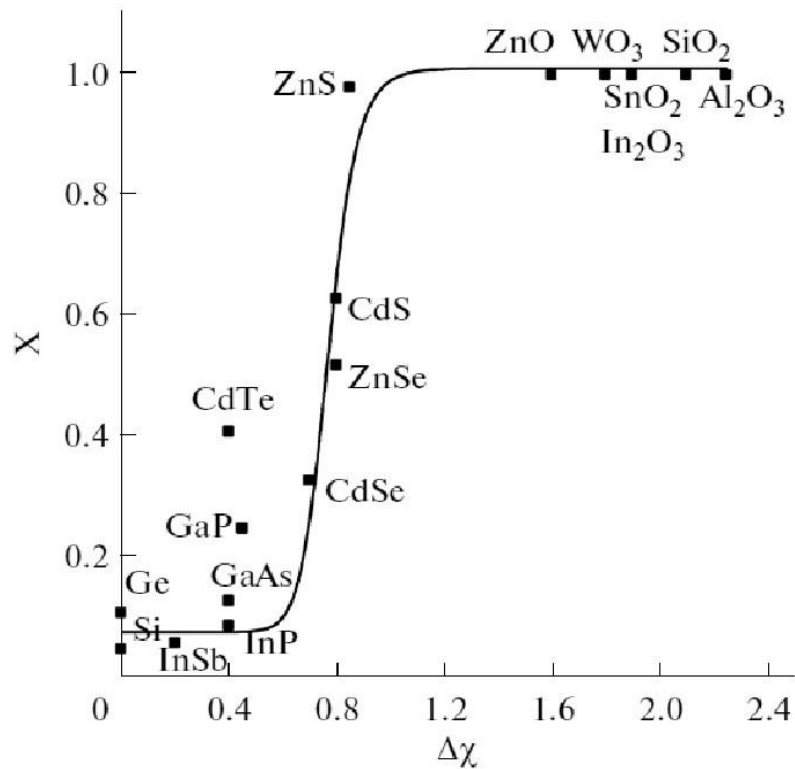


Рис.1.11. Величина параметр X як функція різниці електронегативностей (по Полінгу) аніону та катіону, які входять до складу напівпровідника [50].

Надбар'єрну провідність можна описати теорією діоду Шотки [145], оскільки система представлена на рис.1.12, а представляє собою n-n перехід. Якщо ширина ОПЗ менша за розмір (радіус) частинок напівпровідника, то основний вклад в електричну провідність вносить саме ОПЗ і внутрішнім електричним опором зерен SnO_2 можна знехтувати, тоді:

$$G_{об} = G_{oo} \cdot e^{-e\varphi_s/kT}, \quad (1.11)$$

де $G_{oo} = (M \cdot \frac{e \cdot S_k}{2kT}) \cdot \frac{e \cdot \mu_n \cdot \varepsilon(0) \cdot (n_0 + n_v)}{1 + 4\mu_n \cdot \varepsilon(0) / \bar{v}_n}$; M – константа, яка визначається геометрією газочутливого шару та розмірами зерен SnO_2 ; S_k – площа контакту зерен напівпровідника; μ_n – рухомість носіїв заряду (електронів); $\varepsilon(0)$ – максимальна напруженість електричного поля в ОПЗ; n_0 – рівноважна концентрація електронів; n_v – концентрація електронів, які виникають за рахунок іонізації вакансій кисню в SnO_2 ; \bar{v}_n – середня теплова швидкість електронів.

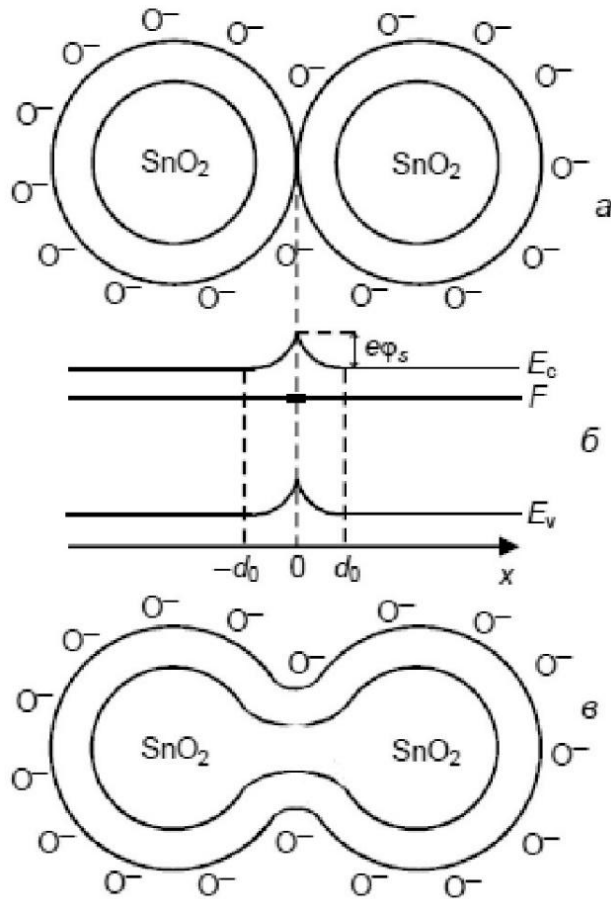


Рис.1.12. Моделі контакту частинок SnO₂ в газочутливому шарі: а – ОПЗ двох сусідніх частинок SnO₂; б – енергетична діаграма для випадку а; в – місток провідності між двома сусідніми частинками [73].

Якщо між зернами діоксиду олова утворюється контакт, діаметр якого значно менший за розмір частинок напівпровідника, тоді провідність ланцюжка, утвореного частинками SnO₂, буде визначатись провідністю таких контактів [146]. В даному випадку канали будуть відігравати роль каналів провідності, а провідність самого газочутливого шару буде визначатись:

$$G_{ок} = G_{МК} \cdot [1 - 2 \cdot d_0 / d_M \cdot (1 + \eta(R) \cdot n_R)] \quad (1.12)$$

де $G_{МК} = B \cdot e \cdot \mu_n \cdot (n_0 + n_v)$; B – константа, яка визначається геометрією газочутливого шару та розмірами контактів між частинками SnO₂; d_M – ширина міжчастинкового контакту.

За наявності в оточуючому повітрі газу відновника (R) хемосорбований кисень приймає участь в гетерогенно-каталітичній реакції окиснення, що зменшує його кількість на поверхні діоксиду олова. Це викликає зменшення поверхневого потенціалу та, відповідно, збільшення як каналної, так і надбар'єрної складової провідності газочутливого шару:

$$G_{нб} = G_{oo} \cdot e^{-e\phi_s / kT \cdot (1 + \eta(R) \cdot n_R)^2} \quad (1.13)$$

$$G_{ок} = G_{МК} \cdot [1 - 2 \cdot d_0 / d_M \cdot (1 + \eta(R) \cdot n_R)] \quad (1.14)$$

де $\eta(R)$ – константа реакції; n_R – концентрація газу-відновника R.

В реальному газочутливому шарі, скоріш за все, реалізуються обидва механізми провідності, але варто врахувати, що у випадку, коли між зернами напівпровідника не утворюється каналу провідності помітне тунелювання електронів між частинками SnO_2 можливе лише якщо відстань між ними не перевищує $\sim 10 \text{ \AA}$ [73]. Враховуючи, що в середовищі повітря на частинках хемосорбується кисень, тому в зазор між частинками можуть проникнути лише достатньо малі молекули газів-відновників, таких як молекули водню, в той час як для молекул метану подібне є малоімовірним. Як показав аналіз робіт [147, 148] навіть у випадку водню можливі випадки, коли переважає або надбар'єрна складова провідності, або канална, що може свідчити про значний вплив умов процесу отримання газочутливого шару на формування чутливості сенсора.

Таким чином, аналіз літературних даних показав, що створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів метану та дослідження їх характеристик є актуальними. Поліпшення відгуку сенсорів до CH_4 може бути досягнуто через розробку методу синтезу кристалічного нанорозмірного діоксиду олова з якомога меншим розміром частинок SnO_2 . Одночасно, для покращення чутливості до метану сенсорів слід вводити до складу його газочутливого шару добавки, які здатні підвищити швидкість гетерогенно-каталітичного окиснення CH_4 і, крім того, забезпечити необхідний рівень величини електричного опору, швидкодії та необхідну стабільність сенсорів. При цьому варто забезпечити такий спосіб введення цих добавок, який реалізує якомога більший ступінь електронної взаємодії між каталітично-активними частинками та напівпровідником, чого можна досягти при високій диспергованості добавок на поверхні SnO_2 . Високий ступінь диспергованості має також створити велику кількість нових реакційних центрів, які включатимуть межу поділу між частинками добавки та діоксиду олова, яка, як відомо, відіграє вагомий роль у формуванні чутливості сенсорів. Оскільки найвищу активність в реакції окиснення метану виявляють паладій- та платиновмісні системи, то Pd та Pt і на сьогоднішній день є найкращими

каталітично-активними добавками до матеріалів газочутливого шару напівпровідникових сенсорів.

При аналізі даних відгуку сенсорів на метан необхідно врахувати, що всі сенсорні властивості визначаються впливом процесів, що перебігають на поверхні газочутливого шару сенсора. Вирішальну роль при цьому відіграє стаціонарна кількість хемосорбованого зарядженого кисню на поверхні SnO_2 , зміна якої має викликати зміну поверхневого потенціалу на частинках сенсорного матеріалу, а, отже, і провідність напівпровідника. В свою чергу, помітної зміни поверхневого потенціалу можна досягти лише за рахунок оптимальної комбінації морфології матеріалу газочутливого шару сенсора, його високої каталітичної активності в реакції окиснення метану та температури сенсора.

Слід зазначити, що розуміння процесів, які впливають на формування газочутливих властивостей сенсорних наноматеріалів, та можливість обґрунтування отриманих експериментальних даних запропонованими теоретичними підходами дозволять в подальшому відмовитись від емпіричного пошуку сенсорних матеріалів та направлено створювати сенсори з наперед заданими властивостями.

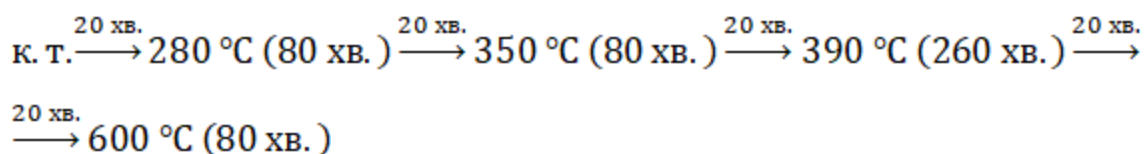
РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали та реактиви

2.1.1. Синтез нанорозмірного SnO₂ з SnCl₄·5H₂O та етиленгліколю

Нанорозмірний діоксид олова з середнім розміром частинок 10-11 нм отримували за золь-гель технологією, використовуючи в якості прекурсорів SnCl₄·5H₂O та етиленгліколь. 1,5 г пентагідрату тетрахлориду олова розчиняли в етиленгліколі (15 мл) при нагріванні до утворення гомогенного прозорого розчину, який переносили на піщану баню, де упарювали надлишок етиленгліколю при 120 °С. Після цього отриманий гель сушили при 150 °С протягом 24 годин для утворення ксерогелю. Формування нанорозмірного кристалічного діоксиду олова відбувалось шляхом термічної обробки ксерогелю на повітрі у високотемпературній печі фірми “Gero” (Germany) за наступною програмою:



Вихід продукту (SnO₂) складав 0,2 г.

2.1.2. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори виготовляли шляхом нанесення пасти, отриманої з синтезованого діоксиду олова та 3 %-го водного розчину КМЦ (карбоксиметилцелюлози), між платиновими вимірювальними електродами керамічної плати сенсора. Нанесену пасту сушили на повітрі впродовж 1 год за кімнатної температури та 1 год при 90 °С. Введення добавок паладію та платини проводили шляхом просочування розчинами хлориду паладію (II) та гексахлорплатинової кислоти, для чого висушені на повітрі плати з нанесеною пастою занурювали

на 10 хв в солянокислій розчині PdCl_2 та $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, концентрація яких варіювалася від $0,21 \times 10^{-2}$ до 35×10^{-2} М. Далі плати сенсорів сушили на повітрі протягом 30 хв за кімнатної температури та 30 хв при 90°C . Після охолодження на повітрі проводили повторне просочування плат з нанесеним матеріалом та висушування. Після цього здійснювали термічну обробку керамічних плат сенсорів з нанесеними матеріалами у високотемпературній печі за наступною програмою:

$$\begin{aligned} & \text{к. т.} \xrightarrow{20 \text{ хв.}} 220^\circ\text{C} (80 \text{ хв.}) \xrightarrow{20 \text{ хв.}} 280^\circ\text{C} (80 \text{ хв.}) \xrightarrow{20 \text{ хв.}} 410^\circ\text{C} (80 \text{ хв.}) \xrightarrow{20 \text{ хв.}} \\ & \xrightarrow{20 \text{ хв.}} 620^\circ\text{C} (80 \text{ хв.}) \xrightarrow{20 \text{ хв.}} 320^\circ\text{C} (80 \text{ хв.}) \end{aligned}$$

Для вимірювання газочутливих властивостей сенсора електричні контакти його нагрівача та вимірювальних електродів розпаювали у спеціальному цоколі, який дозволяв з'єднувати сенсори з джерелами живлення А1 та А3 у електричному вимірювальному стенді (рис.2.1) [149].

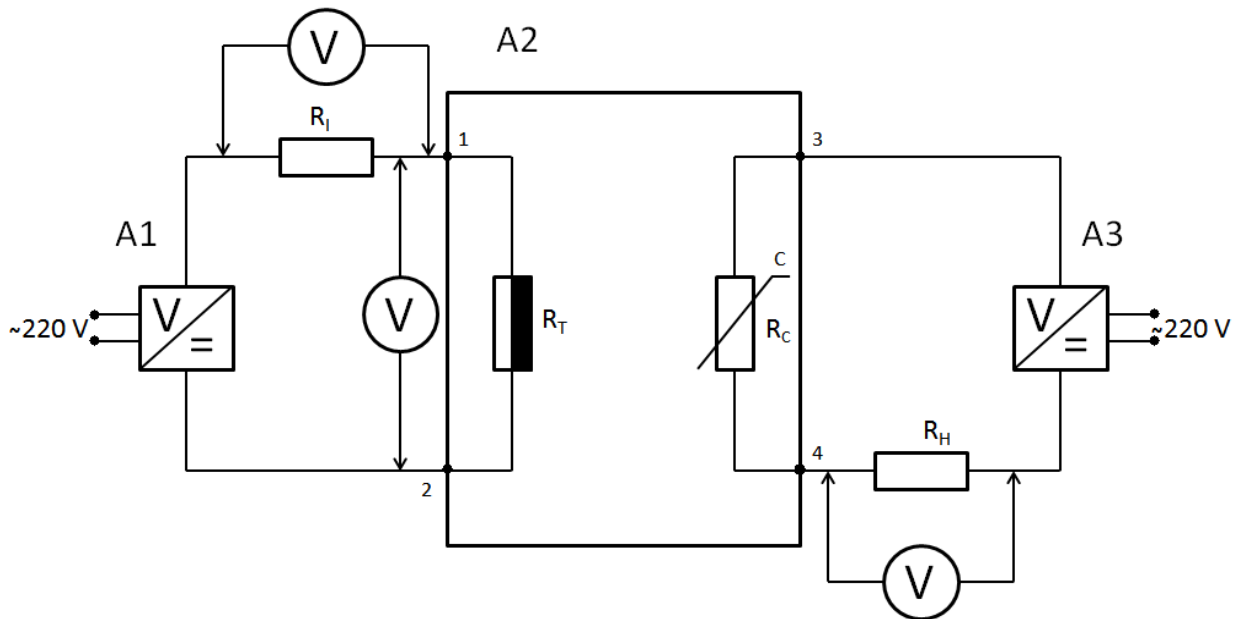


Рис. 2.1. Електрична схема вимірювального стенду для вивчення сенсорних характеристик: А1 – джерело, що живить нагрівач сенсора; А2 – напівпровідниковий сенсор; А3 - джерело живлення газочутливого шару сенсора; R_I - струмовий резистор; R_H - навантажувальний резистор; R_C – газочутливий шар сенсора; R_T - нагрівач сенсора; V – вольтметр [149].

2.1.3. Виготовлення матеріалів на основі SnO₂, Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ для фізико-хімічних, кінетичних та каталітичних досліджень

Для фізико-хімічних, каталітичних та кінетичних досліджень газочутливі сенсорні матеріали виготовляли в умовах аналогічних умовам створення сенсорів. Пасту, яка була отримана з синтезованого SnO₂ та карбоксиметилцелюлози, наносили на керамічні пластини, просушували та просочували розчинами хлориду паладію (II) і гексахлорплатинової кислоти, концентрація яких була такою ж, як і у випадку виготовлення сенсорів. Після спікання за температурною програмою виготовлення сенсорів отримані матеріали ретельно перетирали до порошкоподібного стану, пресували під тиском 150 Н/м² та гранулювали. Для каталітичних та кінетичних досліджень матеріалів SnO₂, Pt/SnO₂ та Pd/SnO₂ відбирали фракцію 0,25 – 0,5мм.

2.2. Методики та методи дослідження

2.2.1. Методика дослідження сенсорних характеристик виготовлених адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Вивчення сенсорних характеристик (електричний опір на повітрі, чутливість до метану, діапазон вимірювальних концентрацій метану, динамічні характеристики) проводили на спеціальному вимірювальному стенді (рис.2.1).

Потужність нагрівача сенсора, який забезпечував необхідну температуру газочутливого шару, задавали величиною напруги на нагрівачі. Контроль величини електричного струму в ланцюзі нагрівача (рис. 2.1), проводили шляхом вимірювання падіння напруги на струмовому резисторі R_I за допомогою вольтметра V. Потужність нагрівача сенсора (P) розраховували у відповідності до закону Ома:

$$P = U_{R_I} \cdot I_{R_I} \quad (2.1)$$

$$I_{R_I} = U_{R_I} / R_I, \quad (2.2)$$

де U_{R_I} – величина напруги на струмовому резисторі; I_{R_I} - величина струму, що проходить через струмовий резистор; R_I - величина електричного опору струмового резистора.

Величина електричного опору резистора R_I , для спрощення розрахунку, вибиралась рівною 1 Ом.

Джерело постійного струму АЗ відповідає за живлення газочутливого шару сенсора (R_C на рис.2.1). Розрахунок величини електричного опору сенсора R_C проводили з використанням величини сигналу сенсора U_C у відповідності до закону Ома:

$$R_C = U_C / I_C, \quad (2.3)$$

де I_C – величина струму, що проходить через газочутливий шар сенсору.

Величина сигналу сенсора чисельно рівна падінню напруги ($U_{A3} - U_{RH}$) на навантажувальному резисторі R_H , що для послідовного з'єднання провідників дає можливість розрахувати електричний пір наступним чином:

$$R_C = \frac{(U_{A3} - U_{RH}) \cdot R_H}{U_{RH}}, \quad (2.4)$$

де U_{A3} – це величина напруги джерела живлення газочутливого шару сенсора; U_{RH} - це величина напруги на навантажувальному резисторі; R_H - величина електричного опору навантажувального резистору.

Провідність газочутливого шару сенсора є обернено пропорційною до його електричного опору:

$$\sigma_c = \frac{1}{R_C} \quad (2.5)$$

Точний контроль температури газочутливого шару сенсора проводили за допомогою пірометра Optris Laser Sight (Optris, Germany).

Вимірювання сенсорних характеристик здійснювали в потоці повітря чи метано-повітряної суміші, швидкість якого задавали рівною 400 мл/хв. Вивчення чутливості сенсорів до CH_4 проводили з використанням газової суміші (930 ppm метану у повітрі) у балоні під тиском, яку було виготовлено

і атестовано в Українському центрі стандартизації та метрології. Дослідження чутливості сенсорів до мікроконцентрацій CH_4 (> 25 ppm) проводилось за допомогою системи розбавлення газів з використанням шприців «HAMILTON» (США).

За міру чутливості (відгуку γ) сенсорів приймали відношення величини електричного опору (R_0) сенсора в повітрі до величини електричного опору (R_f) сенсора в суміші метану (930 ppm) з повітрям.

Динамічні характеристики сенсорів визначались за часом релаксації сенсора τ_{relax} та часом його відгуку $\tau_{0,9}$ при заміні газового оточення сенсора. Час відгуку сенсора ($\tau_{0,9}$) – це проміжок часу, за який величина сигналу сенсора досягає 90% від його сталого значення при заміні оточуючого середовища з чистого повітря на метано-повітряну суміш. Час релаксації (τ_{relax}) – це час, за який відбувається повернення сигналу сенсора до 10 % від стаціонарного значення його сигналу в газі при заміні оточуючого середовища з метано-повітряного на чисте повітря. Характер зміни сигналу сенсора при заміні його газового оточення записувався на комп'ютер за допомогою мультиметру UTI 61 E.

Для стабілізації сенсорних характеристик, сенсори тренували в атмосфері повітря при підвищеній температурі (~ 400 °C) протягом трьох днів з періодичною подачею на них метано-повітряної суміші, що містила 930 ppm CH_4 .

2.2.2. Визначення питомої поверхні газочутливих сенсорних матеріалів методом теплової десорбції аргону

Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) зразків визначали методом теплової десорбції аргону, в основі якого лежить фізична адсорбція аргону при температурі кипіння рідкого азоту. Перед визначенням питомої поверхні досліджувані матеріали дегазували у струмені гелію при 300°C протягом 2 годин. Визначення питомої поверхні проводили на газохроматографічній установці (хроматограф ЛХМ-8МД), схему якої наведено на рис.2.2. Робоча газова

суміш (80% He та 20%Ar) з балона (1) проходила через кран тонкого регулювання (2), що дозволяло точно встановлювати швидкість газового

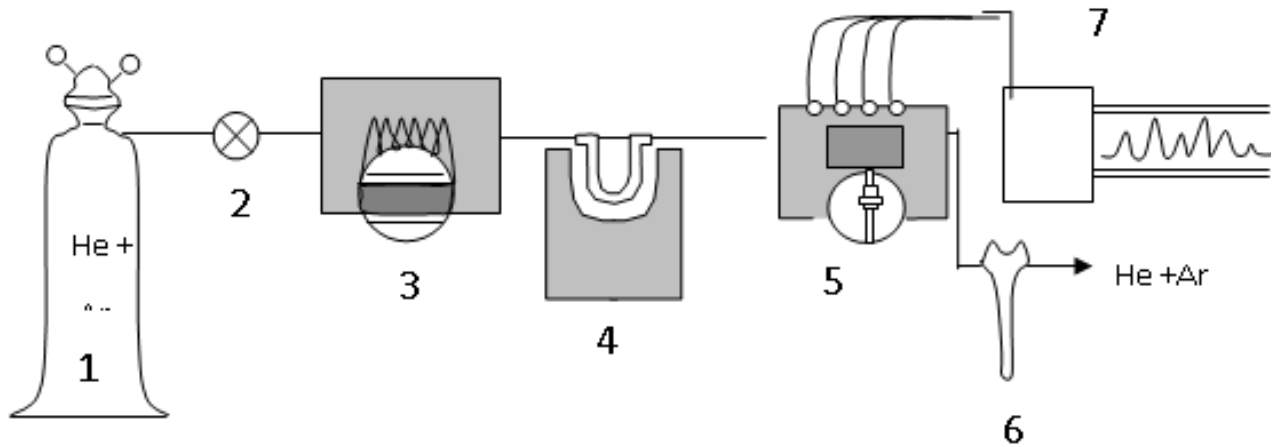


Рис. 2.2. Схема хроматографічної установки для визначення величини питомої поверхні методом теплової десорбції: 1 – балон з робочою сумішшю газів (80% He та 20%Ar); 2 – кран тонкого регулювання; 3, 5 – термокондуктометричний детектор; 4 – реактор з досліджуваним зразком; 6 – реометр; 7 – інтегратор SHIMADZU (Японія) [150].

поток, потрапляла на зразок, який знаходився в реакторі (4), та в термокондуктометричний детектор (5). Після реактора газова суміш також потрапляла до детектору (5), після якого вона проходила через реометр (6) та виходила з установки [150]. Сигнал детектора та його зміни фіксувалися на інтеграторі SHIMADZU (Японія) (7). Питому поверхню зразка розраховували за формулою (2.6):

$$S_{num} = \frac{h \cdot S_{num}^{em} \cdot g^{em}}{h^{em} \cdot g}, \quad (2.6)$$

де h - висота десорбційного піку, см; S_{num} - питома поверхня зразка, m^2/g ; g - маса зразка, г. Величини з індексом «em» відповідають оксиду алюмінію з відомою питомою поверхнею ($22 m^2/g$). Похибка методу складає 10%.

2.2.3. Метод диференціального термічного аналізу

ДТА-ДТГ дослідження термічного розкладу ксерогелю, отриманого з оксалату олова (II) та розчину пероксиду водню, проводили на дериватографі Shimadzu DTG-60H (Японія). Розклад зразків досліджували в інтервалі температур 20 – 600 °C при швидкості нагріву зразка 10 та 35 °C/хв, що дозволяло точно визначати як втрати маси за певних температур, так і чітко фіксувати екзо- та ендоефекти. В якості матеріалу тиглю використовували алюміній, всі досліди проводили в атмосфері повітря (100 мл/хв). Маса наважок складала від 5 до 11 мг, для визначення теплових ефектів (ДТА) в якості еталону використовували Al_2O_3 .

2.2.4. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) дозволяє вивчати стан поверхневого шару матеріалів, зокрема концентрацію атомів та їх валентний стан. В основі методу лежить вибивання електронів з внутрішніх оболонок атомів під дією високоенергетичного рентгенівського випромінювання (AlK_{α} , $h\nu=1486,6$ eV). Енергія фотонів (E_{ϕ}) витрачається на розрив зв'язку між внутрішнім електроном та атомом ($E_{зв}$) та на надання даному електрону енергії ($E_{кін}$): $E_{\phi} = E_{кін} + E_{зв}$. Таким чином, вимірюючи кінетичну енергію електронів за допомогою детектора та знаючи енергію фотонів можна знайти енергію зв'язку між електроном внутрішніх оболонок та атомом, яка залежить від типу атома та від його валентного стану. Якісний склад поверхневого шару можна дізнатися порівнюючи знайдені експериментально значення $E_{зв}$ з відомими. Електрони, що детектуються у ході аналізу, випромінюються з глибини не більше 10 нм, тому даний метод використовується саме для аналізу поверхневого стану матеріалу. За формулою $I = nq$, де I – інтенсивність, n – кількість атомів, а q – добуток перерізу фотоіонізації на сталу приладу, можна знайти відносний вміст поверхневих атомів за інтенсивністю сигналу відповідного елемента.

РФЕ-спектри були записані в Інституті металофізики НАН України (Київ, Україна) на рентгенівському фотоелектронному спектрометрі Kratos 800 XPS та Kratos Axis Ultra DLD з $AlK_{\alpha}=1486,6$ eВ випромінюванням. Для отримання РФЕ-спектрів ретельно перетертий газочутливий сенсорний матеріал наносили на струмопровідний графітовий скоч та дегазували у вакуумі перед вимірюванням. В якості референтної використовували лінію вуглецю C 1s.

2.2.5. Рентгенофазовий аналіз

Визначення фазового складу газочутливих сенсорних матеріалів проводили на дифрактометрі Bruker D8 Advance (випромінювання CuK_{α}). Аналіз дифрактограм проводили за формулою Вульфа-Брега:

$$n\lambda=2d\times\sin\theta , \quad (2.7)$$

де λ - довжина хвилі (1,5418 Å); n - порядок дифракції (ціле число); d - міжплощинна відстань; θ - кут сковзання.

Наявність певної фази встановлювали за положенням характерних для неї рефлексів. Ідентифікацію зразків проводили шляхом отриманих міжплощинних відстаней порівняння з базою відповідних даних ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006).

Для оцінки розмірів частинок виявлених фаз проводили розрахунок області когерентного розсіювання (ОКР) за формулою Шеррера [151, 152]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} , \quad (2.8)$$

де D – розмір ОКР (чи розмір частинок фази за РФА); k – константа, яка залежить від форми частинок фази та близька до одиниці (в даному дослідженні форма частинок приймалась близькою до сферичної, тоді $k=0,9$); λ – довжина хвилі CuK_{α} випромінювання ($\lambda = 1,5418$ Å); β – уширення дифракційного піку за рахунок кінцевого розміру частинок ($\beta = \Delta - b$, де Δ - експериментальне уширення, а b – це апаратне уширення); θ - кут сковзання.

2.2.6. Трансмійна електронна мїроскопїя

В основї методу TEM лежить вїдхилення високоенергетичних електронїв, якї проходять через тонкий шар нанесеного матерїалу. Енергїя електронїв задається прискорюючою напругою. Фокусування пучка електронїв на люмїнесцентному екранї вїдбувається за допомогою електромагнїтних лїнз.

TEM дослїдження газочутливих сенсорних матерїалїв проводили на електронному мїроскопї SELMI ПЭМ-125К (прискорюча напруга складала 100 кВ) в Інститутї фїзичної хїмїї ім. Писаржевського НАН України (Київ). Для дослїдження зразки ретельно перетирали та диспергували в етанолї при застосуваннї ультразвукової обробки впродовж 10 хв. Пїсля чого невеликий об'єм утвореної суспензїї наносили на мїдну сїточку. Попередньо на мїдну сїточку наносили аморфний шар вуглецю, який є прозорим для електронїв. Дослїдження методом TEM проводили пїсля випаровування етанолу.

2.2.7. ІЧ-спектроскопїя

ІЧ-спектри газочутливих сенсорних матерїалїв записували на спектрометрї Perkin-Elmer ВХ (США), для чого зразки ретельно перетирали у ступцї з KBr (у сїввїдношеннї 1 мг зразка на 100 мг KBr) та пресували пїд тиском 150 Н/м^2 , що дозволяло отримувати тонкї пластинки (площею $\sim 0,8 - 2,8 \text{ см}^2$), прозорї для ІЧ-випромїнювання. Спектри зразкїв записували в областї $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

2.2.8. Методика дослїдження каталїтичної активностї матерїалїв в реакцїї окиснення метану

Дослїдження каталїтичної активностї газочутливих сенсорних матерїалїв на основї SnO_2 , Pt/SnO_2 та Pd/SnO_2 в реакцїї окиснення метану здїйснювали на установцї проточного типу, для чого використовували U-подїбний кварцевий реактор. В шарї каталїзатора розташовували термопару хромель-копель, яка дозволяла контролювати температуру реакцїї. Об'єм

каталізатора складав приблизно 1 см^3 , а його наважка – 0,2 г. Каталізатор попередньо гранулювали (розмір гранул від 0,25 до 0,5 мм).

Для вивчення каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції каталітичного окиснення метану та дослідження кінетичних параметрів цієї реакції використовували метано-повітряну суміш, що містила 930 ppm CH_4 .

2.2.9. Дослідження кінетики окиснення метану

Кінетику гетерогенно-каталітичного окиснення метану на сенсорних матеріалах досліджували за допомогою безградієнтного реактора з поршневим турбулізатором (конструкція Корнейчука [153]). Схема реактора представлена на рис. 2.3.

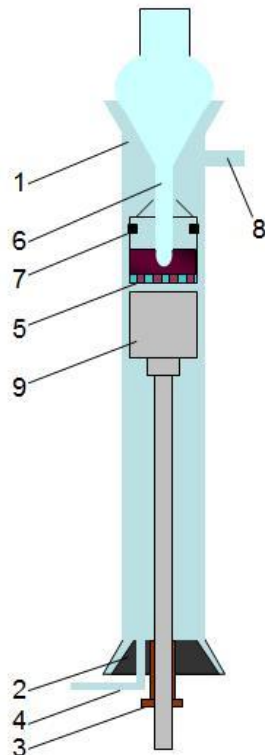


Рис. 2.3. Схема безградієнтного реактора: 1 - корпус реактора; 2 - пластикова пробка; 3 - латунна втулка; 4,8 - штуцери; 5 - камера з сітчатим дном; 6 - кишеня для термопар; 7 - шар скляної нитки; 9 – турбулізатор.

Корпус реактора (1) закривали у більш холодній нижній частині пластиковою пробкою (2) з латунною втулкою (3). Функцію теплообмінника виконував корпус. Введення реакційної суміші до реактору відбувалось за допомогою штуцера (4). Температуру в реакційній зоні вимірювали термопарою хромель-копель, яка знаходилась у скляній трубці (6) і

вводилась у корпус реактора за допомогою шліфа. Біля кінця трубки з термopарою розміщувалась камера із сітчастим дном (5), яку ущільнювали шаром скляної нитки (7). Реакційна суміш виводилась через штуцер (8). Перемішування суміші здійснювалось за рахунок зворотньо-поступального руху поршневого турбулізатора (9), що обладнаний скляним штоком. Скляний шток приводився в рух за допомогою спеціального вібраційного пристрою. Герметизація реактора забезпечувалась сальниковим ущільненням у втулці (3). Обігрів реактора здійснювався за допомогою ніхромової спіралі, намотаної на корпус (1) та ізольованої від скла азбестовими нитками.

Аналіз суміші компонентів реакції (CH_4 , O_2) проводили на газовому хроматографі SHIMADZU (Японія). Розділення суміші здійснювали в колонці, заповненій сорбентом CARBOXEN-1000 (США), при температурі 80°C . Використання полум'яно-іонізаційного детектора дозволяло визначати до 20 ppm метану в реакційній суміші.

Швидкість реакції (моль/ $(\text{m}^2 \cdot \text{c})$) розраховували за наступною формулою:

$$r = (c \cdot U)/(g \cdot S_{num}), \quad (2.9)$$

де c – кількість метану, що прореагувала при його окисненні, моль/л; U – об'ємна швидкість потоку газової суміші, л/с; g – наважка каталізатора, г; S_{num} – питома поверхня зразка, $\text{m}^2/\text{г}$.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ДОБАВОК Pt I Pd НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА ГАЗОЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ДО CH₄ СЕНСОРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO₂, ОТРИМАНОВОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ З SnCl₄·5H₂O ТА ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

Чутливість адсорбційно-напівпровідникових сенсорів в значній мірі визначається фізико-хімічними, структурно-адсорбційними властивостями матеріалу газочутливого шару сенсорів, станом його поверхневого шару та морфологією. Розмір частинок сенсорного напівпровідникового наноматеріалу, від якого в значній мірі залежать характеристики сенсора [70, 71], визначається як методом та умовами синтезу матеріалу, вихідними прекурсорами для одержання напівпровідникового оксидного матеріалу, так і температурними умовами його формування. Введення каталітичних добавок до складу матеріалу газочутливого шару сенсора може впливати не лише на каталітичну активність таких нанесених оксидних систем та їх газочутливі властивості, але і сприяти стабільності наночастинок сенсорного матеріалу, що може забезпечити передумови для створення високочутливих, швидкодіючих та стабільних сенсорів до метану.

3.1. Фізико-хімічні властивості Pd- та Pt-вмісних сенсорних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого золь-гель методом з SnCl₄·5H₂O та етиленгліколю

За даними TEM нанорозмірний діоксид олова, отриманий з пентагідрату тетрахлориду олова та етиленгліколю, складається зі сферичних частинок (рис.3.1, а), середній розмір яких складає 10 – 11 нм [149]. За даними РФА отриманий діоксид олова має структуру каситериту (ICDD PDF – 2 version 2.0602 (2006), картка №. 00-041-1445), при цьому жодних інших фаз в одержаному матеріалі виявлено не було [149]. Розрахунок розміру

частинок за рівнянням Шеррера [151, 152] показав, що розмір ОКР (області когерентного розсіювання) для отриманого матеріалу складає 6,7 нм (табл. 3.1). Суттєву різницю між розміром частинок за даними TEM та розрахованих за рівнянням Шеррера можна пояснити існуванням аморфного поверхневого шару чи наявністю дефектів кристалічної решітки діоксиду олова на поверхні наночастинок [154, 155].

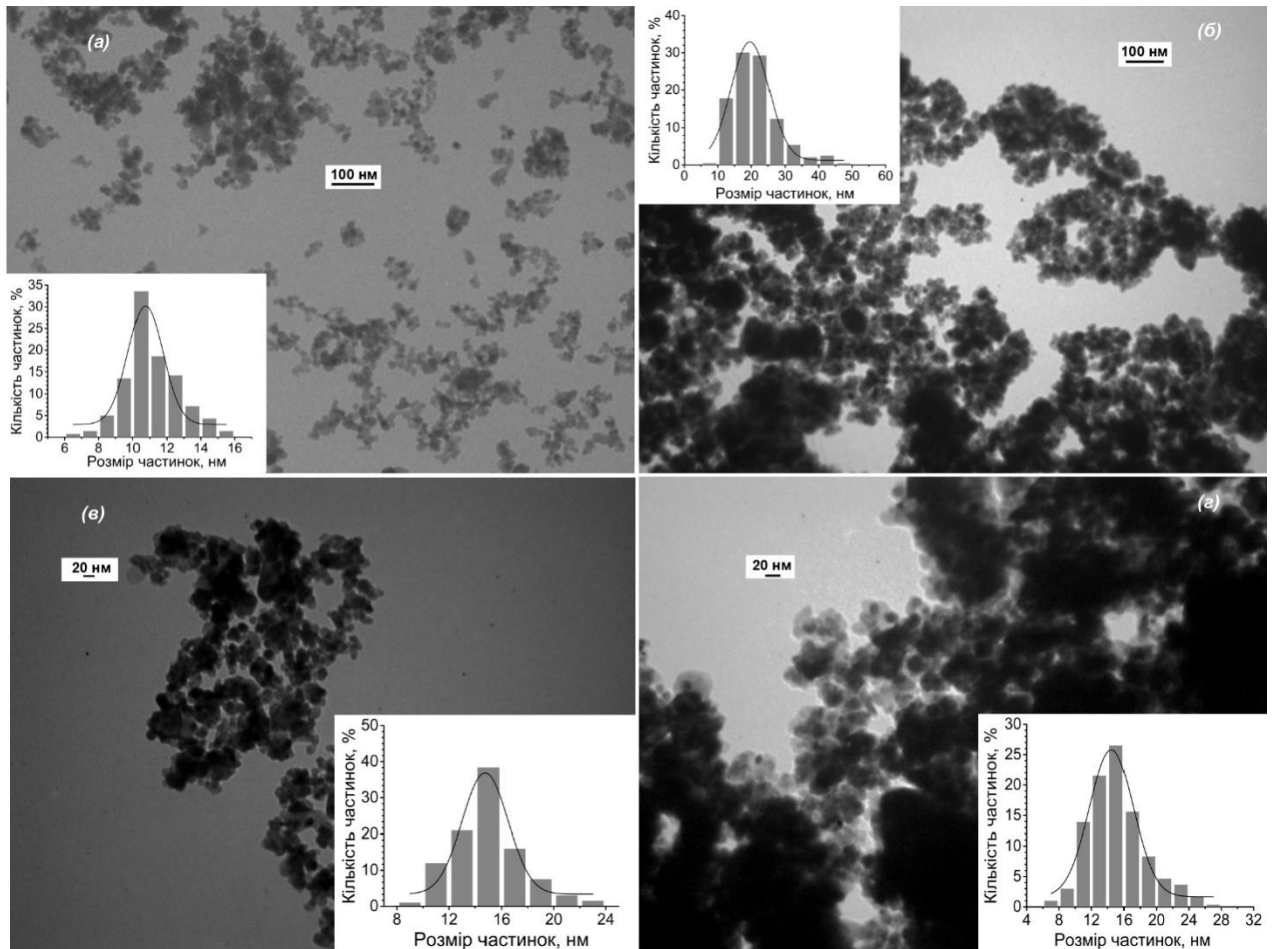


Рис.3.1. TEM зображення діоксиду олова, отриманого з $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ та етиленгліколю (а) та сенсорних матеріалів: газочутливого сенсорного матеріалу без добавок (б), сенсорного матеріалу, що містить 1,76 мас.% Pt (в) та сенсорного матеріалу, що містить 1,41 мас.% Pd (г).

Встановлено, що термічне формування напівпровідникових матеріалів газочутливого шару сенсорів (при температурах нижчих за 620 °С) призводить до укрупнення частинок SnO_2 . Так, для вихідного (немодифікованого) сенсорного матеріалу методом TEM було знайдено, що

середній розмір частинок матеріалу внаслідок такого формування збільшується з 10 – 11 нм до 19 – 20 нм (табл. 3.1). Методом РФА при цьому не було виявлено змін у фазовому складі матеріалу, а середній розмір частинок діоксиду олова, розрахований за рівнянням Шеррера, склав 20,1 нм (табл. 3.1). Така відповідність між значеннями середнього розміру частинок, отриманих за допомогою різних методів (ТЕМ та РФА) може вказувати на те, що додаткова високотемпературна обробка при формуванні газочутливих сенсорних матеріалів значно зменшує кількість дефектів кристалічної решітки діоксиду олова.

Таблиця 3.1

Розмір частинок газочутливих сенсорних наноматеріалів на основі SnO_2 , отриманого з $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ та етиленгліколю

Зразок	Середній розмір частинок SnO_2 , нм		$S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{Г}$
	за ТЕМ	за РФА	
вихідний SnO_2	10-11	6,7	—
сенсорний матеріал без добавок Pd	19-20	20,1	24±2
0,23 мас.% Pd/ SnO_2	14-15	12,8	24±2
0,31 мас.% Pd/ SnO_2	14-15	12,8	25±2
1,41 мас.% Pd/ SnO_2	14-15	12,4	28±3
2,28 мас.% Pd/ SnO_2	—	12,6	26±3
2,42 мас.% Pd/ SnO_2	—	12,8	27±3

Аналіз ТЕМ зображень газочутливих сенсорних матеріалів, що містять паладій (рис.3.1, в, табл. 3.1), показав, що навіть невеликих добавок паладію (0,23 мас.%) достатньо для значного зменшення середнього розміру частинок діоксиду олова (з 19 – 20 до 14 – 15 нм). Таке зменшення середнього розміру частинок SnO_2 спостерігалось також іншими авторами і воно пояснюється стабілізуючою роллю паладію [156]. Подальше підвищення вмісту паладію не приводить до змін у величині середнього розміру частинок SnO_2 .

Відповідно до даних РФА паладійвмісних систем (рис.3.2) діоксид олова в них знаходиться у формі каситериту, а будь-які паладійвмісні фази відсутні, що можна пояснити достатньо низьким вмістом паладію в даних матеріалах. Середній розмір частинок, розрахований за рівнянням Шеррера, для систем Pd/SnO₂ становить 12,4 – 12,8 нм, що дещо менше ніж значення, отримане за даними TEM (табл. 3.1). Виявлену різницю можна пояснити утворенням додаткових дефектів на поверхні SnO₂ у Pd-вмісних системах. Про наявність дефектів, таких як дислокації та подвійні границі (twin boundaries), для систем Pd/SnO₂ відомо з літературних даних [132].

Аналіз TEM зображень платиновмісних газочувливих сенсорних матеріалів (рис.3.1, г, табл. 3.2) показав, що, як і у випадку з паладієм, навіть невеликих добавок платини цілком достатньо для значного зменшення середнього розміру частинок діоксиду олова (з 19 – 20 нм до 14 – 15 нм). Слід зазначити, що, як і для паладійвмісних наноматеріалів, збільшення кількості платини не впливає на середній розмір частинок SnO₂ (табл. 3.2). Вірогідно, що, як і у випадку паладійвмісних матеріалів, платина відіграє стабілізуючу роль при формуванні частинок матеріалу [50].

Таблиця 3.2

Розмір частинок газочувливих сенсорних наноматеріалів на основі SnO₂, отриманого з використанням SnCl₄·5H₂O та етиленгліколю

Зразок	Середній розмір частинок SnO ₂ , нм		S _{пит.} , м ² /г
	за TEM	за РФА	
0,03 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,1	22±2
0,14 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,2	22±2
0,26 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,1	21±2
0,72 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,6	22±2
1,76 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,1	22±2
2,93 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,3	20±2
4,52 мас.% Pt/SnO ₂	14-15	14,1	21±2

За даними РФА отримані газочутливі сенсорні наноматеріали Pt/SnO₂ з низьким вмістом платини містять лише фазу каситериту, в той час як для зразків з її значним вмістом ($\geq 1,76$ мас.% Pt) була виявлена фаза металічної платини. Розрахунок за Шеррером показав, що середній розмір частинок діоксиду олова для платиновмісних матеріалів відповідає знайденому за TEM та складає 14,1 – 14,6 нм (табл. 3.2). Для матеріалу, що містить 4,52 мас.% Pt був також розрахований розмір області когерентного розсіювання (ОКР) платини, який склав 18 нм, що може свідчити про високий ступінь агрегації платини в сенсорних матеріалах при її високих вмістах.

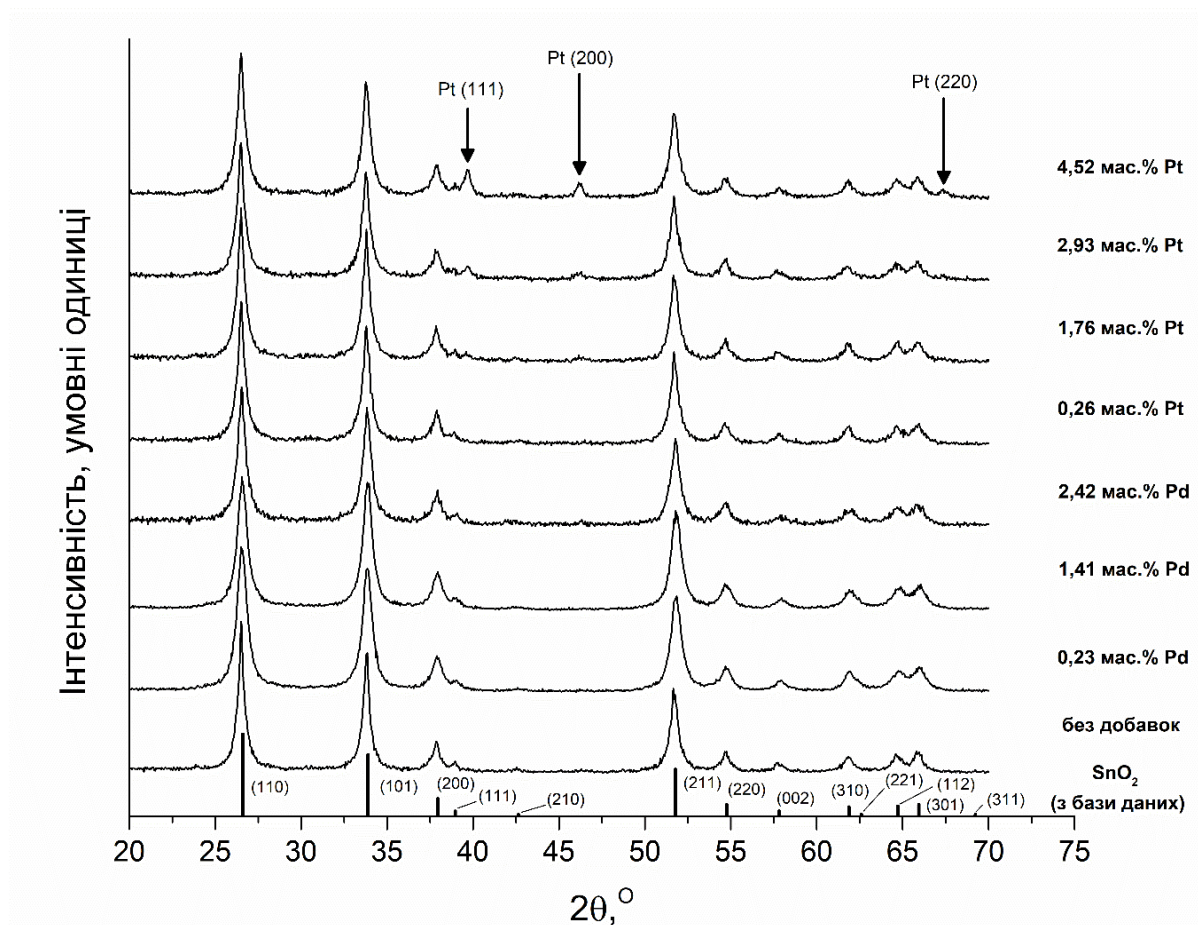


Рис.3.2. Дані РФА аналізу газочутливих сенсорних матеріалів на основі Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ з різним вмістом паладію та платини.

Як видно з табл.3.1 і табл.3.2, питома поверхня всіх досліджених газочутливих сенсорних матеріалів в рамках похибки не залежить від кількості та типу добавок. Це можна пояснити тим, що характер

міжчастинкової взаємодії наночастинок у сенсорному матеріалі (кількість сусідніх частинок, утворення каналів провідності та їх розмір) багато в чому залежить від умов формування цього матеріалу. Оскільки ці умови для всіх досліджених матеріалів були однаковими, а різниця у розмірах наночастинок сенсорного матеріалу не є занадто великою, то і питома поверхня досліджених зразків відрізняється не в значній мірі.

3.2. Газочутливі властивості до метану та каталітична активність Pt-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого в ході золь-гель процесу з SnCl₄×5H₂O та етиленгліколю

Дослідження залежностей величини електричного опору сенсорів на повітрі (R_0) від кількості введеної платини Pt показало, що вони мають екстремальний характер при всіх досліджених температурах (рис.3.3) [157-159].

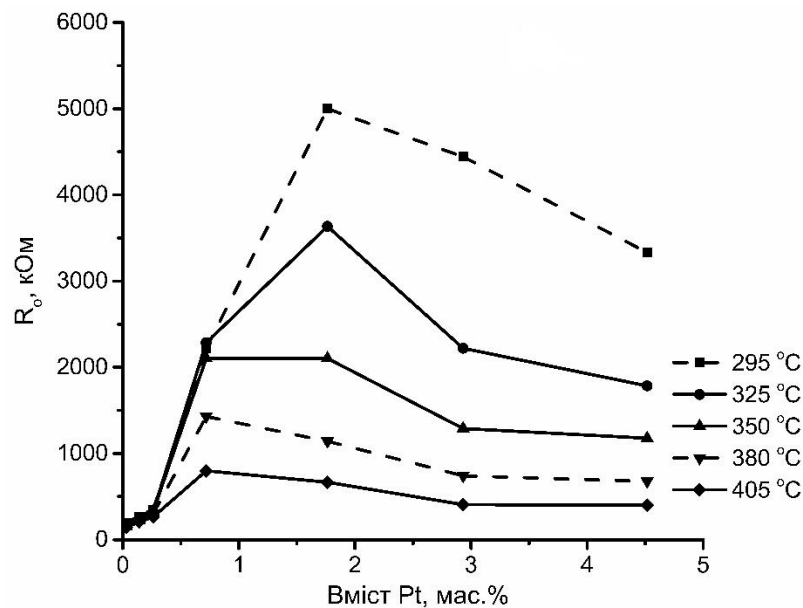


Рис.3.3. Залежність величини електричного опору на повітрі сенсорів на основі Pt/SnO₂ від вмісту платини в газочутливому шарі.

Можна припустити, що при введенні Pt на поверхні матеріалу газочутливого шару сенсора утворюється межа поділу між частинками платини і SnO₂ [44 – 47], довжина якої визначає кількість активних центрів,

на яких відбувається хемосорбція кисню з оточуючого повітря. Наявність такого хемосорбованого кисню у поверхневому шарі досліджених Pt-вмісних сенсорних матеріалів встановлено методом РФЕС (рис.3.4). На РФЕ спектрах чітко існують два нерозділені максимуми, що відповідають двом формам кисню - кисню ґратки і хемосорбованому кисню, які відрізняються енергією зв'язку остовних електронів. Порівняно з енергією кисню ґратки, енергія зв'язку остовних $O1s_{1/2}$ електронів для якого дорівнює 530,4 еВ, енергія зв'язку $1s_{1/2}$ електронів хемосорбованого кисню вища, і за даними РФЕС складає 532,3 еВ (рис.3.4.). Встановлено, що співвідношення вмісту хемосорбованого кисню ($O_{\text{хем}}$) до кисню ґратки ($O_{\text{ґрат}}$) у поверхневому шарі Pt-вмісного сенсорного матеріалу складає $O_{\text{хем}} : O_{\text{ґрат}} = 0,68 : 1$, що вказує на значний вміст кисню, хемосорбованого на поверхні газочутливого матеріалу.

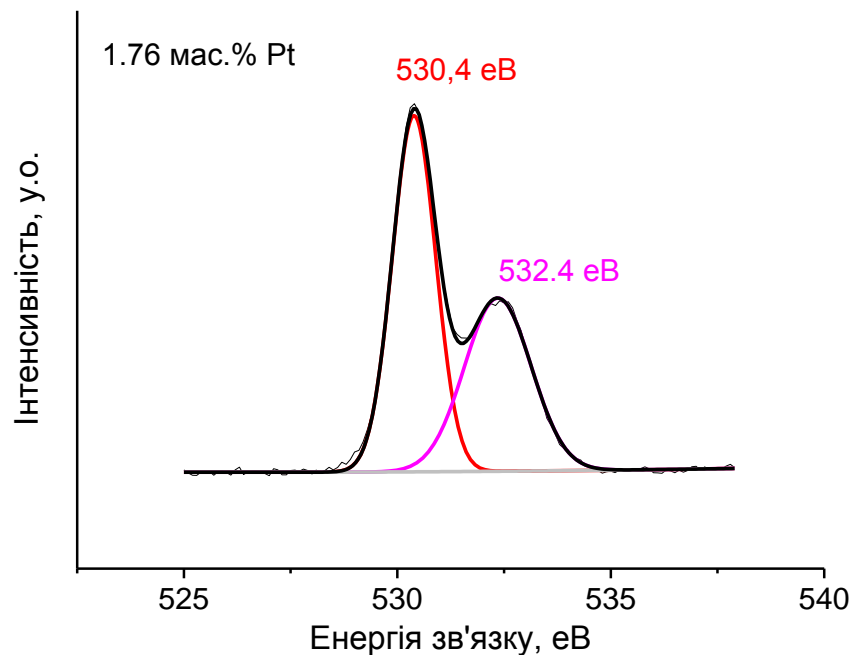


Рис.3.4. РФЕ спектри кисню ($O1s_{1/2}$) сенсорного наноматеріалу на основі 1,76% Pt/SnO₂.

Електричний опір сенсорів суттєво залежить від кількості хемосорбованого кисню, який є негативно зарядженим через локалізацію на ньому електронів із зони провідності діоксиду олова [8 – 11]. Наявність

негативно зарядженого хемосорбованого кисню призводить до утворення поверхневого потенційного бар'єру та формування приповерхневої області просторового заряду (ОПЗ), яка збіднена електронами [8 – 11, 69]. Такий негативно заряджений бар'єр формується навколо кожної частинки напівпровідника, що ускладнює направлений рух електронів через нього під дією зовнішнього електричного поля [69, 160]. Як результат, величина електричного опору сенсорів на повітрі є досить значною.

Природно, що послідовне збільшення невеликої кількості введеної платини (до 1,76 мас.%) приводить до збільшення довжини спільної межі поділу між частинками Pt та SnO₂, а отже і до збільшення величини електричного опору сенсорів. При подальшому збільшенні вмісту платини (> 1,76 мас.%) спостерігається зменшення величини R₀ при всіх досліджених температурах (рис.3.3), що свідчить про можливу агрегацію частинок Pt на поверхні діоксиду олова, яка веде до зменшення довжини спільної межі поділу між частинками платини і SnO₂ і, відповідно, до зменшення кількості хемосорбованого кисню, а отже, і величини R₀ сенсорів. Як видно з рис.3.3, при більш високих температурах спостерігається зсув максимуму величини електричного опору в бік менших вмістів платини у газочутливому шарі, що може бути пов'язано з десорбцією слабозв'язаного кисню при підвищених температурах сенсорів [161].

При наявності в повітрі метану формування відгуку сенсорів відбувається за рахунок хімічної реакції метану з активними зарядженими формами кисню на поверхні нагрітого сенсора, внаслідок чого в стані динамічної рівноваги реакції окиснення CH₄ стаціонарна кількість кисню, хемосорбованого на поверхні сенсора, зменшується. Така зміна кількості кисню приводить до зменшення висоти потенційного бар'єру на поверхні частинок напівпровідника та до зменшення розмірів ОПЗ, наслідком чого є зменшення величини електричного опору сенсора [50, 81, 120, 122, 160, 162].

Дослідження залежностей відгуку сенсорів до 930 ppm CH₄ від вмісту платини у газочутливому шарі (рис.3.5) показало, що вони мають

екстремальний характер для кожної дослідженої температури. Порівняння даних, представлених на рис.3.3 та рис.3.5 показало, що існує відповідність у змінах величин електричних опорів та відгуків сенсорів, причому, за умови сталої температури максимуми величин опорів сенсорів та відгуків спостерігаються для сенсорів з однаковим вмістом платини в газочутливому шарі, крім умов найвищої температури роботи сенсорів (405 °С).

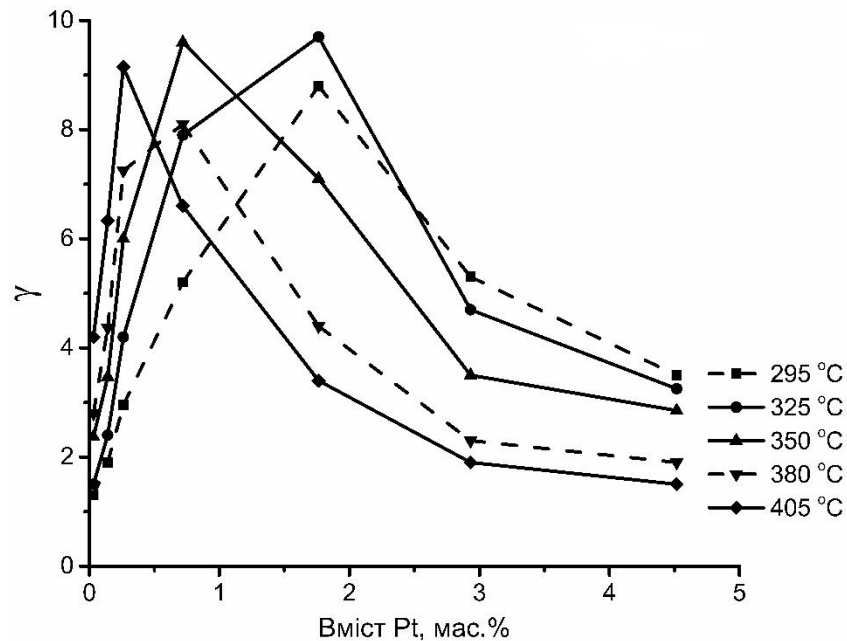


Рис.3.5. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі Pt/SnO₂ від вмісту платини в газочутливому шарі.

Встановлена для більшості з досліджених температур сенсорів відповідність між R_0 та γ вказує на існування загальної причини, що впливає на ці два основні параметри сенсора, зокрема, нею може бути вплив довжини межі поділу між частинками нанесеної платини і діоксиду олова. Зі збільшенням концентрації введеної платини, зростає довжина такої межі, за рахунок чого збільшується кількість хемосорбованого кисню, що приводить до зростання електричного опору сенсорів (рис.3.3). Збільшення величини γ в цих умовах (рис.3.5) відбувається завдяки більшій швидкості перебігу реакції окиснення CH_4 у присутності більшої кількості хемосорбованого кисню. З подальшим зростанням кількості введеної платини спостерігається

зменшення величини відгуку сенсорів (рис.3.5), яке спостерігається також і для величини електричного опору (рис.3.3) відповідних сенсорів. Якщо врахувати можливість агрегації платини при її високих вмістах у сенсорних матеріалах, що зменшує довжину межі поділу Pt-SnO₂, і внаслідок цього кількість кисню, хемосорбованого на поверхні сенсора, то таке зменшення сенсорних характеристик виглядає цілком природнім. Дійсно, зменшення кількості хемосорбованого кисню має знижувати швидкість окиснення метану, а, отже, і чутливість сенсорів, що і спостерігається в експерименті (рис.3.5). При цьому слід врахувати, що при порівняно великому вмісті платини у газочутливому шарі на зменшення величини відгуку сенсорів може впливати ще й зосередження каталітичної реакції окиснення метану на поверхні частинок самої платини (Pt⁰), що перешкоджає участі кисню, хемосорбованого на межі поділу платини і діоксиду олова, у формуванні чутливості сенсора. Можливість такого процесу узгоджується як з даними рентгенофазового дослідження сенсорних систем з високим вмістом Pt (рис.3.2), для яких була виявлена фаза металічної платини, розмір частинок якої співрозмірний розміру частинок діоксиду олова, так і з даними РФЕС. Зокрема, дослідження методом РФЕС платиновмісних сенсорних матеріалів з високим вмістом платини показало наявність в їх поверхневому шарі платини в кількох валентних формах з різними енергіями зв'язку її остовних електронів: Pt⁰ (E_{зв} =70,8 - 70,9 еВ), Pt²⁺ (E_{зв} =72,5 - 72,6 еВ) та Pt⁴⁺ (E_{зв} =75,0 - 75,1 еВ) (рис.3.6, табл.3.3), причому домінуючими є оксидні форми платини (Pt²⁺ та Pt⁴⁺). Це може бути пояснено хемосорбцією кисню на поверхні металічної платини (Pt⁰) з наступною його дифузією вглиб приповерхневих шарів, яка супроводжується утворенням оксидів (PtO та PtO₂) [163, 164]. Такий процес поширюється лише на кілька приповерхневих атомних шарів Pt [163], тому можна припустити, що для матеріалів 1,76% Pt/SnO₂ та 2,93% Pt/SnO₂ розміри кластерів платини достатньо великі для існування в їх об'ємі фази металічної платини, яка і проявляється в РФЕ спектрах (рис.3.6, табл.3.3). Відносно низький вміст Pt⁰ (табл.3.3) можна пояснити тим, що

металічна платина знаходиться в шарі поверхневих оксидів, які і дають основний вклад в РФЕ спектри. Для матеріалу з низьким вмістом платитни (0,26 мас.%) відсутність Pt^0 (табл. 3.3) можна пояснити невеликим розміром кластерів каталітично-активної добавки, за якого весь їх об'єм займають поверхневі оксидні форми (Pt^{2+} та Pt^{4+}).

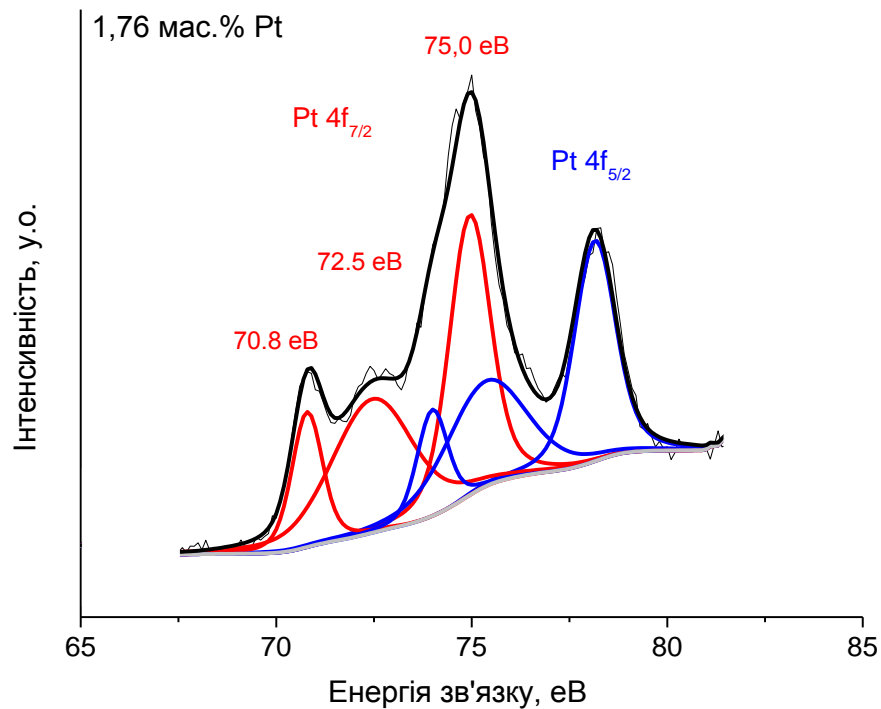


Рис. 3.6. РФЕ спектри платини ($Pt\ 4f_{7/2}$ та $Pt\ 4f_{5/2}$) сенсорного наноматеріалу на основі 1,76% Pt/SnO_2 .

Таблиця 3.3

Стан поверхневого шару сенсорних наноматеріалів Pt/SnO_2

Сенсорний матеріал	Енергія зв'язку, eV			$Pt^0 : Pt^{2+} : Pt^{4+}$
	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 нанесених Pt-вмісних систем при підвищених температурах (250 – 500 °C) спостерігається термічний розклад оксидів платини з утворенням Pt^0 ,

яка за цих умов стає домінуючою поверхневою формою платини [165]. З літературних даних відомо, що енергія зв'язку Pt – O залежить від розміру кластерів платини – чим він менший, тим вищою є ця енергія [166, 167], а тому розклад поверхневих оксидів для платинових кластерів малого розміру має проходити за вищих температур, ніж для кластерів більшого розміру. Якщо врахувати, що в окисненні метану активною формою платини є металічна [75, 76], то дане припущення добре корелює з температурною залежністю чутливості до метану сенсорів на основі Pt/SnO₂ (рис.3.7): для сенсорів з невеликим вмістом платини (0,26 мас.%) максимальний відгук до 930 ppm CH₄ спостерігається при 405 °C, в той час як для сенсорів з більшим вмістом Pt максимальна γ спостерігається вже за нижчих температур.

Як видно з експериментальних даних (рис.3.5) за температури 405 °C, на відміну від інших температур сенсора, максимум на залежності його відгуку від вмісту платини зміщений відносно максимуму на залежності величини опору на повітрі $R_0 - w(\text{Pt})$ в область сенсорів з меншим вмістом платини (рис.3.3). Це може свідчити про те, що в даних температурних умовах величину відгуку сенсорів визначає не тільки кількість хемосорбованого кисню. Ймовірно, в умовах достатньо високої температури сенсора велика кількість продуктів реакції окиснення метану, що утворюється на частинках платини заважає потраплянню метану до межі поділу Pt – SnO₂. Природно, що такий вплив температури на чутливість сенсорів є особливо помітним для сенсорів з відносно великим вмістом платини ($\geq 0,72$ мас.% Pt). Таким чином, висока температура сенсорів сприяє виключенню кисню, хемосорбованого на межі поділу Pt – SnO₂, з участі в процесі окиснення метану (переважно за рахунок перебігу каталітичної реакції на самій платині та дифузійного гальмування окиснення метану на межі поділу Pt – SnO₂ утвореними продуктами реакції). На користь цього свідчить значне зменшення величин відгуків сенсорів з високими вмістами платини (2,93 та 4,52 мас.% Pt) із збільшенням температури сенсорів (рис.3.7). Дійсно, при 405 °C відгук таких сенсорів стає настільки малим за

величиною, що практично відповідає відгуку сенсорів на основі діоксиду олова без платини (максимальний відгук сенсора на основі немодифікованого SnO_2 становить 1,5 при 405°C).

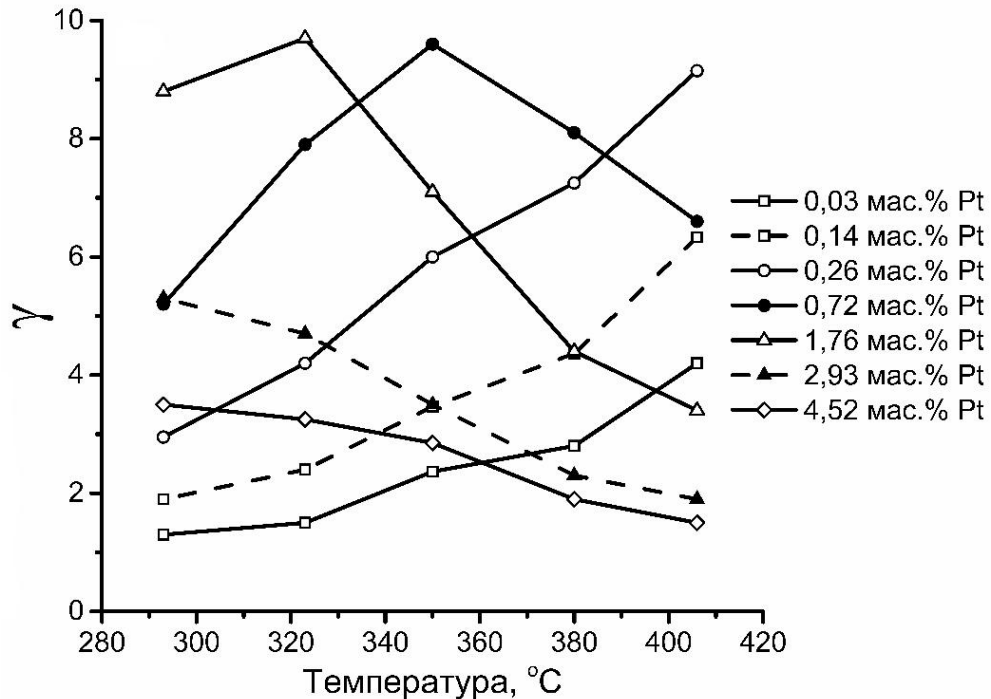


Рис.3.7. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі Pt/SnO_2 від температури.

Для більшої наглядності сукупність отриманих експериментальних даних, а саме залежності величин електричного опору на повітрі та відгуку до 930 ppm CH_4 від температури та вмісту платини представлені у вигляді 3D – графіків (рис. 3.8, рис. 3.9).

Для підтвердження можливості перебігу реакції окиснення метану на газочутливому шарі сенсорів необхідно дослідити каталітичну активність відповідних сенсорних матеріалів в реакції окиснення метану в умовах наближених до роботи сенсорів (рис.3.10). Було виявлено, що введення навіть невеликих кількостей платини до SnO_2 значно підвищує його каталітичну активність.

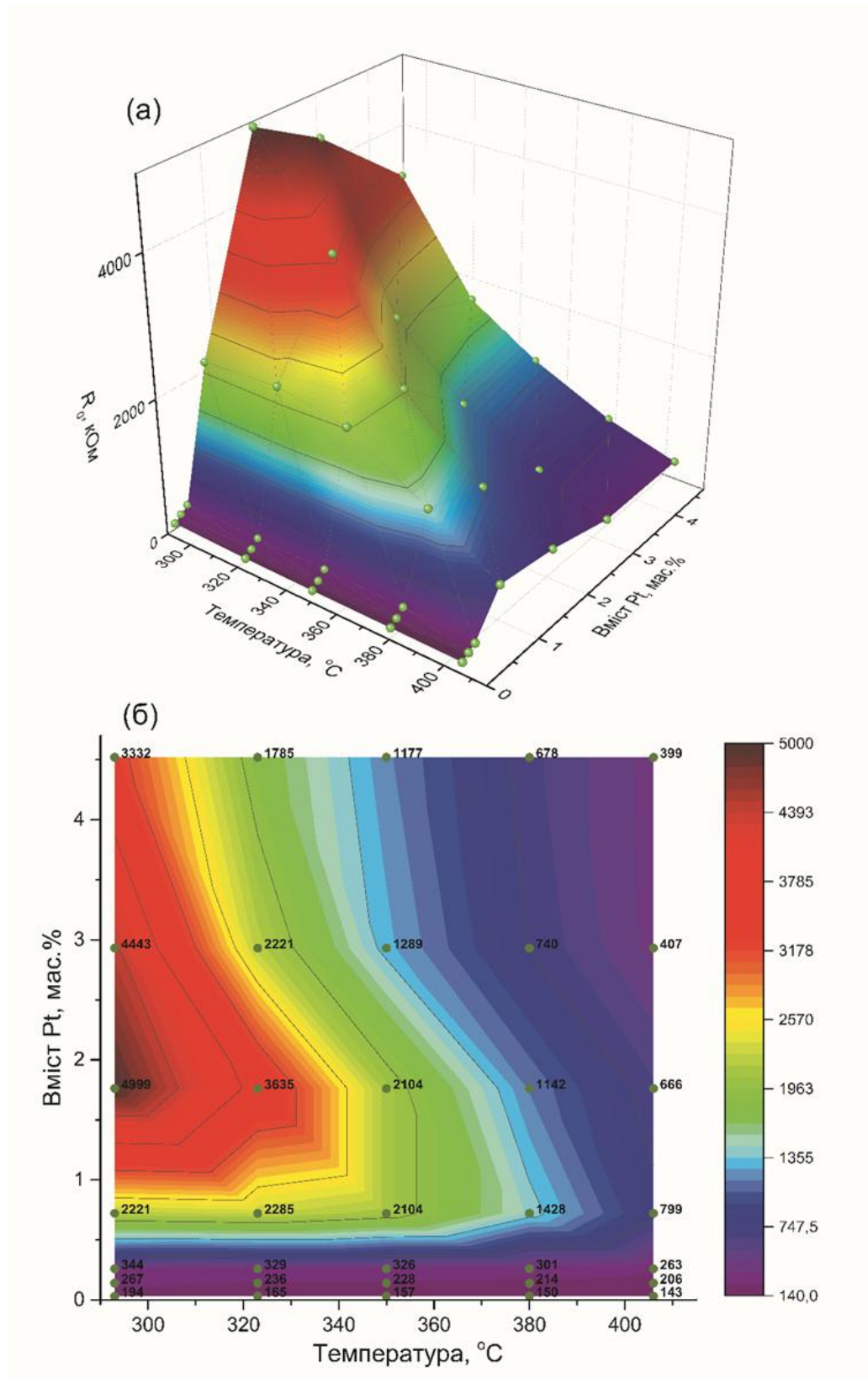


Рис.3.8. Залежність величини електричного опору на повітрі для сенсорів на основі Pt/SnO₂ від їх температури та вмісту платини в газочутливому шарі (а) та її проекція на площину «вміст Pt – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

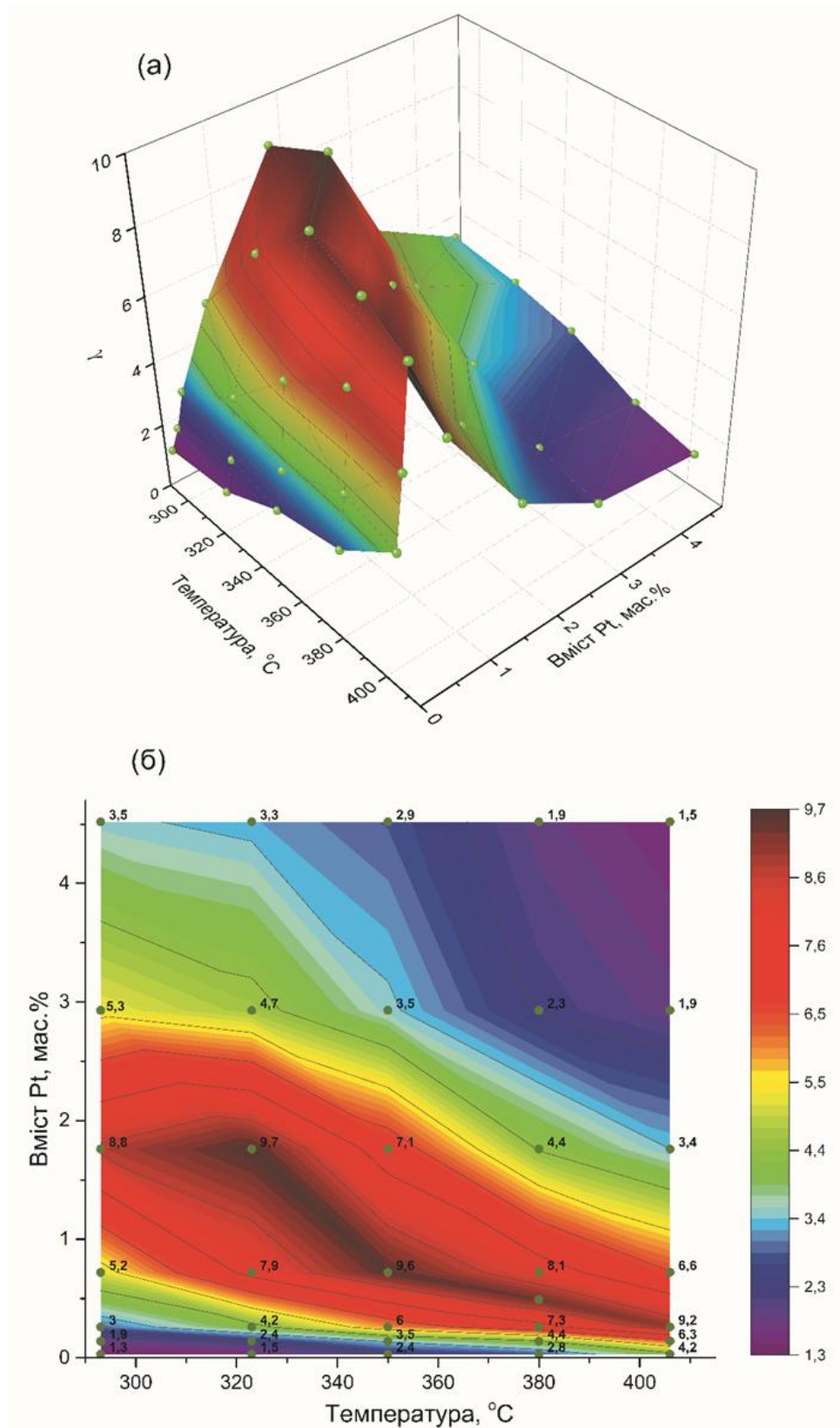


Рис.3.9. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pt/SnO₂ від їх температури та вмісту платини в газочутливому шарі (а) та її проєкція на площину «вміст Pt – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

Подальше збільшення вмісту платини в матеріалах сприяло підвищенню їх каталітичної активності в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій введеної платини. Це вказує на те, що основний внесок в окиснення метану в цих умовах робить не межа поділу Pt-SnO₂, а саме частинки платини, тому припущення, що при високих вмістах Pt у газочутливому шарі реакція окиснення CH₄ переноситься саме на її кластери, а продукти цієї реакції, які утворюються в цих умовах в значних кількостях і блокують доступ метану до межі поділу Pt-SnO₂, виглядає цілком імовірним.

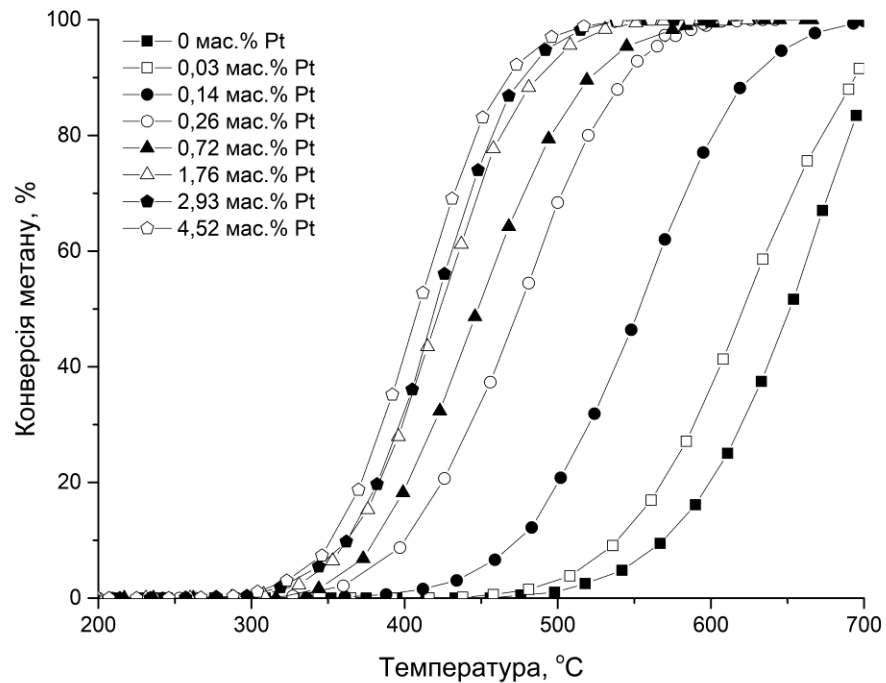


Рис.3.10. Залежність ступеня перетворення метану від температури для газочутливих сенсорних матеріалів Pt/SnO₂. Концентрація метану у повітрі 930 ppm.

Оскільки швидкість каталітичного окиснення CH₄, а отже і кількість хемосорбованого на поверхні газочутливого шару сенсора кисню, яка бере участь у реакції окиснення, залежить від концентрації метану в повітрі, то існує залежність між кількістю метану в повітрі та сигналом сенсора. Сенсор оптимального складу здатний вимірювати метан в повітрі в широкому

діапазоні його концентрацій (3.11, а), що вказує на достатньо розвинену поверхню газочутливого шару сенсора [168, 169].

Висока каталітична активність платиновмісних газочутливих матеріалів в реакції окиснення метану - одна з причин того, що сенсори на їх основі є швидкодіючими (3.11, б).

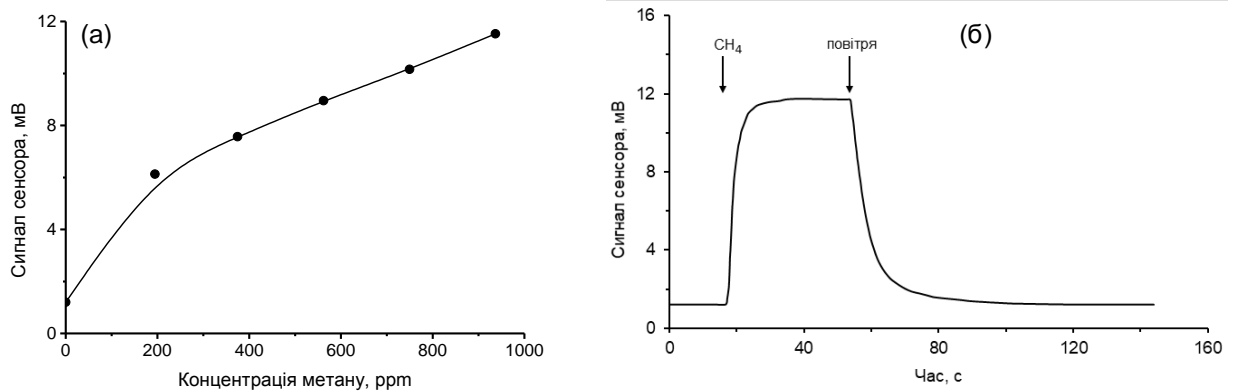


Рис. 3.11. Залежність сигналу сенсора, створеного на основі 1,76 мас.% Pt/SnO₂ від концентрації метану в повітрі при температурі сенсора 325 °С (а) та залежність його сигналу в часі при послідовній подачі метано-повітряної суміші, що містить 930 ppm CH₄, та повітря при температурі сенсора 325 °С (б).

Завдяки високій швидкості перебігу процесів на поверхні сенсорів стаціонарні значення кількості хемосорбованого кисню для них встановлюються за невеликі проміжки часу (3.11, б). Так, для сенсора найбільш чутливого до 930 ppm CH₄ (1,76 мас.%Pt, $\gamma = 9,7$) при 325 °С швидкодія та час релаксації дорівнюють лише $\tau_{0,9}=11$ с і $\tau_{rel.}=18$ с, відповідно.

Дослідження стабільності платиновмісних сенсорів протягом тривалого часу їх роботи (до 4 місяців) показало, що величина їх електричного опору на повітрі (R_0) не має направлено дрейфу (рис.3.12), що опосередковано свідчить про стабільність морфології газочутливого шару сенсора. Для оцінки зміни величини електричного опору сенсора на повітрі при роботі сенсорів розраховували величину його відхилення (ΔR_0) за наступною формулою:

$$\Delta R_{0_i} = \frac{R_{0_{1-\text{день}}} - R_{0_{i-\text{день}}}}{R_{0_{1-\text{день}}}} \cdot 100\% , \quad (3.1)$$

де $R_{0_{1-\text{день}}}$ - це величина електричного опору сенсора на повітрі в 1-ий день вимірювань; $R_{0_{i-\text{день}}}$ - це величина електричного опору сенсора на повітрі в i -ий день вимірювань.

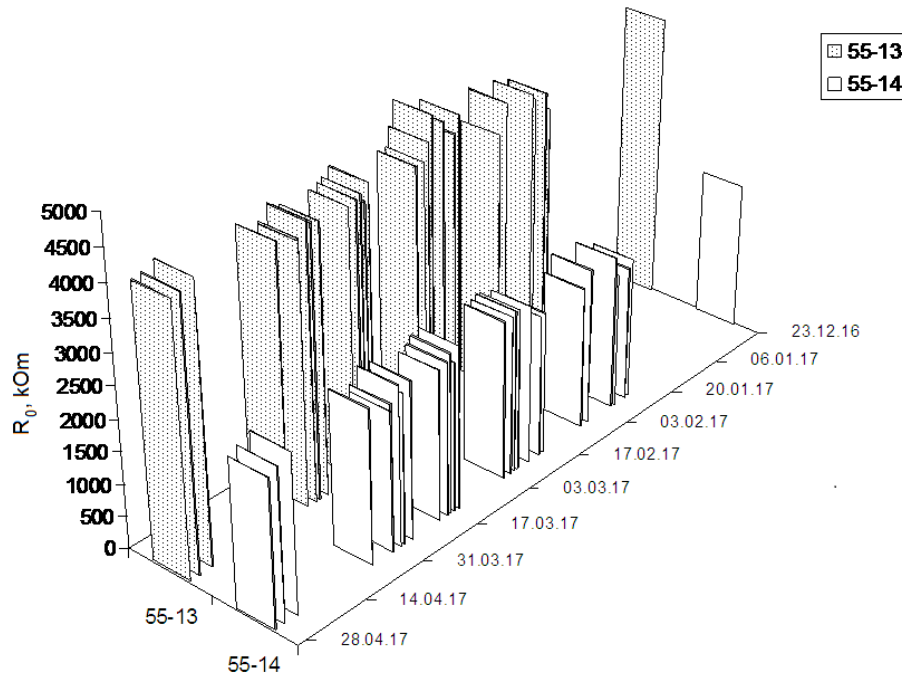


Рис.3.12. Залежність величини електричного опору на повітрі (R_0) сенсорів (55-13 та 55-14) на основі 1,76 мас.% Pt/SnO₂ з часом їх роботи. Температура сенсорів 325°C.

Слід зазначити, що величина відхилення ΔR_0 для сенсорів за час їх роботи знаходилась в межах від -10,2 до +8,0 % для сенсора 55-13 та від -9,6 до +8,4 % для сенсора 55-14, що свідчить про їх достатньо хорошу стабільність.

3.3. Газочутливі властивості до метану та каталітична активність Pd-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого в ході золь-гель процесу з SnCl₄×5H₂O та етиленгліколю

Для визначення оптимального вмісту паладію в сенсорних матеріалах був досліджений відгук сенсорів (γ) на їх основі до 930 ppm CH₄. Виявлено,

що залежності відгуку сенсорів до CH_4 як від температури, так і від вмісту паладію є екстремальними для всіх досліджених сенсорів (рис. 3.13) [170, 171]. Це можна пояснити формуванням каталітично активних центрів на межі поділу кластерів паладію та частинок діоксиду олова [172, 173]. Кількість таких центрів, а отже і довжина межі, відіграє вирішальну роль у формуванні певної чутливості сенсорів до метану, як наслідок перебігу каталітичної реакції окиснення метану киснем, що є хемосорбованим на цій межі з утворенням негативно заряджених форм кисню (O^{2-} , O^- , O^{2-}) [174 – 176].

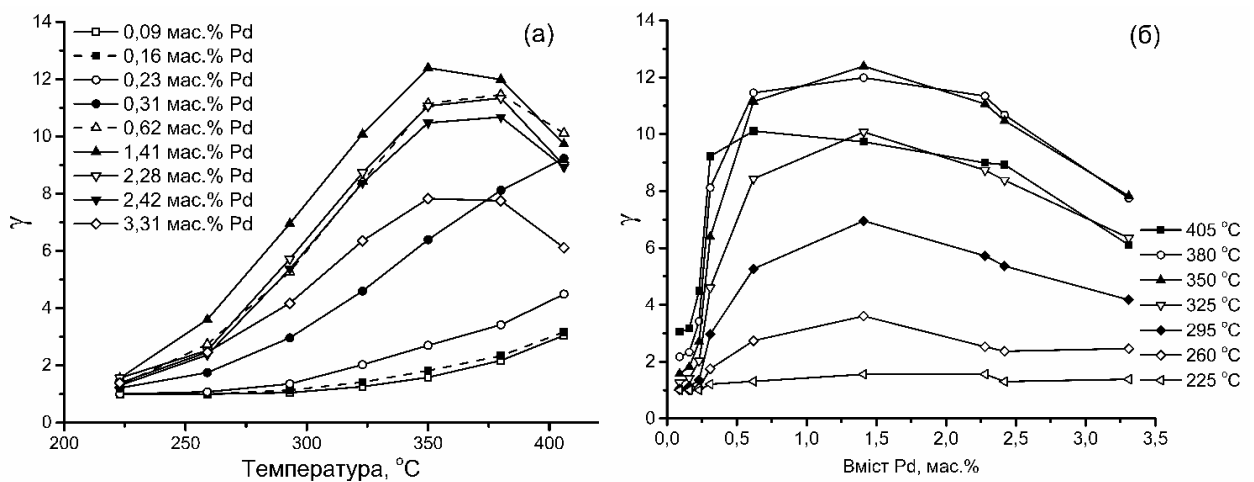


Рис.3.13. Залежності відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі Pd/SnO_2 від температури (а) та вмісту паладію в матеріалі газочутливого шару (б).

Для Pd-вмісних сенсорних наноматеріалів, як і для Pt-вмісних, методом РФЕС встановлено наявність двох форм кисню - хемосорбованого ($\text{O}_{\text{хем}}$) та кисню ґратки ($\text{O}_{\text{ґрат}}$) з енергією зв'язку остовних електронів $E_{\text{зв}} = 532,3$ eV та $E_{\text{зв}} = 530,4$ eV, відповідно (рис. 3.14). Слід зазначити, що порівняно з платиновмісними сенсорами, співвідношення вмісту хемосорбованого кисню ($\text{O}_{\text{хем}}$) до кисню ґратки ($\text{O}_{\text{ґрат}}$) в поверхневому шарі Pd-вмісного сенсорного матеріалу вище і складає $\text{O}_{\text{хем}} : \text{O}_{\text{ґрат}} = 0,73 : 1$, що, імовірно, обумовлює вищу чутливість до метану сенсорів на основі Pd/SnO_2 .

Як видно з рис. 3.15 (а), залежності електричного опору сенсорів у повітрі (R_0) від температури є екстремальними для всіх досліджуваних

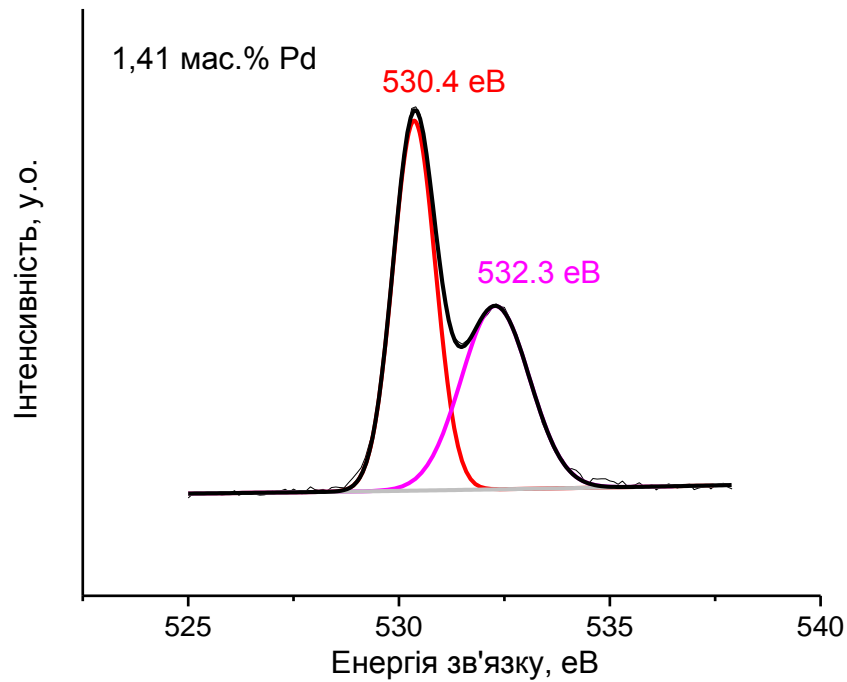


Рис. 3.14. РФЕ спектри кисню ($O1s_{1/2}$) сенсорного наноматеріалу на основі 1,41% Pd/SnO₂.

сенсорів. Це пов'язано з впливом температури на процеси адсорбції - десорбції кисню на поверхні сенсора і, зокрема, на спільній межі частинок паладію та SnO₂. Відомо, що підвищення температури матеріалів на основі оксидів металів, в тому числі і сенсорних матеріалів [24, 139, 162], збільшує кількість кисню, що хемосорбується на них. Кисень заряджається при цьому негативно завдяки локалізації на ньому електронів. У випадку сенсорів, створених на основі напівпровідникових матеріалів локалізація електронів провідності на кисні приведе до збільшення величини електричного опору сенсора. Подальше підвищення температури сенсора викликає десорбцію кисню з поверхні його газочутливого шару з поверненням раніше локалізованих на кисні електронів у зону провідності напівпровідника і електричний опір сенсора при цьому зменшується.

Для сенсорів з низьким вмістом паладію (0,09 - 0,23 мас.% Pd) чіткі максимуми на залежності R_0 від температури (Т) відсутні (320-400 °С). Для сенсорів з більшим вмістом паладію (0,31 мас.% Pd), величина електричного

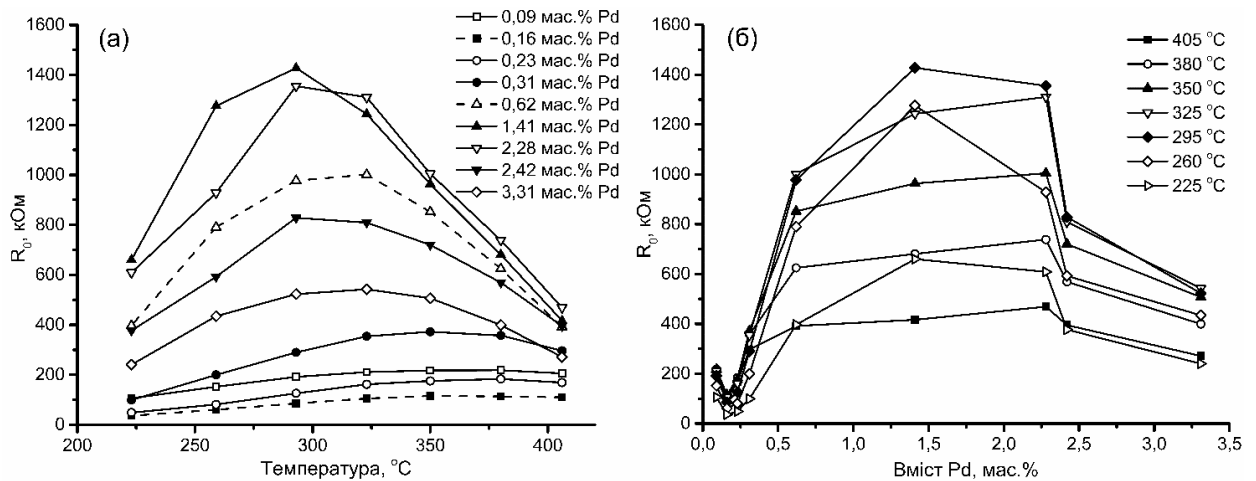


Рис.3.15. Залежність величини електричного опору на повітрі сенсорів на основі Pd/SnO_2 від температури (а) та вмісту паладію в матеріалі газочутливого шару (б).

опору в повітрі є вищою, що можна пояснити збільшенням довжини межі між паладієм та діоксидом олова [162]. При цьому максимум на залежності R_0 від температури стає більш чітким. Подальше збільшення вмісту паладію (0,62 мас. % Pd) приводить до зростання величин електричного опору сенсорів та зміщує максимуми залежностей електричного опору сенсорів (R_0) від їх температури в низькотемпературну область (290-320 °C). Для розуміння отриманих результатів треба врахувати, що кількість слабо зв'язаних форм кисню зменшується при зменшенні розмірів кластерів паладію [89], тому для сенсорів з більшою концентрацією паладію десорбція кисню починається при нижчих температурах і тим пояснюється зміщення температури максимуму величини R_0 в бік менших температур для таких сенсорів. Таким чином, зміна розмірів кластерів паладію є відповідальною за характер залежностей R_0 від T та за положення температурного максимуму електричного опору в повітрі при зміні вмісту паладію в газочутливому шарі.

Дослідження залежностей величини відгуку сенсорів від температури (рис.3.13, а) показало, що для сенсорів з низьким вмістом паладію (0,09 - 0,31 мас. % Pd) величина їх відгуку послідовно зростає зі збільшенням температури сенсорів. Причиною цього є збільшення швидкості окиснення

метану при підвищенні температури. Дійсно, при такому малому вмісті паладію у газочутливому шарі сенсора вплив кількості кисню, хемосорбованого на межі поділу між частинками Pd-SnO₂ незначної довжини має бути незначним. Подальше збільшення вмісту паладію в газочутливому шарі (0,62-3,31 мас.% Pd) приводить до екстремального характеру залежності величини γ від температури (рис. 3.13, а). Такий характер залежності визначається вже киснем, а саме впливом процесів його адсорбції та десорбції на вже більшій за довжиною межі Pd-SnO₂. Варто зазначити, що для сенсорів з вмістом паладію більшим за 0,62 мас.% Pd, вірогідно, за рахунок збільшення кількості слабо зв'язаного кисню [89] спостерігається зміщення максимуму залежності величини γ від температури в область менших температур сенсорів, що встановлено і для величини електричного опору сенсорів (рис.3.15, а). А для сенсорів з малим вмістом паладію (0,09 - 0,31 мас.% Pd) максимальний відгук, вірогідно, розташовується при температурах вищих за 400 °С (за межами досліджуваної області температур).

Отримані залежності величини електричного опору сенсорів на повітрі та їх відгуку до 930 ppm CH₄ від температури та вмісту платини у вигляді 3D – графіків представлені на рис. 3.16 та рис. 3.17.

Встановлено, що найбільше значення величини електричного опору спостерігається для сенсорів на основі 1,41мас.% Pd/SnO₂ при 290 °С (рис.3.15), тому для даного матеріалу довжина межі поділу між кластерами паладію та частинок діоксиду олова має бути максимальною, а отже і максимальним серед усіх досліджених Pd-вмісних сенсорів має бути відгук до метану, що і підтверджується експериментально (рис.3.12) [81, 177]. Подальше збільшення вмісту Pd призводить до агрегації частинок паладію і зменшення довжини межі поділу Pd-SnO₂ та, як наслідок, до зменшення величин відгуку та електричного опору сенсорів (рис.3.13, рис.3.15).

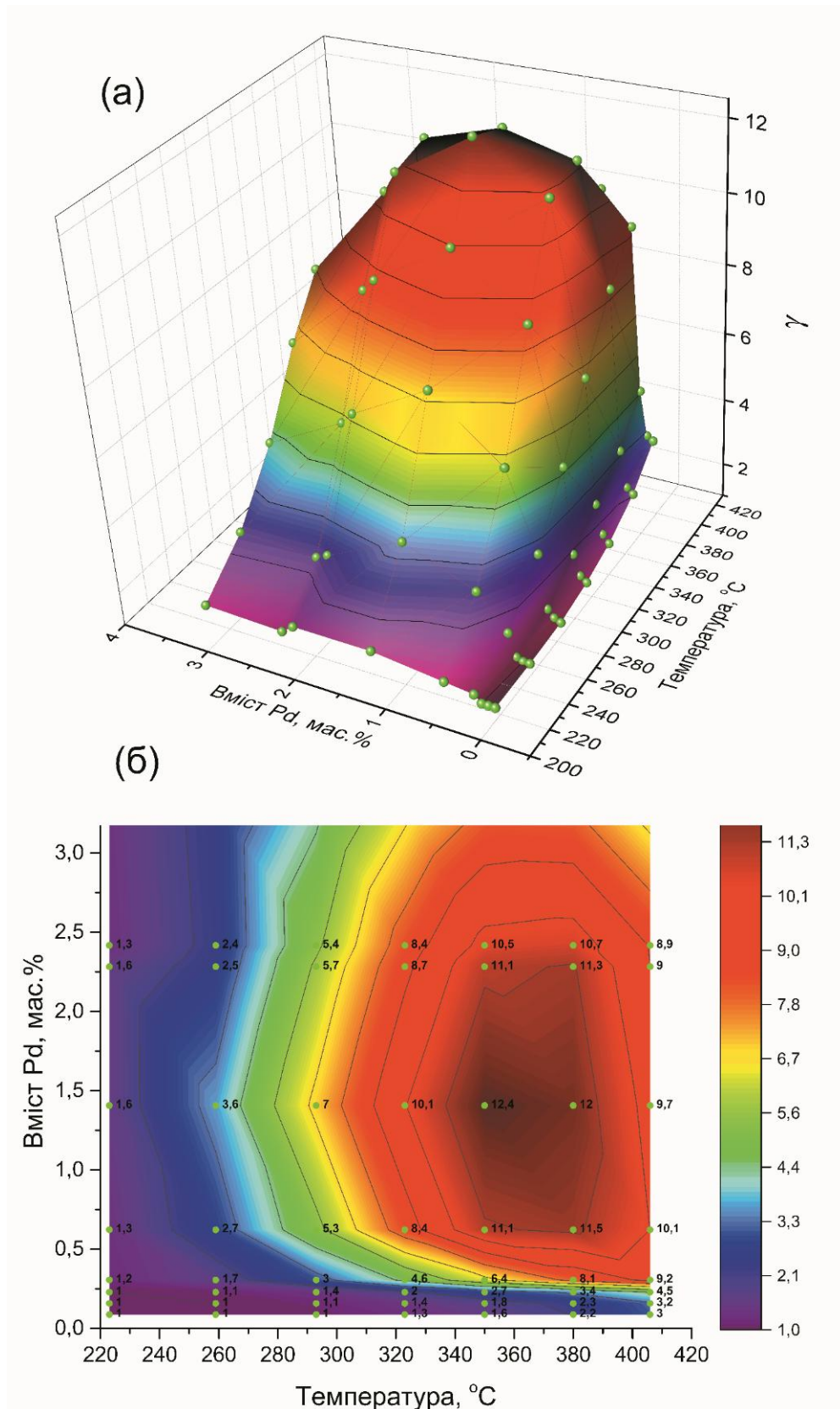


Рис.3.16. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі Pd/SnO_2 від температури і вмісту платини (а) та її проекція на площину «вміст Pd – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

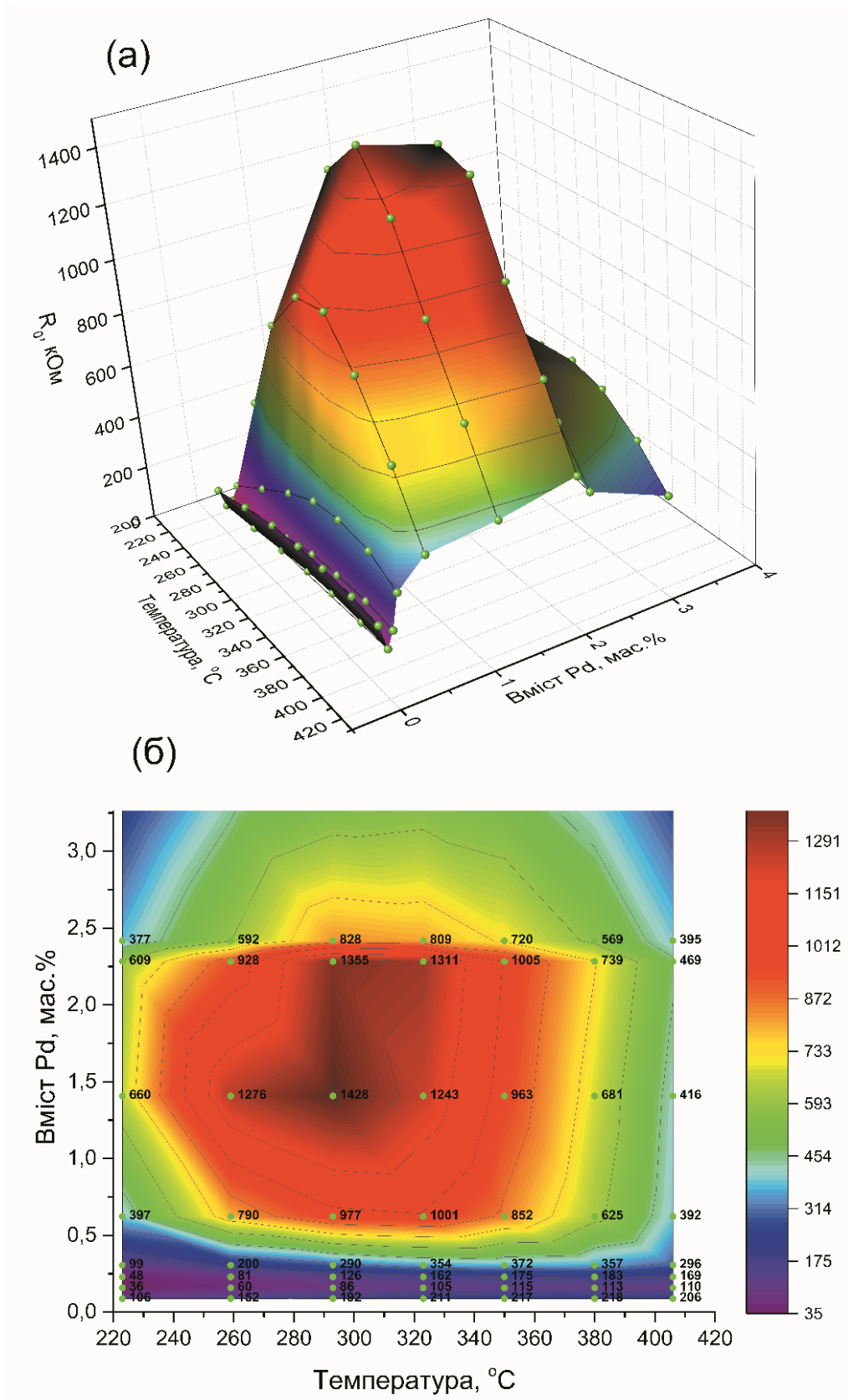


Рис.3.17. Залежність величини електричного опору на повітрі для сенсорів на основі Pd/SnO₂ від температури і вмісту платини (а) та її проекція на площину «вміст Pd – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

Слід зазначити, що для сенсорів з однаковим вмістом паладію температурне положення максимуму відгуку сенсорів зміщене ($\sim 40-80^\circ\text{C}$) в більш високотемпературну область у порівнянні з температурним максимумом електричного опору в повітрі (рис.3.13 (а), рис.3.15 (а)). Цей зсув можна пояснити впливом температури та кількості хемосорбованого кисню на швидкість окиснення метану. Дійсно, величина електричного опору сенсора в повітрі при даній температурі залежить від кількості кисню хемосорбованого на поверхні газочутливого шару. За наявності метану на відгук сенсора суттєво впливає швидкість каталітичного окиснення CH_4 на поверхні напівпровідникового матеріалу. В свою чергу, ця швидкість буде залежати не тільки від кількості хемосорбованого кисню, але і від температури. Відомо, що для нанесених систем активація відносно інертної молекули CH_4 у реакціях окиснення вимагає високої температури (наприклад, для каталізаторів $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/SiO_2 , Pd/SnO_2) [74, 94, 156]. Тому зсув температури максимуму відгуку сенсорів на метан у порівнянні з їх електричним опором стає особливо помітним при відносно високих температурах ($350-380^\circ\text{C}$) (рис.3.13 (а) та рис. 3.15 (а)), коли термічна активація метану може бути досягнута. Необхідність такої термічної активації підтверджується літературними даними [156], де висока каталітична активність нанесених систем Pd/SnO_2 в реакції окиснення метану досягалась лише при високих температурах, та одержаними нами даними по каталітичній активності сенсорних матеріалів Pd/SnO_2 в реакції окиснення метану (рис.3.18) [178]. Зокрема, було встановлено, що каталітична активність отриманих газочутливих матеріалів Pd/SnO_2 спостерігається лише при високих температурах (10%-ий ступінь перетворення метану досягається при $358 - 474^\circ\text{C}$).

Відомо, що для ефективного окиснення метану на паладійвмісних каталізаторах необхідною є наявність двох форм паладію [83]. РФЕС-дослідженнями поверхневого шару Pd-вмісного сенсорного матеріалу (рис.3.19) встановлені такі форми паладію з енергіями зв'язку 335,5 та

337,5 eV (Pd^0 та Pd^{2+}) [175]. Їх наявність є однією з необхідних умов для виявлення високої каталітичної активності систем Pd/SnO_2 в реакції окиснення метану, і, відповідно, можливості реалізації високого відгуку сенсорів на метан, створених на їх основі.

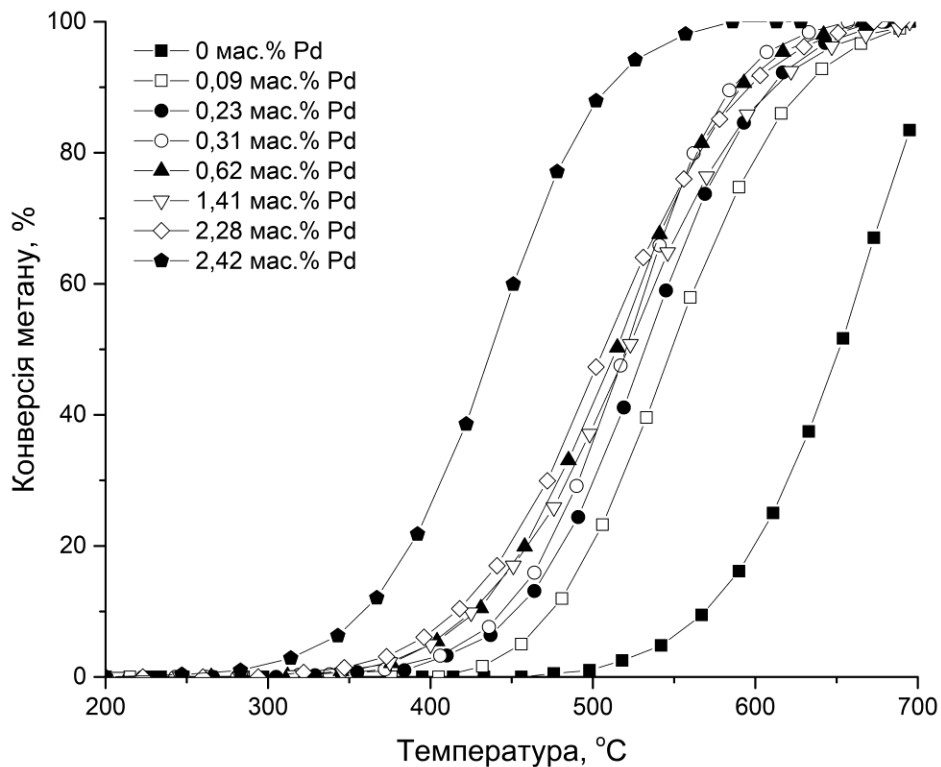


Рис. 3.18. Залежність ступеня перетворення метану від температури для газочутливих сенсорних матеріалів Pd/SnO_2 .

Дійсно, дослідження каталітичної активності створених сенсорних матеріалів у реакції окиснення метану показало, що за температурою 10%-ої конверсії метану газочутливі Pd-вмісні сенсорні матеріали є достатньо активними і утворюють наступний ряд: 2,28 мас.% Pd/SnO_2 (415 °C) < 1,41 мас.% Pd/SnO_2 (425 °C) < 0,62 мас.% Pd/SnO_2 (430 °C) < 0,31 мас.% Pd/SnO_2 (445 °C) < 0,09 мас.% Pd/SnO_2 (475 °C) < SnO_2 (600 °C). В той же час, серед сенсорів, створених на основі наноматеріалів Pd/SnO_2 , максимальний відгук до метану мають сенсори газочутливого шар яких містить 1,41% Pd (рис.3.15) [178].

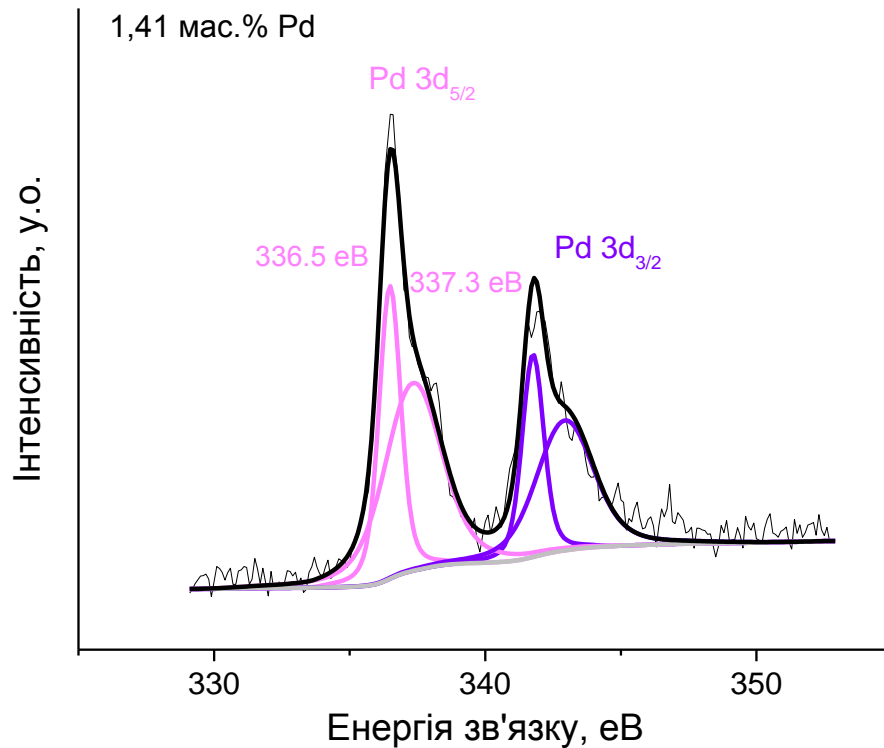


Рис.3.19 РФЕ спектри паладію ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ та $\text{Pd } 3d_{3/2}$) сенсорного наноматеріалу на основі 1,41% Pd/SnO_2 .

Для наноматеріалу цього складу довжина межі поділу $\text{Pd} - \text{SnO}_2$ вірогідно є максимальною, що сприяє хемосорбції максимальної кількості кисню на ній (про що свідчить максимальне значення R_0 сенсора в цих умовах), і це обумовлює досить високу каталітичну активність в реакції окиснення метану, результатом чого є найвища чутливість сенсора до CH_4 . При збільшенні вмісту паладію (до 2,28% Pd) чутливість сенсорів знижується, найімовірніше, внаслідок агрегації кластерів паладію на поверхні діоксиду олова, що призводить до зменшення межі поділу $\text{Pd} - \text{SnO}_2$. Крім того, внаслідок утворення агрегатів паладію та великої швидкості перебігу каталітичної реакції окиснення метану на самому паладії частина межі поділу перестає приймати участь у формуванні чутливості сенсорів через обмежений доступ метану до неї.

Таким чином, як і у випадку з дослідженими системами Pt/SnO_2 , каталітична активність в окисненні метану в цілому зростає зі збільшенням вмісту паладію. Що стосується сенсорів, то агрегація кластерів каталітично-

активних добавок для матеріалів з їх високим вмістом призводить до зменшення чутливості сенсорів до метану за рахунок високої швидкості реакції окиснення метану на частинках активного компонента і внаслідок цього часткового блокування межі поділу Pd,Pt-SnO₂ продуктами реакції окиснення метану.

Встановлено, що найбільший відгук до 930 ppm CH₄ мають сенсори на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ ($R_0/R_g = 12,4$). Такий відгук перевищує більшість відомих у літературі [176, 179 - 185]. Крім того, сенсори на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ мають хороші динамічні параметри, зокрема, час відгуку $t_{0,9}=6$ с та час релаксації $t_{relax}=10$ с (рис.3.20, а). Вивчення залежності сигналу оптимального сенсора від концентрації CH₄ в повітрі (рис.3.20, б) показало, що створений сенсор здатний визначати метан у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (47 - 930 ppm CH₄) [81].

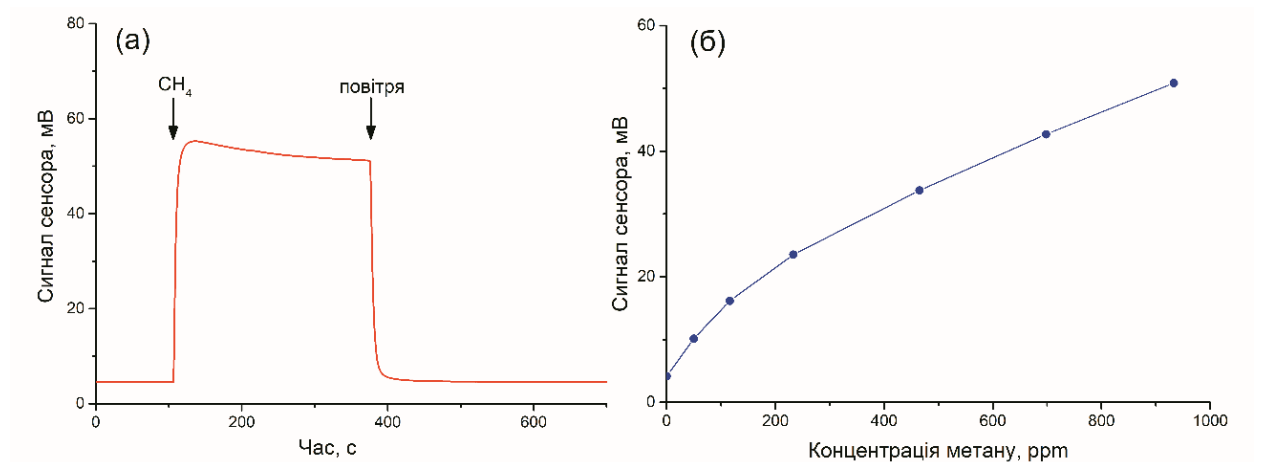


Рис.3.20. Залежність сигналу сенсора в часі при послідовній подачі на нього метано-повітряної суміші, що містить 930 ppm CH₄, та повітря при температурі сенсора 350 °С (а) та від концентрації метану в повітрі (б) для сенсора, створеного на основі Pd/SnO₂ (1,41мас.% Pd) при температурі сенсора 350 °С.

Дослідження стабільності Pd-вмісних сенсорів, яке проводили після попереднього тренування їх в метано-повітряній суміші протягом 1 місяця,

показало, що вони досить стабільні протягом тривалого часу їх роботи, і, так як і Pt-вмісні сенсори, не мають направленої зміни величини R_0 (рис.3.21), що важливо для практичного застосування сенсорів.

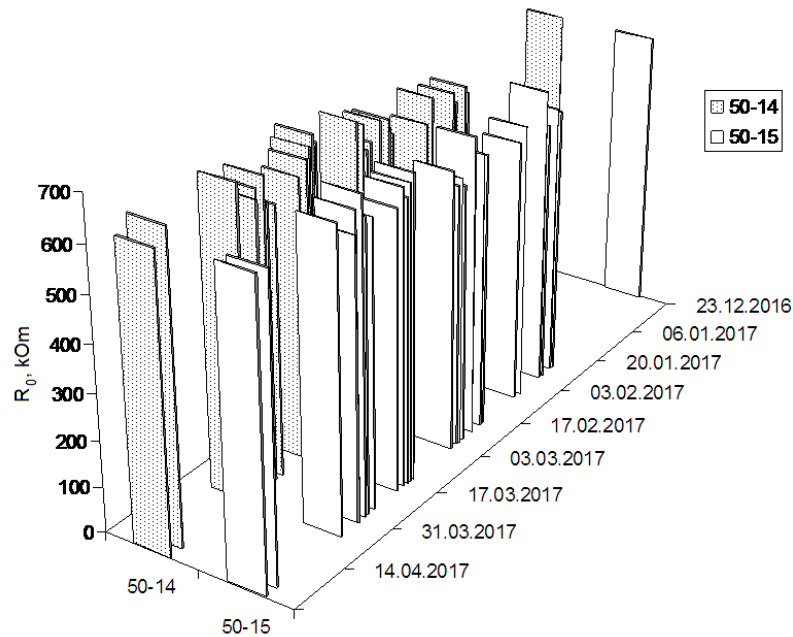


Рис. 3.21. Залежність величини електричного опору на повітрі (R_0) сенсорів (50-14 та 50-15) на основі $1,41\text{мас.}\% \text{Pd/SnO}_2$ з часом роботи за температури 350°C .

Встановлено, що величина відхилення ΔR_0 знаходиться в межах від - 9,61 до + 9,93 % для сенсора 50-14 та від - 9,45 до + 9,77 % для сенсора 50-15, що не перевищує 10% відхилення величини електричного опору сенсорів на повітрі.

Таким чином виявлено, що введення каталітично-активних добавок Pt і Pd збільшує чутливість сенсорів до CH_4 , забезпечує їм хорошу швидкодію, широкий діапазон вимірювальних концентрацій метану у повітрі та достатню стабільність.

РОЗДІЛ 4

Pt, Pd–ВМІСНІ СЕНСОРИ НА МЕТАН НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНОГО ОКИСНЕННЯМ ОКСАЛАТУ ОЛОВА РОЗЧИНОМ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Збільшення чутливості сенсора, газочутливий шар якого створено на основі наноматеріалів, може бути досягнуто за рахунок зменшення розміру частинок цього матеріалу, оскільки це приводить до збільшення впливу на фізико-хімічні властивості матеріалу сенсорного шару процесів, що перебігають на його поверхні і які є відповідальними за формування певної чутливості сенсора до газу, що аналізується [70, 186]. Для зменшення розмірів частинок наноматеріалу газочутливого шару сенсора в роботі запропоновано золь-гель метод його отримання з використанням інших прекурсорів.

4.1. Нанорозмірний діоксид олова, отриманий окисненням оксалату олова розчином пероксиду водню.

Для отримання нанорозмірного діоксиду олова шляхом окиснення оксалату олова (II) пероксидом водню [187] певну наважку (3 г) SnC_2O_4 поступово, при безперервному перемішуванні, вносили в 10 мл 35% розчину перекису водню у воді [188]. Отриманий колоїдний розчин витримували при кімнатній температурі впродовж 2 годин, після чого його нагрівали до кипіння для упарювання надлишку води та термічного розкладу залишків пероксиду водню. В результаті отримували прозорий гель на водній основі, який сушили на повітрі при 90 °C протягом 24 годин до перетворення в жовтуватий напівпрозорий ксерогель. Змінюючи температуру та час термічної обробки отриманого ксерогелю отримували зразки кристалічного

діоксиду олова з різним розміром частинок [188]. Вихід діоксиду олова складав ~ 2 г.

Дослідження термічного розкладу отриманого ксерогелю методом ДТА-ДТГ (рис.4.1) показало, що втрата його маси відбувається поступово. На першому етапі (до 100 °С) спостерігається втрата фізично сорбованої води (~ 10 мас.%), чому відповідає ендоефект на кривій ДТА при 43 °С. При подальшому підвищенні температури до 600 °С спостерігається втрата маси ~ 8 мас.%, що відповідає видаленню міцно зв'язаної води. Слід зазначити, що в даному температурному інтервалі може відбуватися також часткова кристалізація отриманого діоксиду олова, про що може свідчити наявність уширеного екзоэффекту на кривій ДТА (рис.4.1).

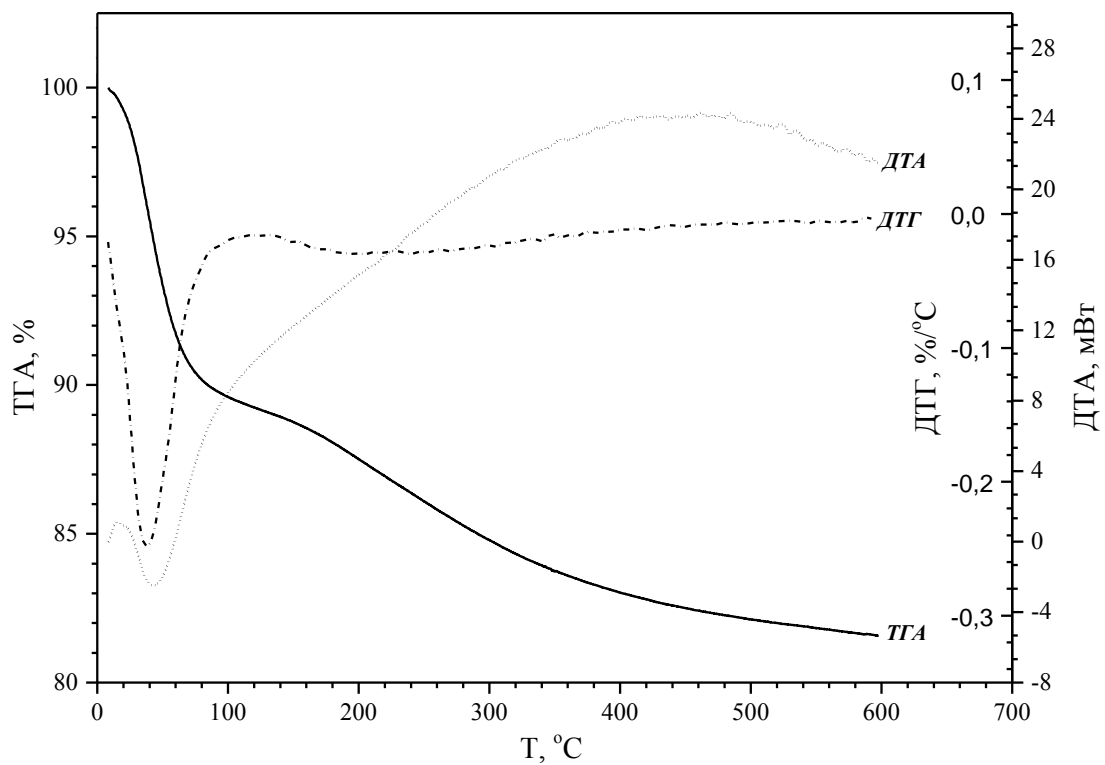


Рис.4.1. Термічний аналіз ксерогелю, отриманого окисненням оксалату олова 35%-им розчином пероксиду водню.

В ІЧ спектрах (рис.4.2) вихідного ксерогелю та матеріалів, отриманих при його нагріванні до 400 °С з ізотермічної обробкою при цій температурі протягом заданого часу (1 год 20 хв і 2 год 20 хв), спостерігається декілька

смуг поглинання: смуга поглинання при 1632 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням адсорбованої води, широка смуга поглинання в області $3000 - 3600\text{ см}^{-1}$, що відповідає загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води та дві інтенсивні смуги поглинання в області $520 - 580\text{ см}^{-1}$ і $600 - 620\text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням зв'язку олова з киснем для термінального і місткового фрагментів, відповідно [189, 190]. При цьому смуга поглинання при $600 - 620\text{ см}^{-1}$ є характерною для зв'язку O-Sn-O [190].

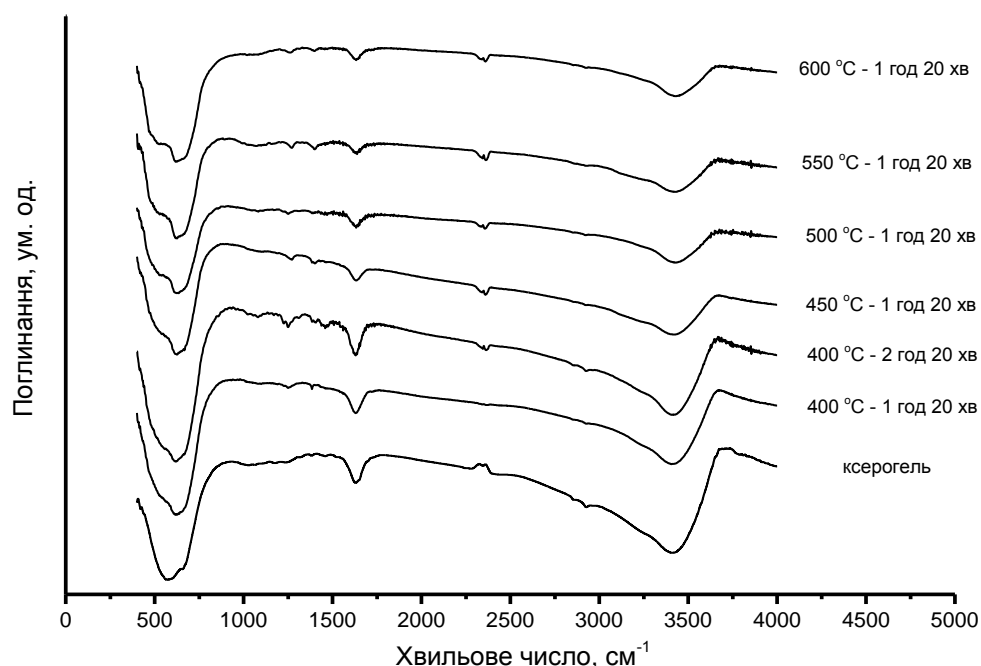


Рис.4.2. ІЧ-спектри ксерогелю та матеріалів, отриманих за різних умов його термічної обробки.

Слід зазначити, що за всіх умов температурної обробки ксерогелю положення смуги поглинання при $600 - 620\text{ см}^{-1}$ практично не змінюється, в той час як для смуги поглинання при $520 - 580\text{ см}^{-1}$ спостерігається невелике (до 20 см^{-1}) зміщення в область менших хвильових чисел із збільшенням температури обробки ксерогелю, що може бути пов'язано з процесами формування кристалічної структури наноматеріалу [190, 191]. Про додаткове формування структури SnO_2 , яке супроводжується перегрупуванням атомів

олова і кисню при нагріванні матеріалу, свідчить також зміна співвідношення інтенсивності смуг поглинання термінальних груп Sn - O до інтенсивності смуг поглинання місткових фрагментів [191].

Згідно з даними рентгенофазового аналізу вихідного ксерогелю і матеріалів, отриманих при його нагріванні до температур 400 – 600 °С, незалежно від часу їх ізотермічної обробки (1 год 20 хв і 2 год 20 хв) дифрактограми зразків мають розширені рефлекси, що свідчить про їх нанорозмірність (рис.4.3).

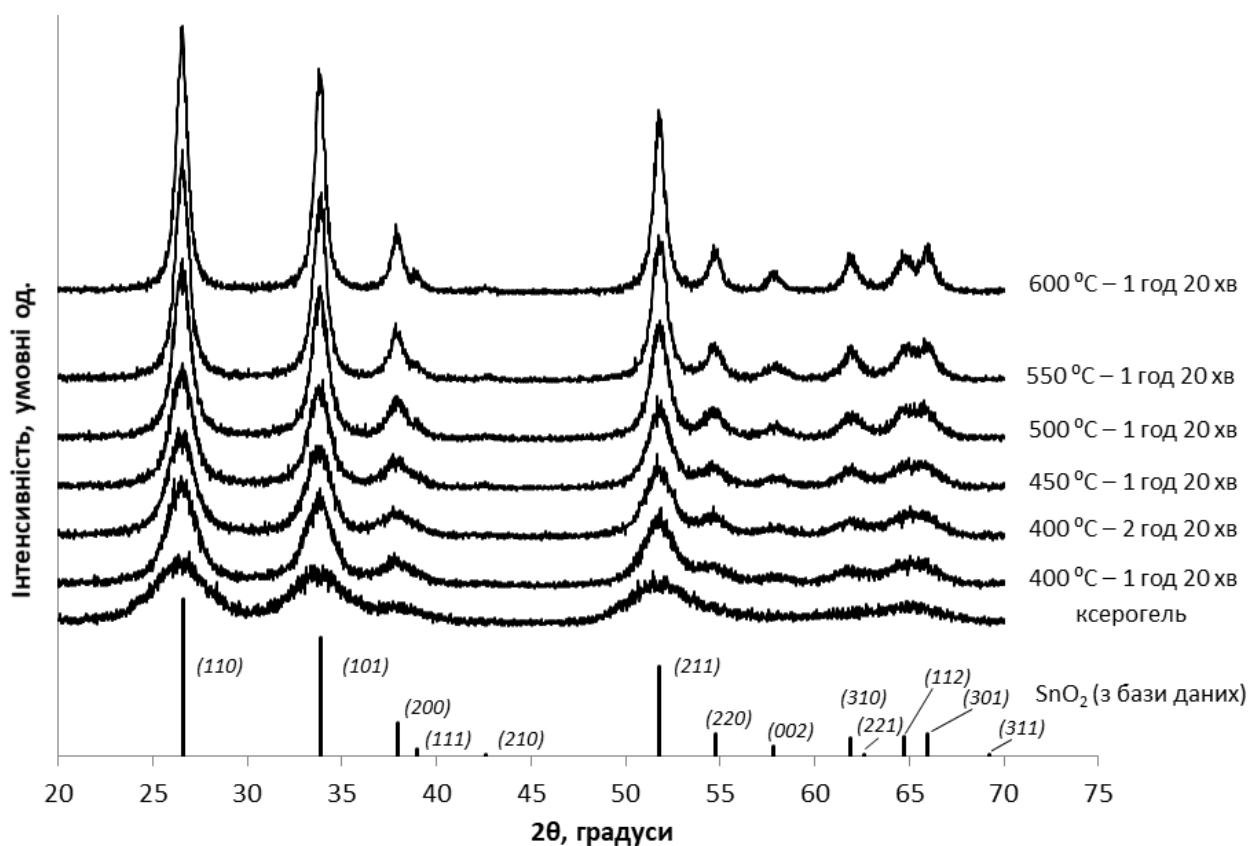


Рис.4.3. Дифрактограми ксерогелю та матеріалів, отриманих за різних умов його термічної обробки.

Встановлено, що всі отримані матеріали мають структуру касситерита (ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006), card no. 00-041-1445), розраховані параметри решітки вказані у табл.4.1. Розрахунок розмірів частинок цих матеріалів за рівнянням Шеррера ($k = 0.9$) показав, що зі збільшенням температури термічної обробки ксерогелю, розміри частинок нанорозмірного

SnO_2 збільшуються від 4,8 до 12,1 нм (табл.4.1). Таке збільшення має приводити до зменшення поверхні матеріалу, що і спостерігається експериментально – величина $S_{\text{пит}}$ зменшується від 110 до 37 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Розміри частинок, розраховані за рівнянням Шеррера, параметри елементарних комірок та питома поверхня отриманих наноматеріалів

Зразок	Умови формування наноматеріалу		Розмір ОКР, нм	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Параметри елементарної комірки	
	T, °C	Час ізотермічної обробки			a, Å	c, Å
ксерогель	90	24 год	~3		4,77±0,030	3,171±0,060
SnO_2	400	1 год 20 хв	4,8		4,732±0,005	3,190±0,005
SnO_2	400	2 год 20 хв	5,3	110	4,739±0,005	3,180±0,005
SnO_2	450	1 год 20 хв	6,5	85	4,749±0,005	3,191±0,005
SnO_2	500	1 год 20 хв	8,3	60	4,745±0,005	3,189±0,005
SnO_2	550	1 год 20 хв	9,9	48	4,743±0,005	3,185±0,005
SnO_2	600	1 год 20 хв	12,1	37	4,72±0,005	3,190±0,005

Слід зазначити, що крім підвищення температури до зменшення питомої поверхні наноматеріалів призводить також збільшення тривалості термічної обробки. Так, збільшення часу ізотермічної обробки ксерогелю при 450 і 500 °C з 1 год 20 хв до 2 год 20 хв призводить до незначного зменшення питомої поверхні зразків з 85 до 81 $\text{м}^2/\text{г}$ для 450 °C і з 60 до 58 $\text{м}^2/\text{г}$ для 500 °C. Як видно, збільшення тривалості термічної обробки ксерогелю в меншій мірі зумовлює зменшення питомої поверхні наноматеріалів, ніж збільшення температури.

Дослідження методом TEM матеріалу, отриманого термічною обробкою ксерогелю при 400 °C впродовж 2 год 20 хв, показало, що він містить індивідуальні наночастинки, розмір яких варіюється від 3 до 12 нм, а в

середньому становить 5 - 6 нм (рис.4.4, а). Наявність нанорозмірних кристалічних частинок для цього матеріалу підтверджує кільцева електронограма, представлена на рис.4.4, б. Питома поверхня отриманого нанорозмірного діоксиду олова (табл.4.1) становить $110 \text{ м}^2/\text{г}$.

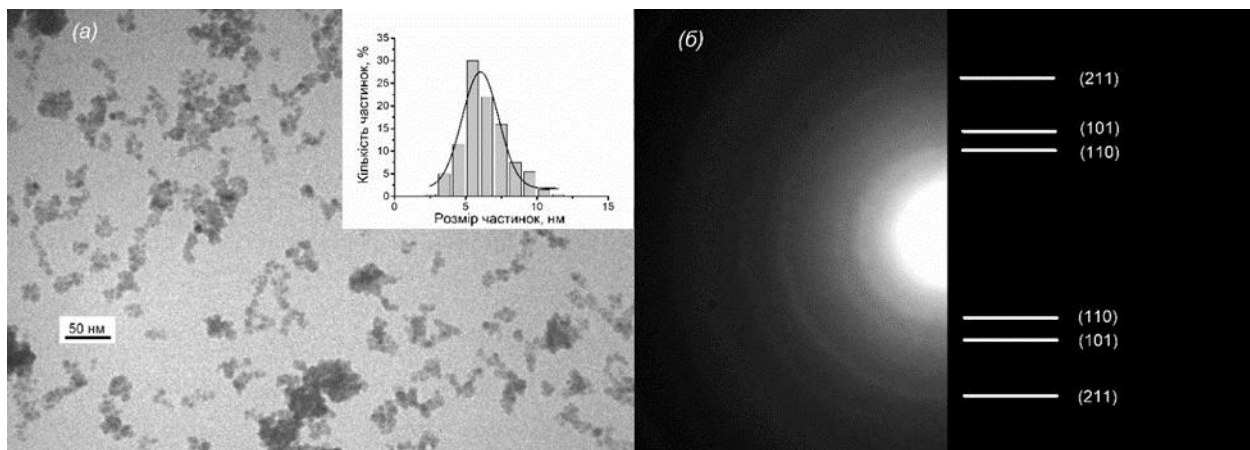


Рис.4.4. ТЕМ зображення діоксиду олова, отриманого термічною обробкою ксерогелю при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год 20 хв (а) та електронограма даного матеріалу (б).

4.2. Фізико-хімічні властивості нанорозмірних сенсорних матеріалів Pd/SnO₂ та Pt/SnO₂ на основі діоксиду олова, отриманого в ході окиснення SnC₂O₄ розчином пероксиду водню

Оскільки кільцева дифракція електронів, яка характерна для нанорозмірного діоксиду олова, спостерігається для зразків на основі ксерогелю, що пройшов термічну обробку при температурі $400 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год 20 хв, тому саме ці температурні умови були обрані для отримання вихідного нанорозмірного SnO₂, на основі якого виготовляли адсорбційно-напівпровідникові сенсори та газочутливі сенсорні матеріали для вивчення їх фізико-хімічних властивостей і проведення каталітичних досліджень. Як було показано у розділі 4.1 (рис. 4.3, табл. 4.1), середній розмір частинок, визначений за допомогою ТЕМ, та розрахований за даними РФА для обраного наноматеріалу співпадають, що може свідчити про високий ступінь кристалічності SnO₂ [154, 155].

Як і у випадку з газочутливим матеріалом на основі діоксиду олова, отриманого з тетраклориду олова та етиленгліколю, термічне формування напівпровідникових матеріалів газочутливого шару (при температурах до 620 °С) призводить до укрупнення частинок SnO₂. Для сенсорного матеріалу без добавок методом TEM було знайдено, що середній розмір частинок збільшується з 5 – 6 нм до 14 – 15 нм (табл. 4.1, табл. 4.2, рис. 4.5).

Таблиця 4.2

Розмір частинок газочутливих сенсорних наноматеріалів на основі нанорозмірного діоксиду олова, отриманого хімічним окисненням оксалату олова розчином пероксиду водню

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

Газочутливий сенсорний матеріал без добавок за даними РФА містить лише фазу каситериту (рис. 4.5), а середній розмір частинок діоксиду олова, розрахований за рівнянням Шеррера, для нього склав 13,9 нм, що

узгоджується з даними TEM. Питома поверхня сенсорних наноматеріалів без добавок складає $36 \text{ м}^2/\text{г}$.

Аналіз TEM зображень газочутливих сенсорних матеріалів, що містять паладій (рис.4.5, б, табл. 4.2), показав, що зменшення середнього розміру частинок діоксиду олова спостерігається навіть при невеликій кількості введеного паладію (0,24 мас.%). Введення більшої кількості паладію приводить до подальшого зменшення середнього розміру частинок напівпровідника. Аналіз TEM зображень платиновмісних газочутливих сенсорних матеріалів (рис.4.5, а, табл. 4.2) показав, що за невеликих добавок платини (до 0,88 мас.% Pt) змін у середньому розмірі частинок діоксиду

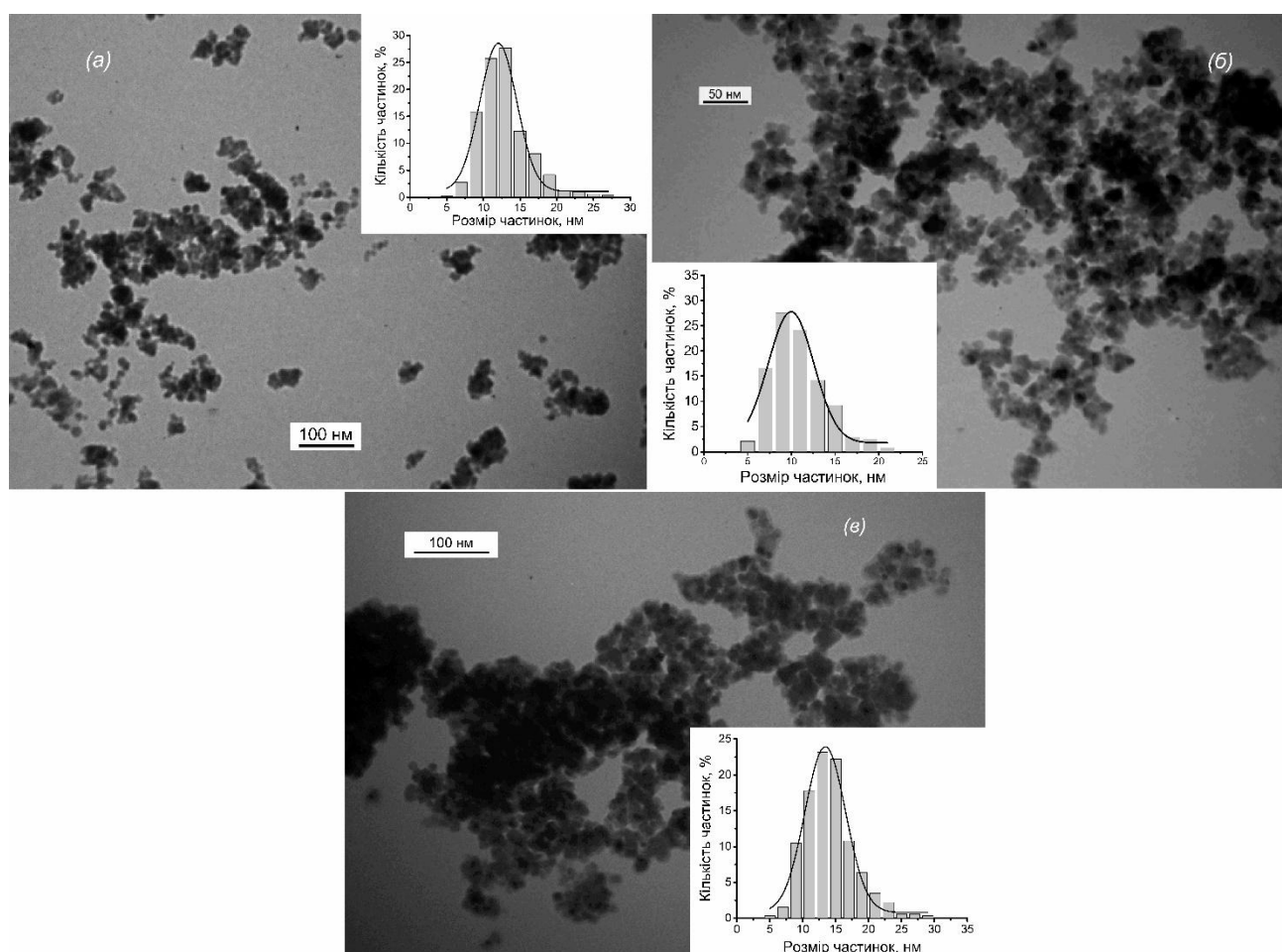


Рис.4.5. TEM зображення газочутливих сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова, отриманого хімічним окисненням оксалату олова розчином пероксиду водню: сенсорні матеріали, що містять 1,42 мас.% Pt (а), 1,50 мас.% Pd (б) та сенсорний матеріал без добавок (в).

олова не спостерігається. При більшому вмісті платини, як і у випадку з паладієм, середній розмір SnO_2 зменшується. Таку зміну розміру частинок діоксиду олова від вмісту каталітично-активних компонентів для платино- та паладійвмісних систем можна пояснити стабілізуючою роллю як платини, так і паладію в процесі спікання матеріалу [156], яка буде тим більшою, чим більший вміст в сенсорних матеріалах каталітично активних добавок. Треба зазначити, що при введенні як платини, так і паладію, розраховані розміри частинок діоксиду олова за рівнянням Шеррера узгоджуються з даними ТЕМ.

Відповідно до даних РФА паладійвмісних систем (рис.4.6) діоксид олова в них знаходиться у формі каситериту, а будь-які паладійвмісні фази відсутні, що можна пояснити достатньо низьким вмістом паладію в даних матеріалах та його розподіленням по всій поверхні частинок діоксиду олова.

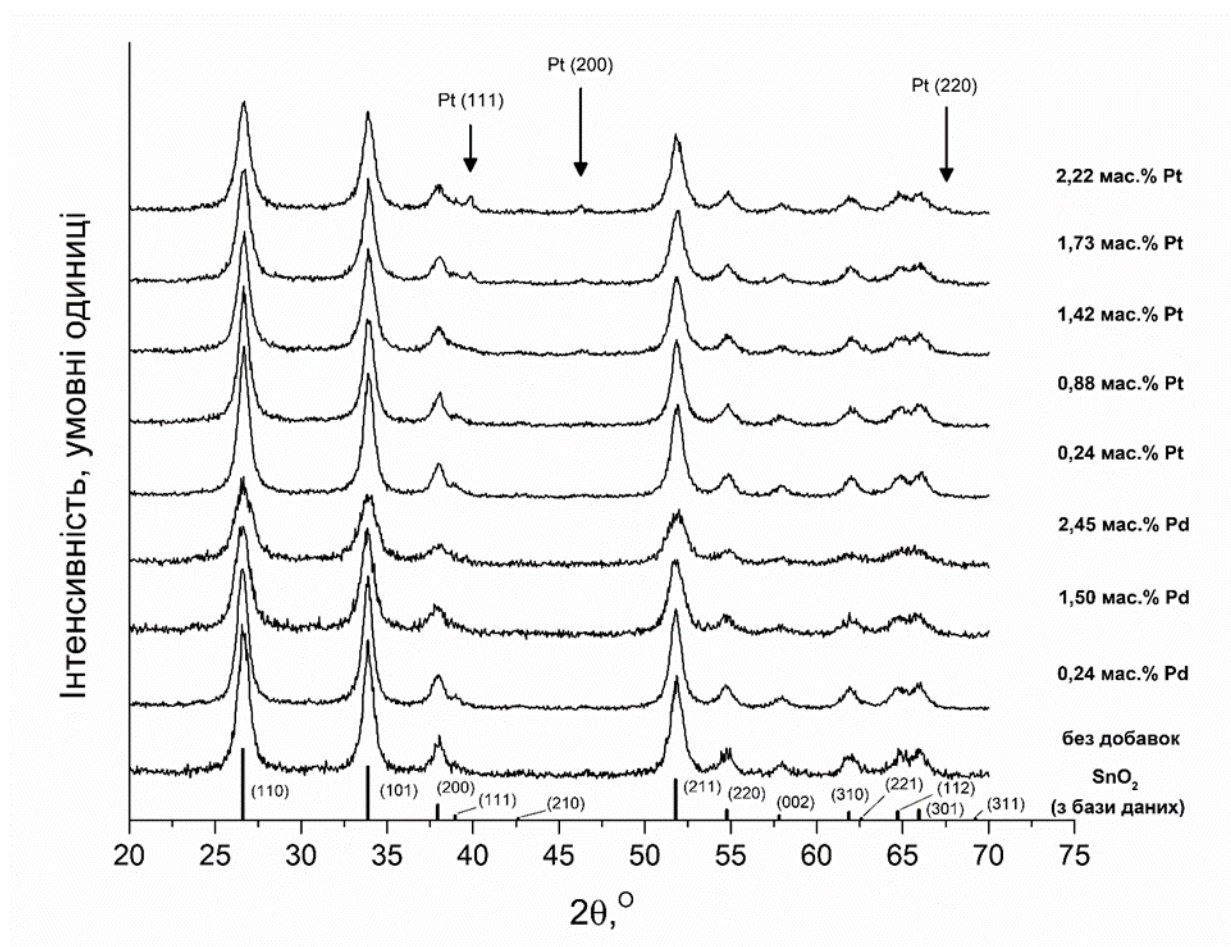


Рис.4.6. Дані РФА аналізу газочутливих сенсорних матеріалів на основі Pd/SnO_2 та Pt/SnO_2 з різним вмістом паладію та платини.

Середній розмір частинок діоксиду олова, розрахований за рівнянням Шеррера, для систем Pd/SnO₂ становить 8,3 – 12,6 нм, що добре узгоджується зі значеннями, отриманими за даними TEM (табл. 4.2).

За даними РФА отримані газочутливі сенсорні наноматеріали Pt/SnO₂ з низьким вмістом платини містять лише фазу каситериту, в той час як для зразків з її значним вмістом ($\geq 1,42$ мас.% Pt) була виявлена фаза металічної платини. Розрахунок за рівнянням Шеррера показав, що середній розмір частинок діоксиду олова для платиновмісних матеріалів відповідає знайденому за TEM та складає 11,9 – 14,2 нм (табл. 4.2).

4.3. Сенсорні та каталітичні властивості Pt-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого в ході окиснення SnC₂O₄ розчином пероксиду водню

Результати досліджень властивостей сенсорів з газочутливим шаром на основі Pt/SnO₂ в температурному інтервалі 270 - 495°C представлені на рис.4.7, а та б. Отримані дані можуть бути пояснені з урахуванням особливостей протікання реакції окиснення метану на нанесених Pt-вмісних каталітичних системах та можливості утворення між частинками активного компонента (платини) і діоксиду олова спільної межі поділу, що представляє собою сукупність активних центрів, на яких за підвищених температур відбувається хемосорбція кисню з повітря [20, 77, 192 – 194]. Зміни у вмісті активного компонента в газочутливому шарі сенсора, його температури і перебіг каталітичної реакції окиснення метану на поверхні сенсора мають приводити до зміни стаціонарного ступеня заповнення кисню на межі поділу Pt-SnO₂, а отже і до зміни електричного опору сенсора на повітрі і за присутності метану в ньому.

Наявність в Pt-вмісних сенсорних матеріалах хемосорбованого кисню встановлено методом РФЕС. Зокрема, для наноматеріалу 1,42%Pt/SnO₂

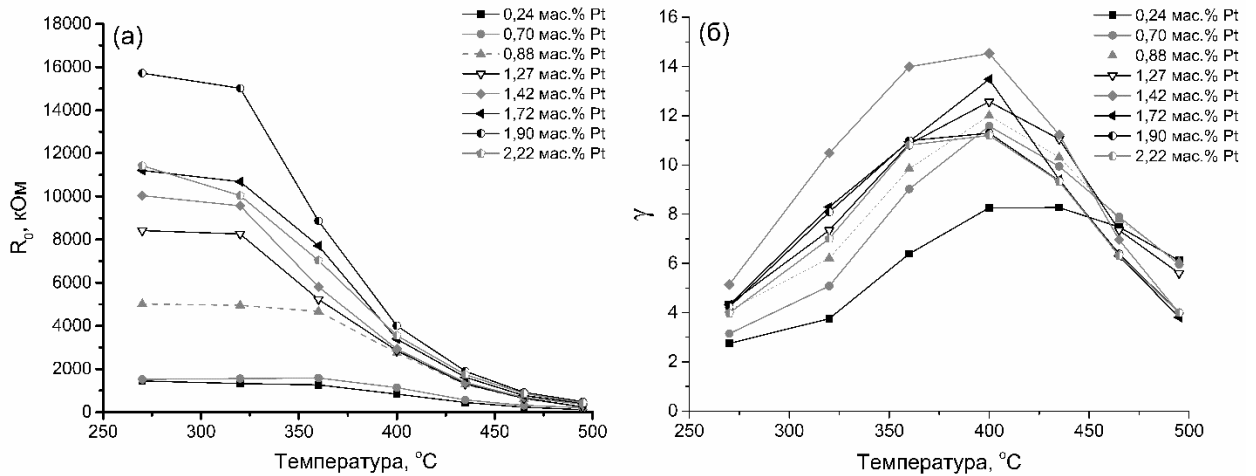


Рис.4.7. Залежність величини електричного опору на повітрі (а) та відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 (б) сенсорів на основі Pt/SnO₂ від температури.

енергія зв'язку хемосорбованого кисню складає $E_{зв} = 532,5$ еВ, для кисню ґратки енергія зв'язку нижча і дорівнює $E_{зв} = 530,7$ еВ. Співвідношення вмісту хемосорбованого кисню до кисню ґратки для наноматеріалу 1,42 мас. % Pt/SnO₂ складає $O_{хем}/O_{ґрат} = 1,32$, що свідчить про досить значний вміст хемосорбованого кисню у поверхневому шарі сенсорного матеріалу.

Зростання величини електричного опору сенсорів на повітрі при збільшенні вмісту платини в газочутливому шарі до 1,90 мас.%, що спостерігається для всіх досліджених температур сенсорів (рис.4.8, а), може бути пов'язаним зі збільшенням довжини спільної межі поділу між частинками платини і діоксиду олова, на якій збільшується кількість хемосорбованого кисню. Крім того, загальна кількість кисню хемосорбованого на поверхні SnO₂ може збільшуватися ще завдяки хемосорбції кисню на самій платині. Як відомо, для платиновмісних сенсорів [195] реалізується ефект спілловеру кисню з частинок (кластерів) платини на поверхню SnO₂, що приводить до збільшення кількості кисню хемосорбованого на поверхні сенсорів і, як наслідок, до збільшення їх електричного опору. Подальше збільшення вмісту платини до 2,2 мас. % Pt, приводить до зменшення величини електричного опору при всіх досліджених температурах (рис.4.8, а), що, може бути обумовлено укрупненням і

агрегацією частинок платини на поверхні газочутливого шару, що призводять до зменшення довжини межі поділу Pt-SnO₂ та поверхні SnO₂ в цілому.

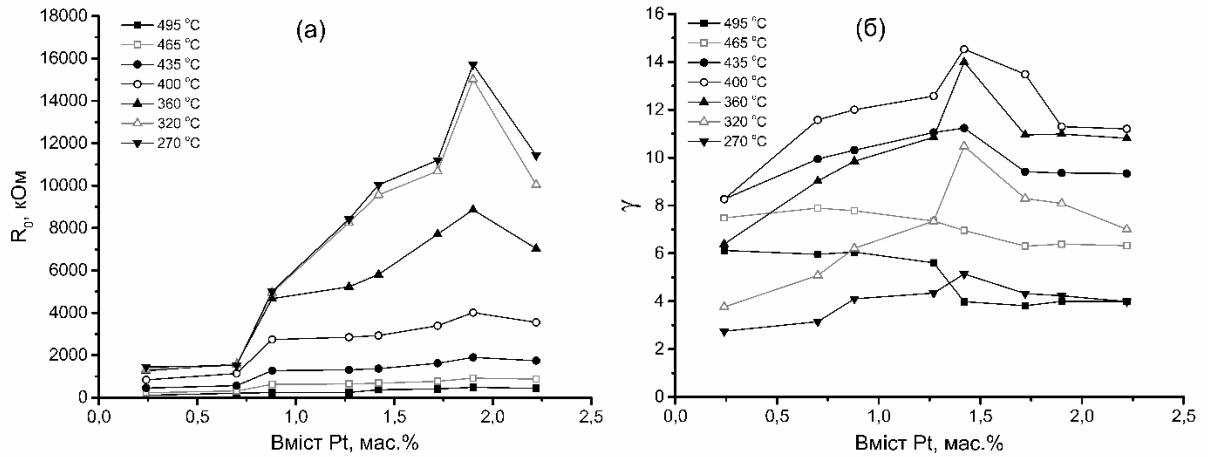


Рис.4.8. Залежність величини електричного опору в середовищі повітря (а) та відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pt/SnO₂ від вмісту платини в газочутливому шарі.

Дослідження залежностей електричного опору на повітрі від температури показало, що для всіх досліджених платиновмісних сенсорів підвищення температури приводить до зменшення величини їх електричного опору (рис.4.7, а), що може бути обумовлено як власними властивостями напівпровідника, так і десорбцією кисню з поверхні газочутливого шару сенсора. Крім того, при порівнянні залежностей електричного опору від температури для сенсорів різного складу видно (рис.4.7, а), що для сенсорів з більшим вмістом платини більш значне зменшення величини R_0 спостерігається при більш низьких температурах (нижче 360 °C). Якщо припустити, що зі збільшенням вмісту платини розмір її кластерів збільшується (що спостерігається, наприклад, для систем Pd/SnO₂ в роботі [196]), то і зменшення електричного опору сенсорів, що обумовлене десорбцією кисню, має проходити для таких сенсорів при більш низьких температурах, що підтверджується експериментально (рис.4.7, а) і

узгоджується із зменшенням енергії зв'язку Pt-O із збільшенням розміру кластерів Pt [166, 167].

Сукупність залежностей електричного опору на повітрі та відгуку сенсорів до 930 ppm CH₄ від температури та вмісту платини у вигляді 3D – графіків та їх проєкцій на відповідні площини наведені рис. 4.9 та рис. 4.10. Дані наведені на рис.4.8 і рис. 4.10 показують, що збільшення вмісту платини в газочутливому шарі від 0,24 до 1,42 мас.% Pt приводить до збільшення величин відгуків сенсорів до 930 ppm CH₄ для кожної з досліджених температур в області 270 – 435 °С, що може бути обумовлено збільшенням кількості хемосорбованого кисню на межі поділу Pt – SnO₂ і збільшенням кількості активних центрів платини, на яких може відбуватись активація інертної молекулі метану [74, 166]. Незначне зменшення величин відгуків сенсорів, що спостерігається при подальшому збільшенні вмісту платини в них, може свідчити про зменшення кількості хемосорбованого кисню внаслідок зменшення довжини межі поділу Pt – SnO₂ за рахунок укрупнення та часткової агрегації частинок (кластерів) платини на поверхні газочутливого шару. Встановлено, що для сенсорів з малим вмістом платини (0,70 - 0,88 мас.% Pt), на відміну від інших, максимальна величина відгуку спостерігається при більш високих температурах (465 – 495 °С). Така зміна температур максимуму відгуків сенсорів до 930 ppm CH₄, ймовірно, пов'язана з гальмуванням реакції окиснення метану продуктами його окиснення за високих температур для сенсорів з високим вмістом платини (більшим за 0,88 мас.%).

Дослідження каталітичної активності платиновмісних сенсорних матеріалів показало (рис.4.11), що введення навіть невеликих кількостей платини до газочутливих матеріалів різко підвищує їх каталітичну активність (0,7 мас.% Pt). Подальше збільшення вмісту платини ($\geq 0,88$ мас.% Pt) в матеріалах лише незначно підвищувало їх каталітичну активність. Як і для Pd-SnO₂ сенсорних матеріалів (розділ 3.2) це вказує на те, що основний

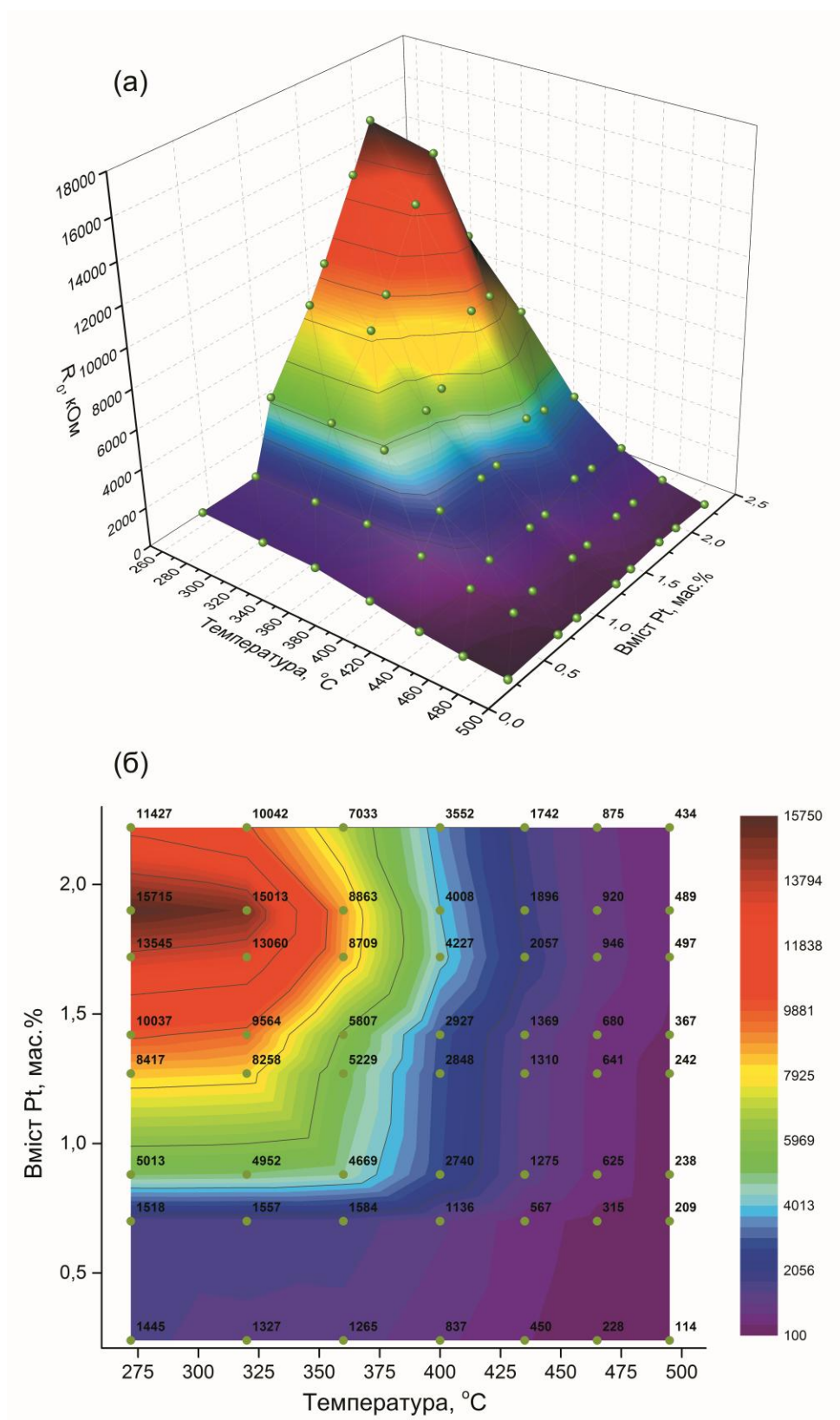


Рис.4.9. Залежність електричного опору в атмосфері повітря для сенсорів на основі Pt/SnO₂ від температури та вмісту платини (а) та її проєкція на площину «вміст Pt – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

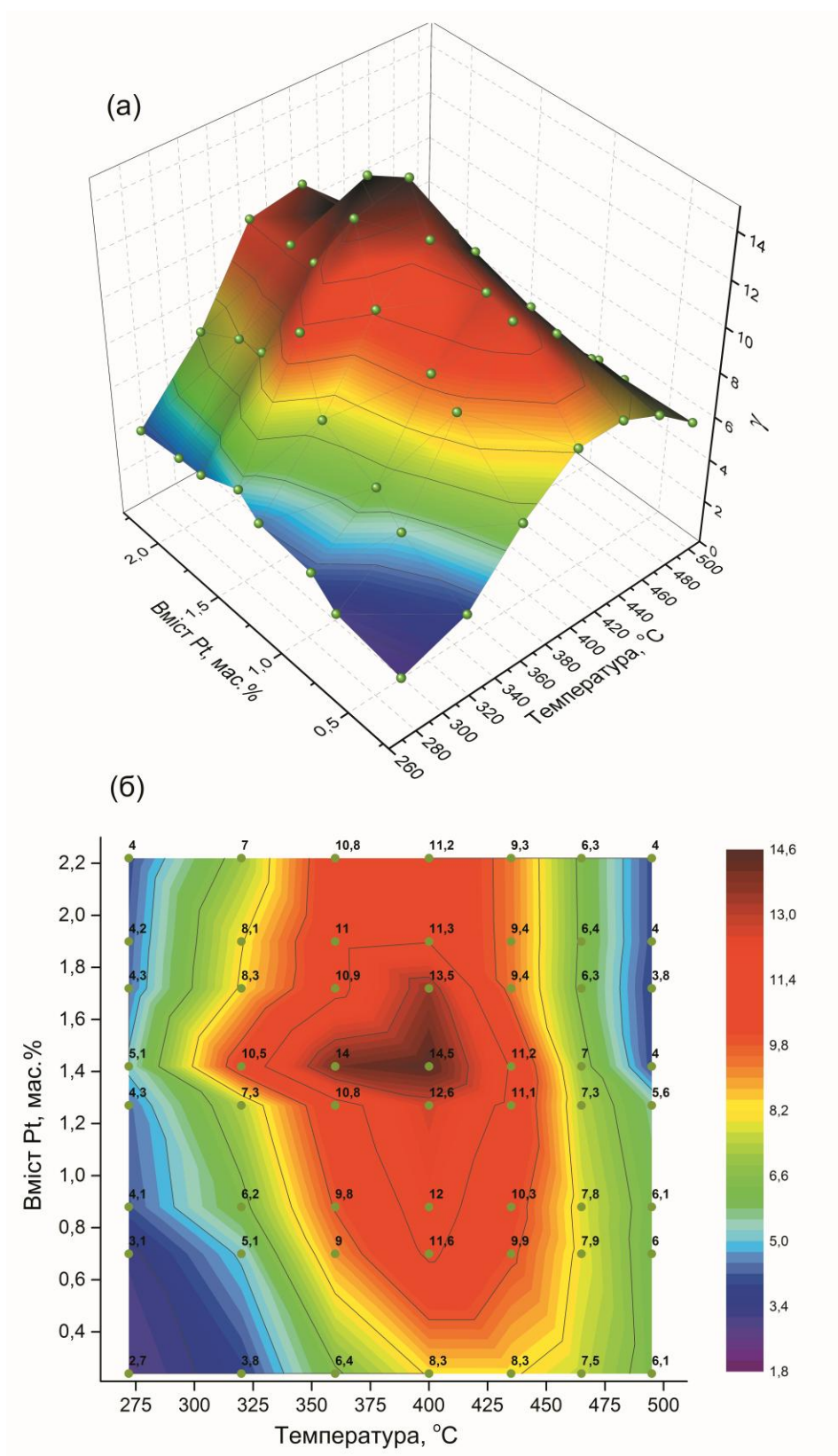


Рис.4.10. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pt/SnO₂ від температури та вмісту платини (а) та її проєкція на площину «вміст Pt – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

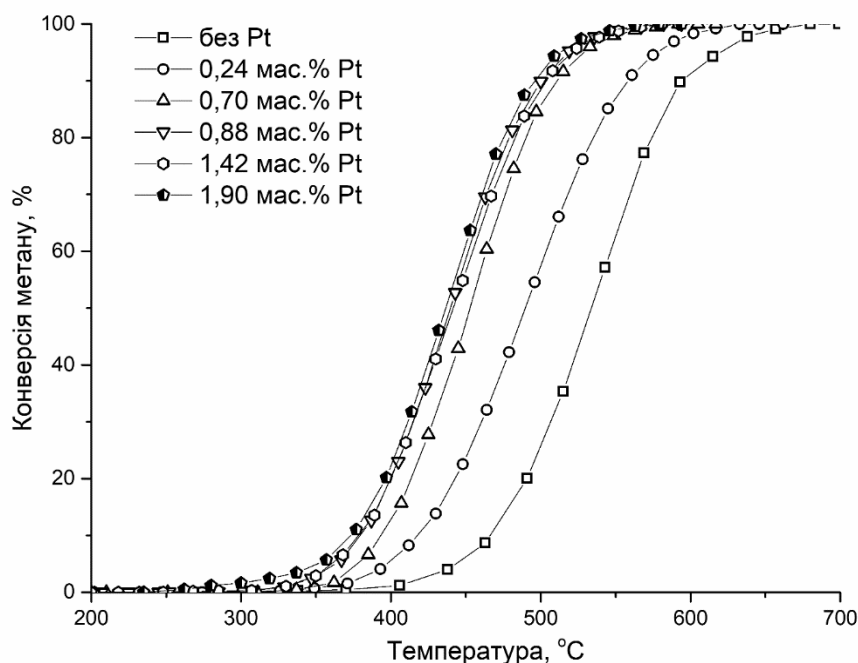


Рис.4.11. Залежність ступеня перетворення метану від температури для газочутливих сенсорних матеріалів Pt/SnO₂. Концентрація метану у повітрі складала 930 ppm.

внесок в окиснення метану робить не межа поділу Pt-SnO₂, а саме частинки платини.

Слід зазначити, що за всіх вивчених температур сенсорів найбільший відгук до 930 ppm CH₄ та найбільша величина максимального електричного опору на повітрі відповідають сенсорам з різними вмістами платини. Якби величину відгуку сенсорів визначав тільки кисень, хемосорбований на межі поділу Pt – SnO₂, то можна було б очікувати, що максимальні величини відгуку та електричного опору відповідатимуть сенсорам однакового складу. Така знайдена невідповідність концентрацій платини, що викликає появу максимумів γ і R_0 може бути пов'язана з маскуванням величини електричного опору сенсорів на повітрі киснем, що з'являється на діоксиді олова за рахунок ефекту спілловеру кисню з частинок платини на SnO₂.

Екстремальний характер залежностей відгуків сенсорів від температури (рис.4.7, б) відрізняється від температурної зміни електричного опору сенсорів на повітрі (зменшення R_0 із збільшенням температури, рис.4.7, а),

що також свідчить про вплив на відгук сенсорів не тільки кількості кисню хемосорбованого на межі поділу Pt – SnO₂, а й інших чинників. Зокрема, на відгук сенсорів до метану можуть впливати особливості перебігу реакції окиснення CH₄ на платинових каталізаторах. Відомо, що в цій реакції активною є саме металічна платина, яка здатна брати участь в дисоціативній хемосорбції метану [74, 166]. Як видно з рис.4.7 (а), у високотемпературній області роботи сенсорів (вище 400 °С) спостерігається значне зменшення величини їх електричного опору внаслідок десорбції кисню, що може приводити до утворення вакантних місць на частинках металевої платини, де стає можливою дисоціативна активація хімічно інертного метану [74, 166].

За даними РФЕС в поверхневому шарі платиновмісних матеріалів наявні декілька форм платини з різними енергіями зв'язку остовних електронів - Pt⁰ (E_{зв}=71,0 eВ), Pt²⁺ (E_{зв}=72,5 eВ) та Pt⁴⁺ (E_{зв}=75,3 eВ) (рис.4.12). Аналіз співвідношення вмістів цих форм Pt показує, що в поверхневому шарі платинових кластерів переважають її оксиди: [Pt²⁺]:[Pt⁰]=2,18; [Pt⁴⁺]:[Pt⁰]=2,36 та [Pt⁴⁺]: [Pt²⁺]=1,08. Проте, як було показано в розділі 3.2, за

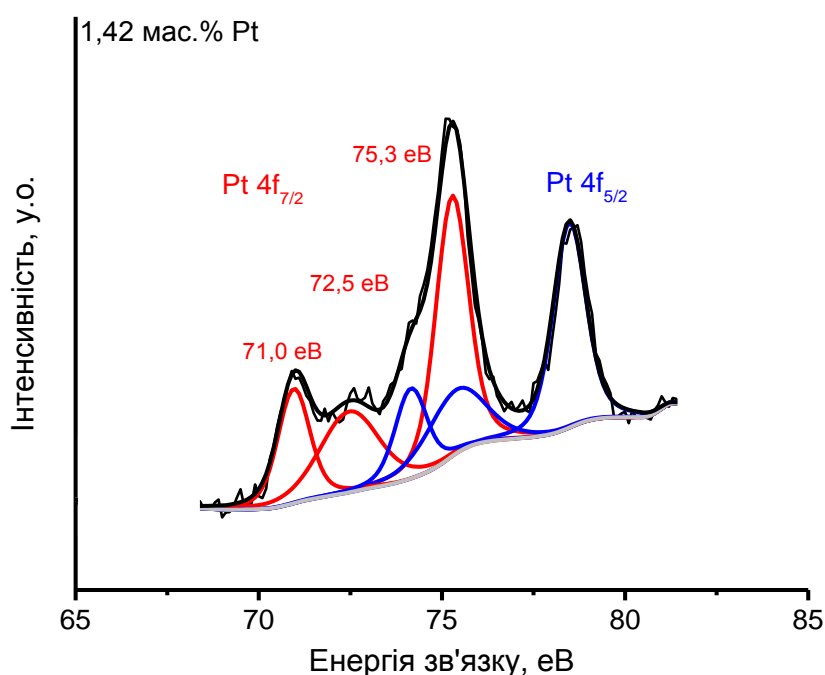


Рис.4.12. РФЕ спектри платини (Pt 4f_{7/2} та Pt 4f_{5/2}) сенсорного наноматеріалу на основі 1,42% Pt/SnO₂.

температурних умов роботи сенсорів імовірним є перехід оксидних форм платини в металічну, що і забезпечує активацію метану [74, 166] та високу чутливість сенсорів на основі Pt/SnO₂ до 930 ppm CH₄ (рис. 4.7 б, 4.8 б).

Наявність на поверхні газочутливого шару активованого метану і достатньої кількості хемосорбованого кисню приводить до збільшення швидкості окиснення метану при температурі 400 °С, а отже і до збільшення величин відгуку сенсорів (рис.4.7, б). Слід зазначити, що при подальшому підвищенні температури платиновмісних сенсорів (вище 435 °С) величина відгуку до 930 ppm CH₄ зменшується для всіх досліджених сенсорів. Це вказує на те, що при високих температурах крім наявності активованого метану необхідним для формування значного відгуку сенсора до CH₄ є хемосорбований кисень, кількість якого, судячи зі зменшення величини електричного опору сенсорів в цій температурній області (рис.4.7, а), зменшується. Оскільки для всіх досліджених платиновмісних сенсорів зі збільшенням температури величина відгуку до метану змінюється екстремально (рис. 4.7, б), а величина їх електричного опору зменшується (рис. 4.7, а), можна зробити висновок, що основну роль в окисненні метану відіграє кисень, хемосорбований на межі поділу частинок платини і діоксиду олова.

Дослідження газочутливих властивостей платиновмісних сенсорів показало, що в оптимальному температурному режимі сенсори здатні вимірювати вміст метану у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (25 – 930 ppm CH₄, рис.4.13, б), мають хороші динамічні властивості (час відгуку $\tau_{0,9} = 7$ с, а час релаксації $\tau_{relax} = 16$ с, рис.4.13, а) та є високочутливими до метану ($\gamma = 14,5$ у присутності 930 ppm CH₄, рис.4.8, б).

Створені сенсори мають більшу величину відгуку до метану, ніж сенсори такого ж типу, відомі в літературі [177, 180 - 186], та аналогічні комерційні сенсори, наприклад сенсори FIGARO TGS 2611 фірми "Figaro" (Japan), величина відгуку до 1000 ppm CH₄ яких становить $\gamma = 4,5$.

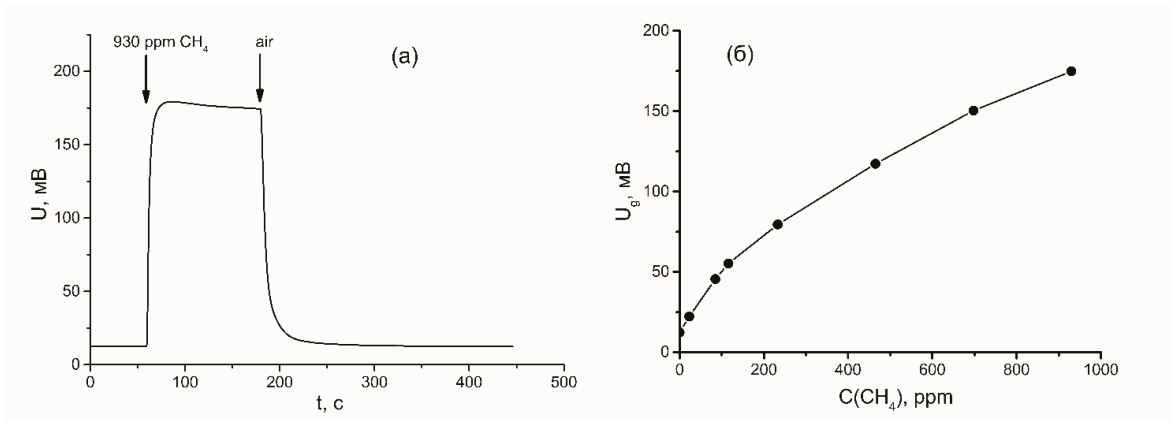


Рис.4.13. Залежність сигналу сенсора, що містить 1,42 мас.% Pt від часу при заміні оточуючого газового середовища з повітряного на метано – повітряне (930 ppm CH_4) та навпаки (а) і залежність сигналу сенсора від вмісту метану в повітрі (б) за температури сенсора 400 °С.

Що стосується довготривалої стабільності параметрів Pt-вмісних сенсорів, то дослідження їх роботи протягом тривалого часу (після попереднього тренування протягом 1 місяця) показало, що зміна величини електричного опору сенсорів (ΔR_0) не мала направленої дрейфу протягом тривалого часу, і змінювалась лише від - 9,49 до + 9,80 % для сенсора 78-11 та від - 7,51 до + 6,47 % для сенсора 78-12. Це свідчить про достатньо стабільний стан поверхні газочутливого шару сенсора, що є надзвичайно важливим для забезпечення стабільності характеристик сенсорів на практиці.

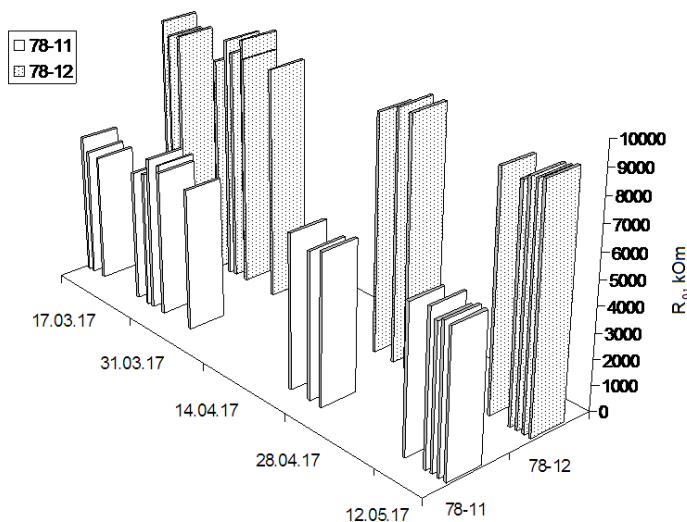


Рис. 4.14. Залежність величини електричного опору на повітрі (R_0) сенсорів (78-11 та 78-12) на основі 1,42 мас.% Pt/ SnO_2 в часі.

4.4. Сенсорні та каталітичні властивості Pd-вмісних матеріалів на основі нанорозмірного SnO₂, отриманого в ході окиснення SnC₂O₄ розчином пероксиду водню

Для всіх досліджених температур сенсорів (223 – 495 °С) залежності величини електричного опору сенсорів в атмосфері повітря від вмісту паладію мають екстремальний характер (рис.4.15, а), причому максимальний опір за кожної з температур мають сенсори одного і того ж складу – 1,50 мас.% Pd/SnO₂ [197, 198]. Якщо припустити утворення спільної межі поділу Pd – SnO₂ на якій може відбуватись хемосорбція кисню, то цілком очевидно, що сенсори на основі напівпровідникового наноматеріалу, для якого довжина такої межі Pd – SnO₂ буде максимальною, будуть мати і найбільші значення електричного опору на повітрі серед інших паладійвмісних сенсорів. Послідовне введення невеликих кількостей паладію (<1,50 мас.%) приводить до збільшення спільної межі поділу між паладієм та діоксидом олова за рахунок розподілу каталітично активної добавки по поверхні частинок напівпровідника. Введення ж відносно великих кількостей паладію (> 1,50 мас.%) призводить до агрегації нанесених кластерів паладію та їх укрупнення. Таке укрупнення кластерів паладію при збільшенні вмісту Pd для нанесених систем Pd/SnO₂ експериментально підтверджено в роботі

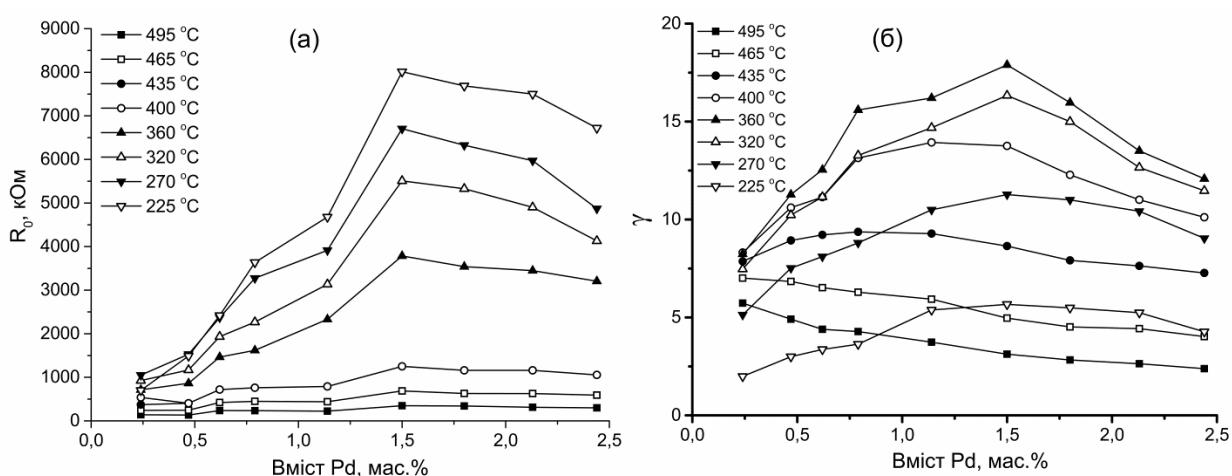


Рис.4.15. Залежність величини електричного опору в середовищі повітря (а) та відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ сенсорів на основі Pd/SnO₂ від вмісту паладію в газочутливому шарі.

[196]. Агрегація та укрупнення кластерів паладію призводять до зменшення довжини спільної межі поділу Pd–SnO₂ і, як наслідок, до зменшення величини R₀, оскільки довжина межі безпосередньо впливає на кількість хемосорбованого на ній кисню – визначального фактору формування величини електричного опору. Оскільки кількість хемосорбованого кисню на межі поділу між активним компонентом та діоксидом олова впливає на швидкість окиснення метану на ній, то можна очікувати, що за умов однакової температури найбільшу величину відгуку до метану будуть мати сенсори з найбільшою довжиною межі поділу Pd – SnO₂, на якій зосереджена найбільша кількість хемосорбованого кисню, яка має максимально збільшувати швидкість реакції гетерогенно-каталітичного окиснення CH₄ на цій межі, яка, в свою чергу, є відповідальною за формування певного відгуку адсорбційно-напівпровідникових сенсорів (рис.4.15, б).

Дійсно, експериментально встановлено (рис.4.15, б), що в інтервалі 225 – 360 °С максимальні відгуки до 930 ppm CH₄ при кожній дослідженій температурі мають сенсори з максимальною величиною електричного опору, що містять 1,50 мас.% Pd. Проте за вищих температур (> 360 °С) максимальний відгук спостерігається для сенсорів, електричний опір на повітрі яких не є найбільшим в даних умовах (1,50 мас.% Pd/SnO₂, рис.4.15): при 400 °С максимальний відгук до метану припадає на сенсори, що містять 1,14 мас.% Pd, при 435 °С – на 0,79 мас.% Pd, при 465 °С та 495 °С максимуми на залежностях відгуку до CH₄ від вмісту паладію є відсутніми: зі збільшенням вмісту каталітично активної добавки в дослідженому інтервалі вмістів паладію відгук сенсорів до 930 ppm CH₄ зменшується. Таке неспівпадіння між вмістом паладію, якому відповідає максимальне значення електричного опору за даної температури, та вмістом паладію, якому, за цієї ж температури, відповідає максимальна величина відгуку до метану, вказує на те, що на відгук сенсорів до метану може впливати не лише кількість хемосорбованого кисню на межі поділу Pd – SnO₂, а й інші фактори, зокрема блокування межі продуктами реакції окиснення метану на самому паладії.

Дійсно, окиснення метану може проходити як на межі поділу Pd – SnO₂, так і на поверхні самого діоксиду олова чи кластерів паладію. З літературних даних відомо [75, 76], що на оксидах з високим ступенем йонності зв'язку метал – кисень окиснення метану проходить лише за високих температур, що підтверджується отриманими експериментальними даними по окисненню метану на діоксиді олова без добавок для наших систем (рис.4.16). Введення навіть невеликих добавок паладію значно підвищує активність напівпровідникових матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окисненні метану. Треба зазначити, що, в цілому, збільшення кількості введеного паладію приводить до збільшення каталітичної активності, що спостерігається і в інших роботах [74, 94, 156]. Подібний характер зміни каталітичної активності зі збільшенням вмісту паладію в напівпровідникових системах Pd/SnO₂ вказує на те, що не тільки кисень хемосорбований на межі впливає на швидкість окиснення метану, а і той, що хемосорбований на поверхні кластерів паладію.

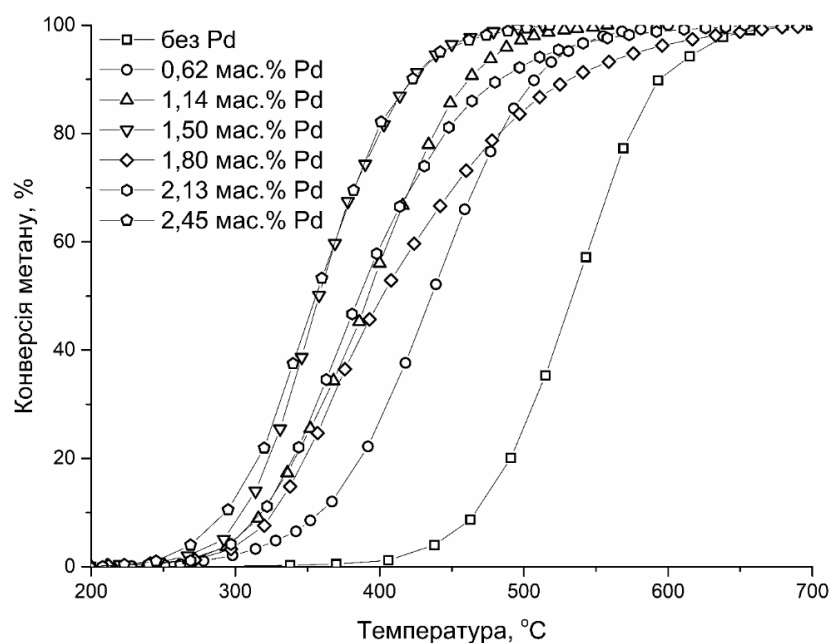


Рис. 4.16. Залежність ступеня перетворення метану від температури для газочутливих сенсорних матеріалів Pd/SnO₂. Концентрація метану у повітрі складала 930 ppm.

З підвищенням температури швидкість окиснення метану зростає, тому продуктів даної реакції, особливо на поверхні частинок паладію, стає все більше і вони можуть ускладнювати доступ метану до межі поділу Pd – SnO₂. Природно, що для систем з високим вмістом паладію цей ефект має проявлятися при нижчих температурах, ніж для систем, де його вміст невеликий. Тому при 400 °С максимальний відгук припадає на сенсори, що містять 1,14 мас.% Pd, хоча при цій же температурі на межі поділу Pd – SnO₂ для сенсорів з 1,50 мас.% Pd/SnO₂ кисню більше, ніж для сенсорів, що містять 1,14 мас.% Pd (це впливає зі значень електричного опору сенсорів при 400 °С, рис.4.15). При збільшенні робочої температури сенсорів до 435 °С гальмування реакції починає проявлятися уже для сенсорів, створених на основі 1,14 мас.% Pd/SnO₂. При подальшому підвищенні температури швидкість каталітичного окиснення метану для всіх досліджених систем стає настільки високою, що подібне ускладнення доступу метану до межі поділу Pd – SnO₂ спостерігається вже для всіх сенсорів, а тому на залежностях відгуку сенсорів до 930 ppm CH₄ від вмісту паладію при 465 °С та 495 °С максимуми відсутні.

Аналізуючи дані, наведені на рис.4.17 (а) можна помітити, що залежності електричного опору сенсорів, що містять 0,47 – 2,44 мас.% Pd, від температури мають, в цілому, низхідний характер, що може бути обумовлено

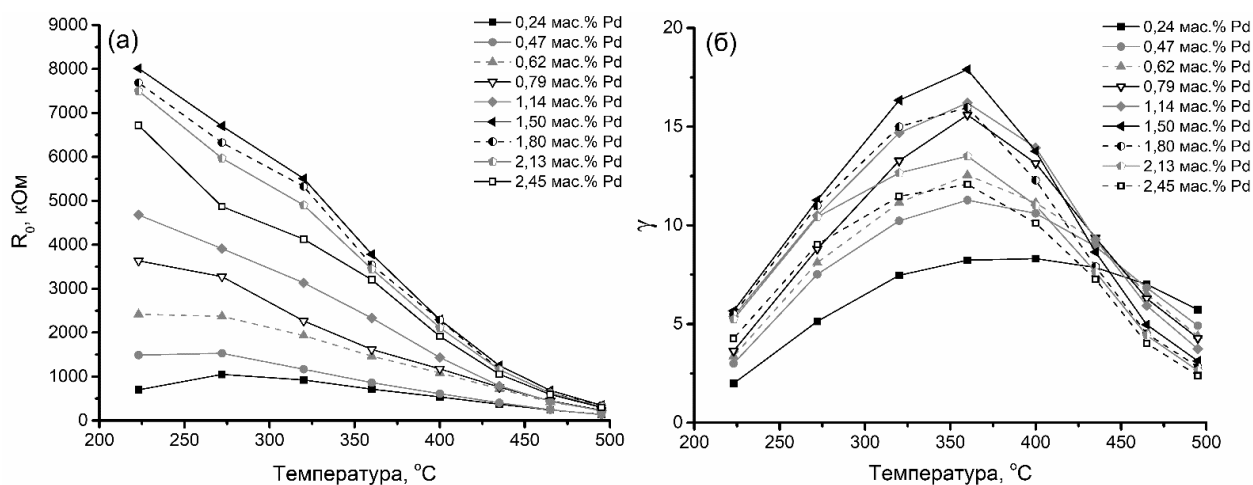


Рис.4.17. Залежність величини електричного опору на повітрі (а) та відгуку (γ) до 930 ppm CH₄ (б) сенсорів на основі Pd/SnO₂ від температури.

як власними властивостями напівпровідника, так і десорбцією кисню з поверхні газочутливого шару.

Встановлено, що залежності відгуку сенсорів до 930 ppm CH₄ від їх температури мають екстремальний характер (рис.4.17, б). Зокрема, для сенсорів, що містять 0,47 – 2,44 мас.% Pd максимум такої залежності припадає на 360 °С, що можна пояснити взаємним впливом двох факторів. Дійсно, з одного боку підвищення температури сенсорів сприяє зменшенню кількості хемосорбованого кисню на поверхні сенсора, в тому числі на межі поділу Pd – SnO₂, як це підтверджується даними, представленими на рис.4.17 (а) та рис.4.18 (зменшення величини R₀ сенсорів із зростанням їх температури). Зменшення кількості кисню, хемосорбованого на межі поділу Pd – SnO₂, має впливати на зменшення величини відгуку сенсора до метану.

З іншого боку, реакція окиснення метану потребує достатньо високої температури, що пов'язано з відносною хімічною інертністю молекули метану. Зокрема, було встановлено, що каталітична активність отриманих газочутливих матеріалів Pd/SnO₂ спостерігається при достатньо високих температурах (10%-ий ступінь перетворення метану досягається при 364-293 °С) (рис.4.16). Саме тому, збільшення температури сенсора має сприяти збільшенню величини відгуку сенсора.

Комбінація цих двох факторів, один з яких підвищує відгук сенсорів з ростом температури, а інший навпаки, зменшує його, приводить до екстремального характеру залежності γ від робочої температури, що і спостерігається експериментально (рис.4.17, б).

Сукупності залежностей електричного опору на повітрі та відгуку сенсорів на основі Pd/SnO₂ до 930 ppm CH₄ від температури та вмісту паладію в матеріалі газочутливого шару також представлені у вигляді 3D – графіків та їх проєкцій на відповідні площини (рис. 4.18 та рис. 4.19).

Дослідження Pd-вмісних сенсорних матеріалів методом РФЕС показало, що в їх поверхневому шарі кисень знаходиться в 2-х формах - O_{хем} (E_{зв}= 532,4 eВ) та O_{грат} (E_{зв}= 530, 5eВ) із співвідношенням вмістів цих форм

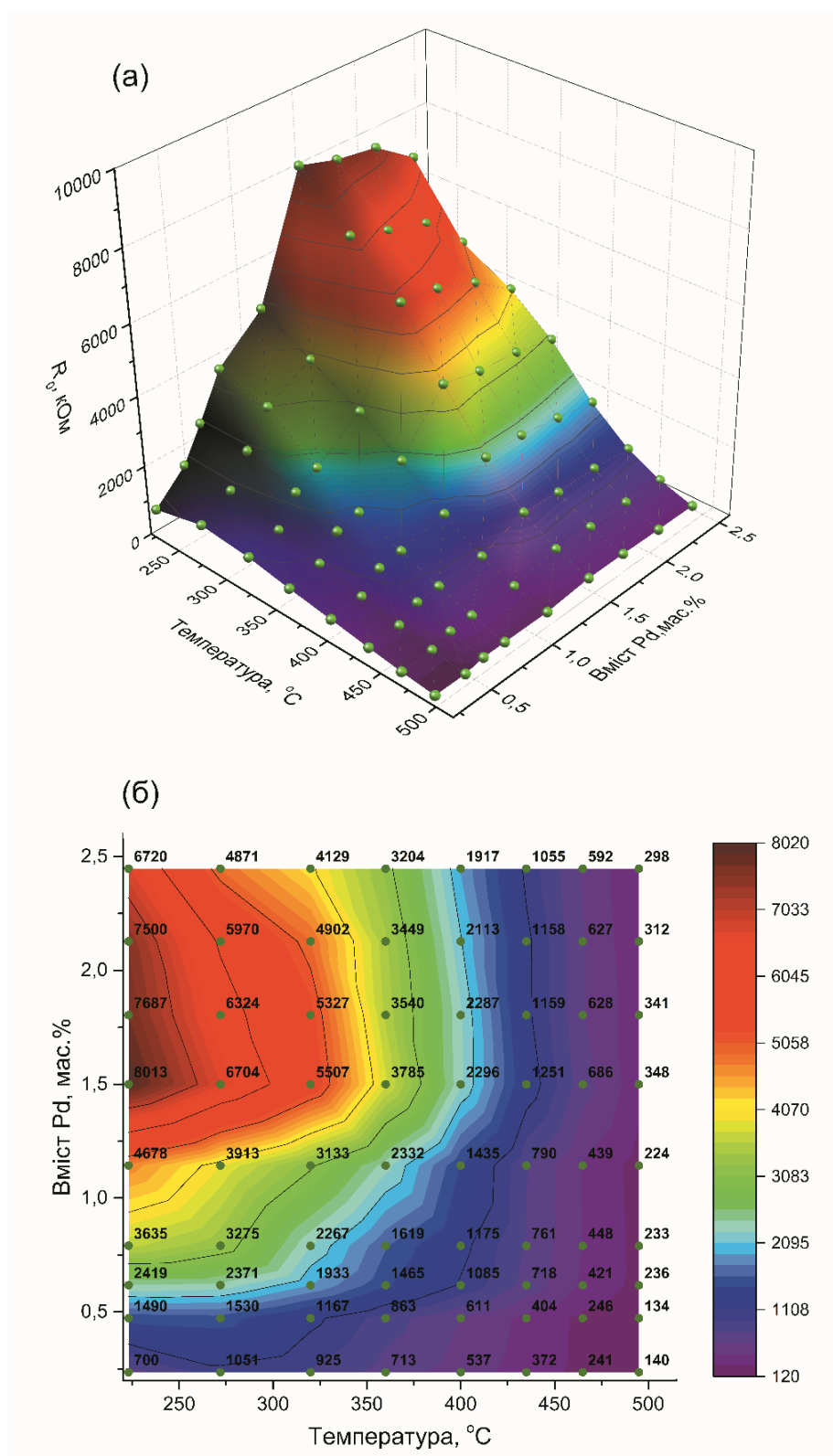


Рис.4. 18. Залежність електричного опору в атмосфері повітря для сенсорів на основі Pd/SnO₂ від температури та вмісту платини (а) та її проекція на площину «вміст Pd – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

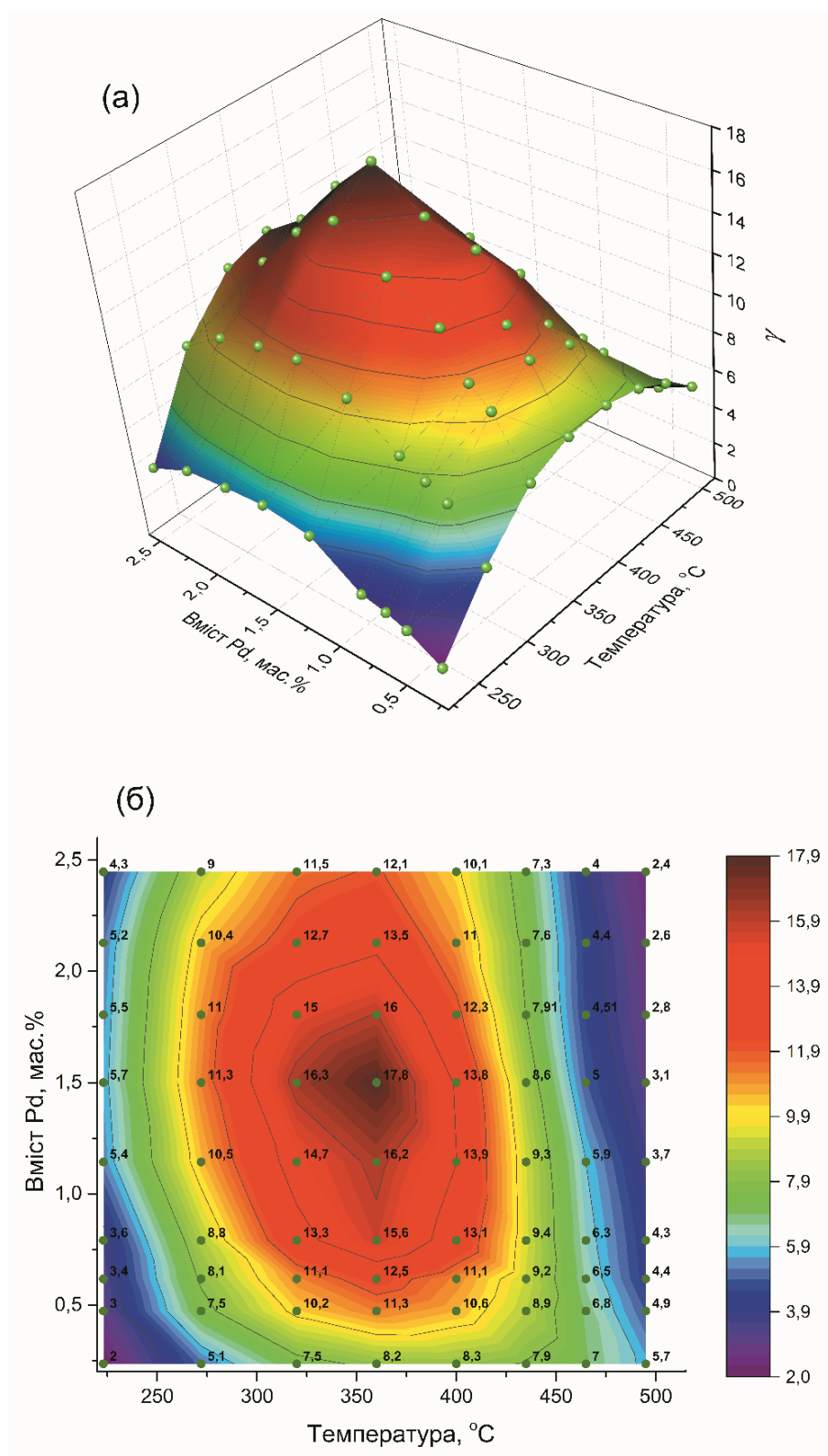


Рис. 4. 19. Залежність величини відгуку (γ) до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі Pd/SnO_2 від температури та вмісту платини (а) та її проекція на площину «вміст Pd – температура». Експериментальні точки представлені зеленими кульками (а) та колами (б).

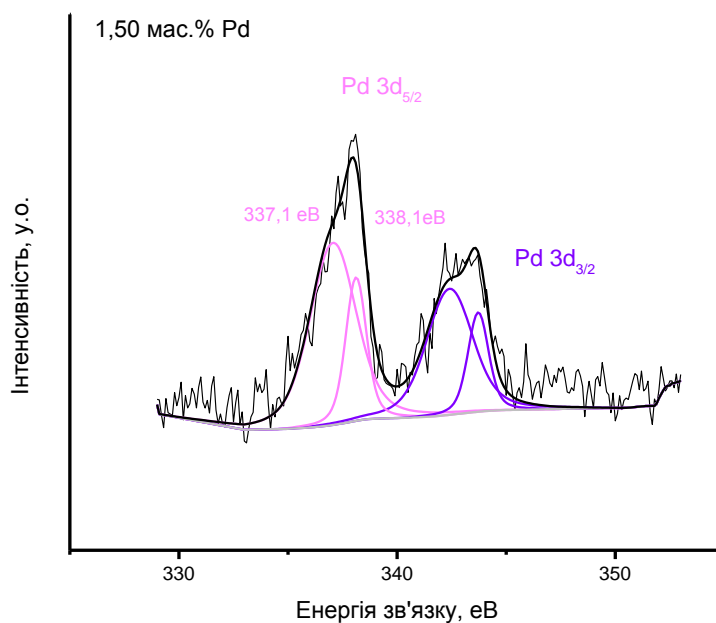


Рис.4.20. РФЕ спектри паладію (Pd 3d_{5/2} та Pd 3d_{3/2}) сенсорного наноматеріалу на основі 1,50% Pd/SnO₂.

кисню $O_{\text{хем}}/O_{\text{грат}} = 0,87$. За даними РФЕС паладій в поверхневому шарі сенсорних матеріалів також знаходиться в двох формах - Pd⁰ та Pd²⁺ (рис.4.20).

Дослідження відгуку оптимальних сенсорів (на основі 1,50 мас.% Pd/SnO₂) за робочої температури 360 °С показало, що вони є швидкодіючими (час відгуку $\tau_{0,9}=4$ с, а час релаксації $\tau_{\text{relax}}=9$ с) (рис.4.21, а) та високочутливими ($\gamma = 17,8$ у присутності 930 ppm CH₄). Чутливість таких сенсорів є вищою у порівнянні з виготовленими сенсорами на основі нанорозмірного діоксиду олова з більшим розміром частинок (10 - 11 нм) (розділ 3) та дослідженими раніше сенсорами на основі мікрокристалічних матеріалів [199, 200]. Встановлено, що отримані оптимальні паладійвмісні сенсори здатні визначати наявність метану у широкому діапазоні (25 – 930 ppm) його концентрацій у повітрі (рис.4.21, б).

Встановлено, що найбільш чутливі сенсори на основі наноматеріалів, отриманих з оксалату олова з добавками паладію є досить стабільними протягом їх довготривалої роботи. Для них величина електричного опору сенсорів на повітрі знаходиться в достатньо вузькому інтервалі значень ($R_0 =$

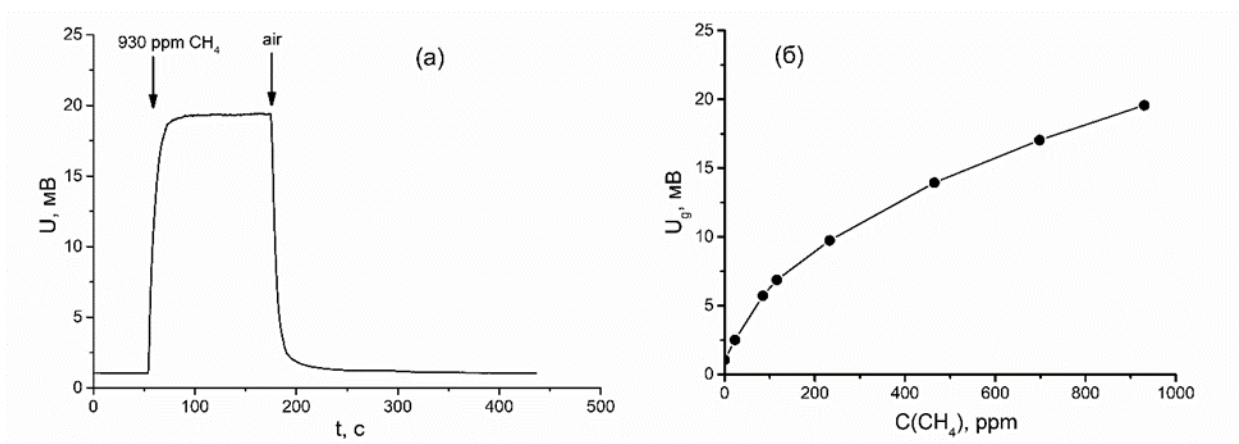


Рис.4.21. Залежність сигналу сенсора, що містить 1,50 мас.% Pd від часу при заміні оточуючого газового середовища з повітряного на метано – повітряне (930 ppm CH_4) та навпаки (а) і залежність сигналу сенсора від вмісту метану в повітрі (б) за температури сенсора 360 °С.

5700 - 6600 кОм) і не має направленою дрейфу (рис.4.22), як і для Pt-вмісних сенсорів. Відхилення величини R_0 паладійвмісних сенсорів протягом часу їх дослідження знаходиться в межах від -8 до + 5%.

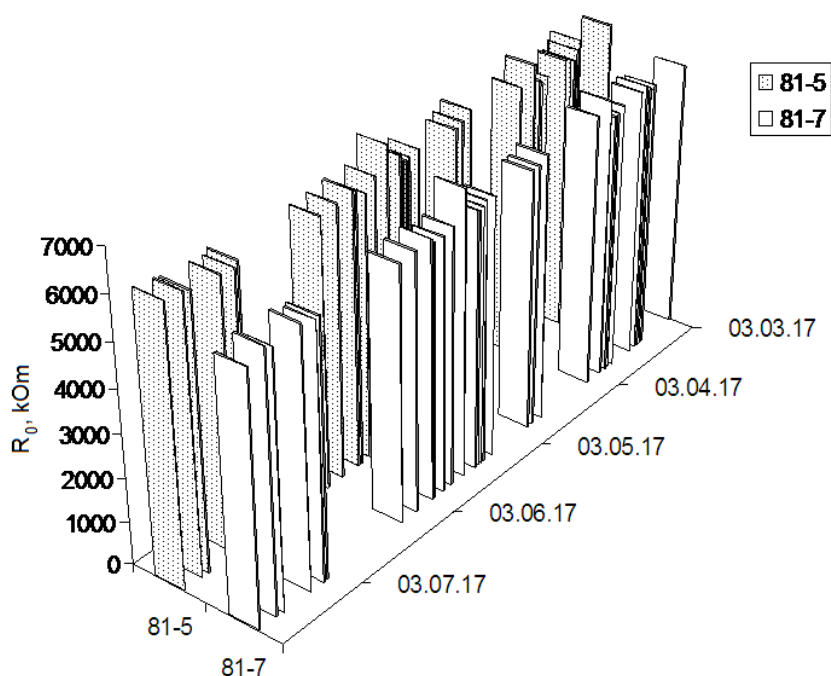


Рис.4.22. Залежність величини електричного опору на повітрі (R_0) сенсорів (81-5 та 81-7) на основі 1,50 мас.% Pd/ SnO_2 в часі.

Стабільною є також величина чутливості (γ) для Pd-сенсорів до метану (рис.4.23). Аналіз зміни величини відхилення чутливості ($\Delta\gamma$) сенсорів показав, що ця величина не перевищує $\pm 10\%$ та не має направленої зміни, що свідчить про стабільність сенсорів.

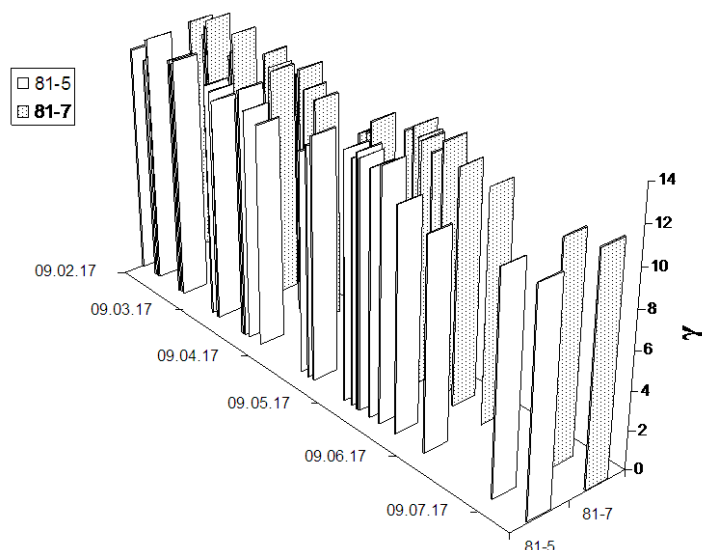


Рис.4.23. Залежність величини γ сенсорів (81-5 та 81-7) на основі 1,50 мас.% Pd/SnO₂ в часі.

Порівняння властивостей Pt і Pd-вмісних матеріалів, отриманих золь-гель методом з використанням різних прекурсорів, та сенсорів на їх основі, показало (рис.4.24), що Pd-вмісні сенсори, створені на основі нанорозмірного діоксиду олова з меншими за розміром частинками, мають вищу чутливість

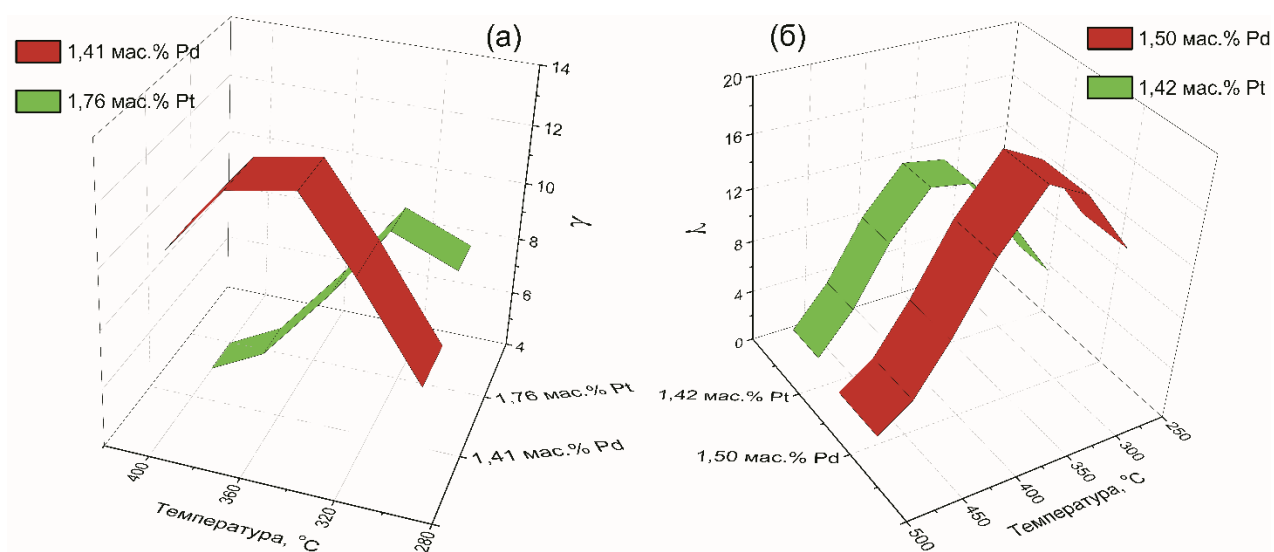


Рис.4.24. Співставлення оптимальних Pt- та Pd – вмісних сенсорів, на основі вихідного SnO₂ з середнім розміром частинок 10 – 11 нм (а) та 5 – 6 нм (б).

до метану та кращу швидкодiю порiвняно з платиновiсними сенсорами. Слiд зазначити, що кращi характеристики сенсорiв для наноматерiалiв з меншими розмiрами частинок пов'язанi, перш за все, з бiльш високою каталiтичною активнiстю цих матерiалiв в реакцiї окиснення CH_4 (рис.4.11 та рис.4.16).

Спiвставлення сенсорних властивостей показує, що створенi на основi нанорозмiрного дiюксиду олова з середнiм розмiром частинок 5-6 нм мають вищу чутливiсть до метану, широкий дiапазон його детектування, кращу швидкодiю, стабiльнiсть параметрiв сенсорiв протягом тривалого часу роботи при вiдносно невисоких робочих температурах сенсорiв.

РОЗДІЛ 5

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ ТА ЙОГО РОЛЬ У ФОРМУВАННІ ПРОВІДНОСТІ Pt-, Pd-ВМІСНИХ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ

Відомо [8 – 11, 73], що провідність сенсора визначається кількістю іонних форм кисню, хемосорбованих на зернах напівпровідника, які утворюють газочутливий шар адсорбційно-напівпровідникового сенсора. Саме зміни у кількості хемосорбованого кисню на поверхні цього шару визначають сигнал сенсора і такі зміни можливі або за рахунок зміни робочої температури сенсора, або за рахунок змін його газового оточення (наприклад за наявності у повітрі газу-відновника). Зокрема, при наявності у повітрі метану відбувається його гетерогенно-каталітичне окиснення киснем, що хемосорбований на поверхні газочутливого шару сенсора і тому особливості перебігу каталітичного окиснення CH_4 є основним фактором впливу на швидкість реакції, на кількість кисню на поверхні сенсора, а значить і на його провідність.

Для кращого розуміння впливу швидкості окиснення метану на властивості сенсорів корисною може бути розробка теоретичних уявлень щодо процесу виникнення провідності в сенсорах та створення на їх основі математичної моделі, яка б могла із задовільною точністю пов'язати швидкість реакції окиснення CH_4 на сенсорних матеріалах з провідністю та швидкодією відповідних сенсорів.

5.1. Кінетика окиснення метану та її вплив на газочутливі властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів - основа математичної моделі дії сенсорів

Дослідження кінетики окиснення метану проводили на Pd-вмісному каталізаторі на основі нанорозмірного діоксиду олова (1,41% Pd/SnO₂). Як видно з рис. 5.1, реакція окиснення метану має перший порядок за метаном

та нульовий за киснем.

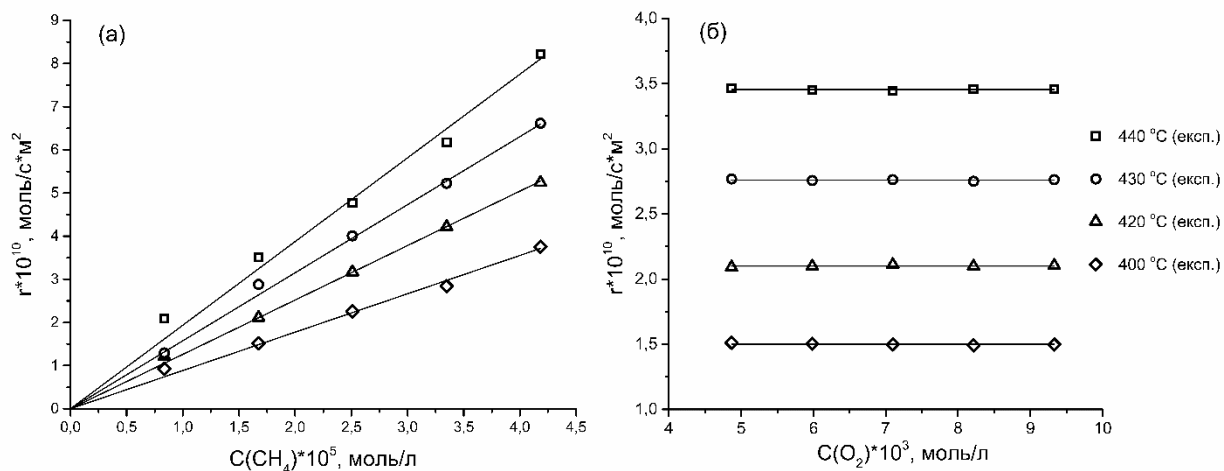


Рис.5.1. Залежність швидкості окиснення метану на каталізаторі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ від концентрації метану (а) та кисню (б) у газовій суміші при різних температурах. Експериментальні дані (експ.) представлені символами.

Як було показано в розділі 1.2, швидкість окиснення метану на паладієвих каталізаторах може бути представлена рівнянням (1.1), яке за умови, що швидкість десорбція води з поверхні каталізатора співрозмірна зі швидкістю активації метану (розрив зв'язку С-Н, який є лімітуючою стадією всього процесу), може бути приведенне до рівняння:

$$r = \frac{k_4 \cdot K_2 \cdot K_5 \cdot [CH_4]^1 \cdot [O_2]^0}{[H_2O]^1} = K_r' \cdot [CH_4]^1 \cdot [O_2]^0 \quad (5.1)$$

де K_r' – це ефективна константа швидкості реакції окиснення метану.

Експериментальні кінетичні дані реакції окиснення метану на досліджуваному сенсорному матеріалі наведені в табл.5.1. Значення енергії активації, розраховане з залежності констант швидкості реакції від температури в координатах Ареніуса ($\ln K_2 \square = f(1/T)$) (рис.5.2) складає 78 кДж/моль, що відповідає літературним даним для нанесених паладієвих систем [84] і свідчить про правильність зроблених припущень.

Таблиця 5.1

Кінетичні дані реакції окиснення метану на нанорозмірному сенсорному наноматеріалі 1,41 мас.% Pd/SnO₂

T, °C	400	420	430	440	E(a), кДж/моль
K _r × 10 ⁶ , л/с·м ²	8,9±0,5	12,6±0,4	15,7±0,8	19,4±0,2	78±4

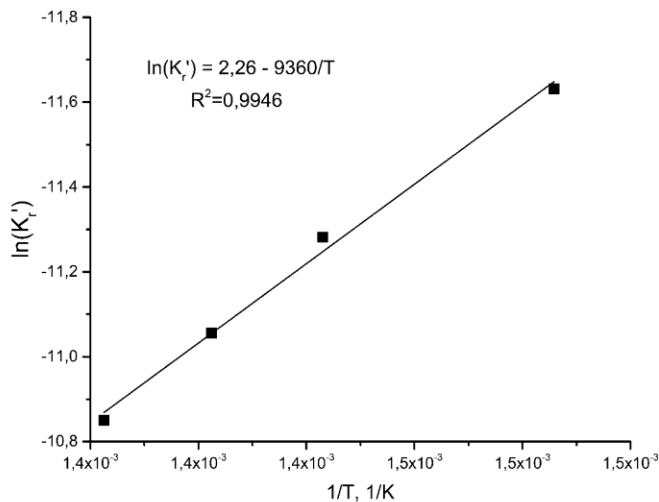
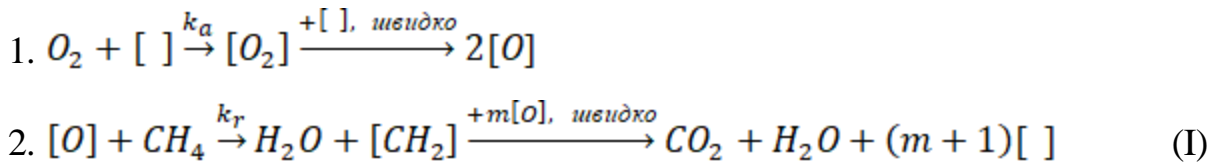


Рис.5.2. Залежність константи швидкості окиснення метану від температури в Ареніусівських координатах для 1,41 мас.% Pd/SnO₂.

Кінетику окиснення метану на дослідженому сенсорному матеріалі можна представити кінетичною схемою (I), де на першій стадії відбувається хемосорбція кисню, з яким, на другій стадії взаємодіє метан:



В стані динамічної рівноваги реакції, виходячи з наведеної кінетичної схеми, можна записати наступний вираз для швидкості реакції окиснення метану:

$$r = \frac{2 \cdot (n+1) \cdot k_a \cdot k_r \cdot C(CH_4)}{2 \cdot k_a \cdot C(O_2) + (m+1) \cdot k_r \cdot C(CH_4)}$$

Якщо швидкість адсорбції кисню (що реалізується в умовах роботи сенсора в значному надлишку кисню) значно перевищує швидкість окиснення метану цим киснем [83], то можна записати наступне рівняння для швидкості реакції:

$$r = K_r' \cdot C(CH_4) \quad (5.2)$$

$$\text{де } K_r' \cong (n + 1) \cdot k_r$$

Кінетичне рівняння (5.2) описує експериментальні кінетичні дані, отримані в роботі (перший порядок за метаном, нульовий порядок за киснем). Для узагальнення отриманих експериментальних кінетичних даних і існуючих теоретичних уявлень щодо виникнення провідності сенсора в присутності газу-відновника [23, 201, 202], була запропонована спрощена модель, яка пов'язує провідність газочутливого шару сенсора з гетерогенно-каталітичним окисненням метану на його поверхні, що базується на двостадійному процесі, схема якого наведена на рис.5.3. Спочатку на

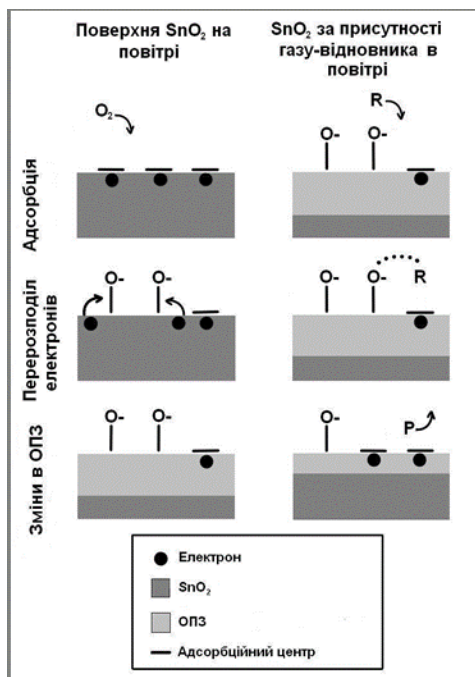
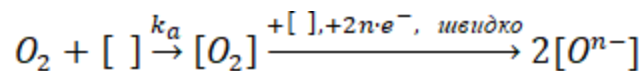


Рис.5.3. Схема моделі [8].

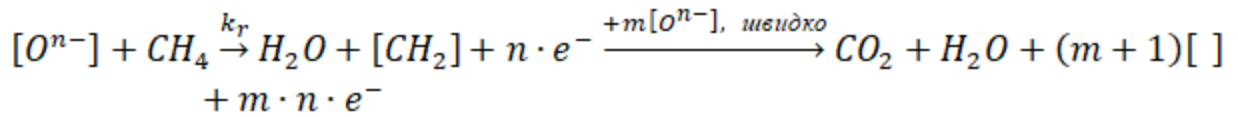
поверхні газочутливого шару сенсора відбувається хемосорбція кисню, чому відповідає перша стадія кінетичної схеми. В подальшому – на другій стадії - цей хемосорбований кисень окислює метан, безпосередня взаємодія якого з поверхнею сенсора за умови надлишку кисню є незначною, тому й не спричиняє змін в зоні провідності діоксиду олова. В умовах стаціонарного стану швидкість першої і другої стадій є рівними, що дозволяє виразити ступінь заповнення поверхні киснем наступним чином:

1 стадія:



$$r_a = 2 \cdot k_a^{ef} \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta)$$

2 стадія:



$$r_r = (m+1) \cdot k_r^{ef} \cdot C_{CH_4} \cdot \theta,$$

де θ - стаціонарний ступінь заповнення поверхні хемосорбованим киснем.

У стані динамічної рівноваги маємо наступний вираз (5.3) для стаціонарного ступеню заповнення поверхні газочутливого шару сенсора хемосорбованим киснем:

$$\begin{aligned} r_r = r_a &\Rightarrow 2 \cdot k_a^{ef} \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta) = (m+1) \cdot k_r^{ef} \cdot C_{CH_4} \cdot \theta \\ [0,5 \cdot (m+1) \cdot k_r^{ef} \cdot C_{CH_4} + k_a^{ef} \cdot C_{O_2}] \cdot \theta &= k_a^{ef} \cdot C_{O_2} \\ \theta &= \frac{1}{1 + \frac{(m+1) \cdot k_r^{ef} \cdot C_{CH_4}}{2 \cdot k_a^{ef} \cdot C_{O_2}}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Основні положення моделі, які лягли в основу одержання теоретичної залежності провідності сенсора від концентрації метану наведені нижче:

1. хемосорбція кисню є локалізованою на поверхні сенсора;
2. адсорбція кисню відбувається на активних центрах, які є незалежними та енергетично однаковими;
3. метан з поверхнею напівпровідника в робочих умовах адсорбційно-напівпровідникових сенсорів ніяк не взаємодіє (або даною взаємодією можна знехтувати);
4. кожен активний центр може взаємодіяти лише з одним атомом кисню, в результаті адсорбція йде до утворення моношару;
5. встановлюється адсорбційно-десорбційна рівновага між швидкістю адсорбції, десорбції кисню та швидкістю реакції окиснення метану, але константа десорбції кисню набагато менша за константу реакції, тому рівновага встановлюється між стадіями (1) та (2);
6. при заданій температурі провідність сенсора прямо пропорційна ступеню заповнення поверхні газочутливого шару киснем $\sigma = f(\theta)$, в свою чергу $\theta = f(C_{CH_4})$.

Оскільки ступінь заповнення поверхні хемосорбованим киснем визначається вмістом метану у повітрі, то:

$$\theta = f(C_{CH_4}) \Rightarrow \sigma = f(C_{CH_4}) \text{ та } \frac{d\sigma}{dC_{CH_4}} = -B \cdot \frac{d\theta}{dC_{CH_4}} \Rightarrow d\sigma = -B \cdot d\theta$$

Інтегрування отриманого диференціального рівняння залежності провідності сенсорів від концентрації проводили, враховуючи, що нижня межа інтегрування – це провідність та ступінь заповнення поверхні відповідно за відсутності газу-відновника, а верхня межа – провідність та ступінь заповнення поверхні за певного значення C_{CH_4} :

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -B \int_{\theta_{max}}^{\theta} d\theta \Rightarrow |\theta_{max} = 1| \Rightarrow \sigma - \sigma_0 = -B \cdot (\theta - 1)$$

Підставляючи в отриманий вираз значення θ з рівняння (5.3) можна отримати залежність провідності сенсора (σ_g) від C_{CH_4} в явному вигляді:

$$\sigma_g = \sigma_0 + \frac{B}{1 + A/C_{CH_4}}, \quad (5.4)$$

де

$$A = \frac{2 \cdot k_a^{ef} \cdot C_{O_2}}{(m+1) \cdot k_r^{ef}}$$

Параметр B знаходимо з граничних умов ($C_{O_2} = 0$), за яких електрична провідність сенсора є максимальною (σ_{max}):

$$\sigma_{max} = \sigma_0 + B \Rightarrow B = \sigma_{max} - \sigma_0$$

В результаті можна записати остаточний вираз для провідності (5.5):

$$\sigma_g = \sigma_0 + \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + A/C_{CH_4}} \quad (5.5)$$

та його лінеаризовану форму:

$$\sigma_g - \sigma_0 = \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + A/C_{CH_4}} \Rightarrow \frac{1}{\sigma_g - \sigma_0} = \frac{1}{\sigma_{max} - \sigma_0} + \frac{A}{\sigma_{max} - \sigma_0} \cdot \frac{1}{C_{CH_4}} \quad (5.6)$$

Константи k_a^{ef} та k_r^{ef} в рівнянні (5.3) включають в себе не лише константи швидкості відповідних хімічних реакцій, а й вплив поверхневого

потенціалу на процеси електронних переходів з зони провідності напівпровідника на хемосорбований кисень (процес утворення хемосорбованих іонних форм) та з хемосорбованого кисню в зону провідності напівпровідника (при окисненні метану). Як було показано в [73] перезарядка поверхневих станів, утворених киснем, не впливає на загальний вираз кінетичних рівнянь.

Для перевірки запропонованої моделі вивчено залежність провідності сенсорів на основі того ж матеріалу, для якого досліджувалась і кінетика окиснення метану в умовах роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів – 1,41 мас.% Pd/SnO₂. Модель перевіряли для трьох сенсорів певного складу (50-14, 50-15 та 50-16) при трьох різних робочих температурах (295, 350 та 405 °С). Для цього в ході експерименту на сенсори подавали газо-повітряну суміш, в якій концентрацію метану варіювали від 190 до 930 ppm.

Експериментальні дані та результати апроксимації залежностей провідності від концентрації метану відповідно до запропонованої моделі наведені на рис.5.4.

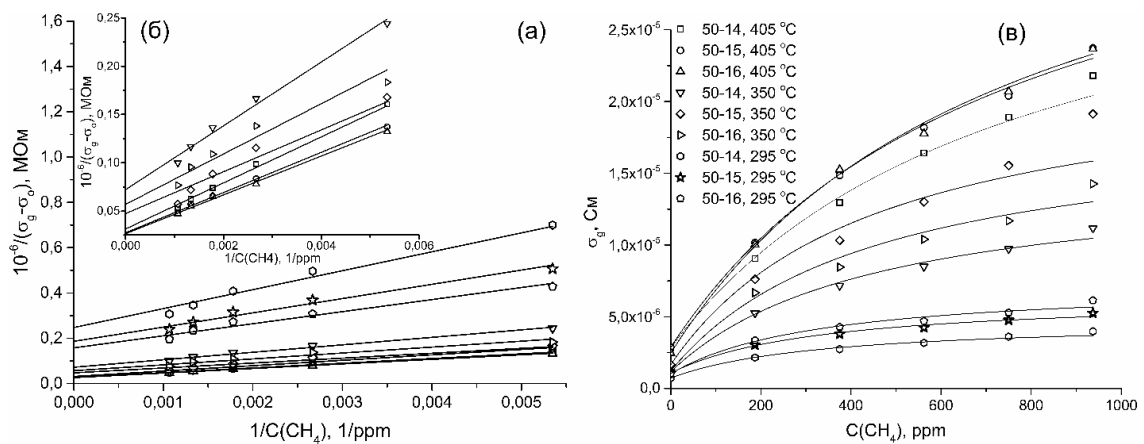


Рис.5.4. Апроксимація залежності провідності сенсорів від концентрації метану в лінеаризованій формі (а) та апроксимація нелінійної залежності провідності сенсорів від концентрації метану (номінальної статичної характеристики перетворення НСХП) (б) з урахуванням параметрів A та σ_{max} , знайдених за лінеаризованою формою рівняння (5.6) для трьох сенсорів одного складу (1,41 мас.% Pd/SnO₂) при різних температурах.

При обробці експериментальних даних було враховано, що при заданій температурі, внаслідок залежності параметра A в рівнянні (5.3) від констант швидкості стадій окиснення метану, його величина має бути однаковою для сенсорів однакового складу, в той час як величина σ_{max} є індивідуальною характеристикою кожного сенсора. Для знаходження параметрів A та σ_{max} експериментальні дані по провідності сенсорів приводили до лінеаризованої форми (рівняння 5.6) із застосуванням методу найменших квадратів (МНК) (рис.5.4, а).

Знайдені величини параметрів A , σ_{max} та провідності сенсора на повітрі (σ_0) наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Розраховані параметри A , σ_{max} та σ_0 для сенсорів на основі
1,41 мас.% Pd/SnO₂

T, °C	№ сенсора	50-14	50-15	50-16
405	$\sigma_{max} \times 10^6$, См	34,65	39,31	40,20
	$\sigma_0 \times 10^6$, См	2,83	2,88	2,46
	A	759		
	Δ , %	2,9	2,0	2,6
350	$\sigma_{max} \times 10^6$, См	15,02	22,80	18,79
	$\sigma_0 \times 10^6$, См	1,16	1,66	1,22
	A	458		
	Δ , %	3,5	8,6	5,0
295	$\sigma_{max} \times 10^6$, См	4,76	6,43	7,36
	$\sigma_0 \times 10^6$, См	0,73	1,07	1,03
	A	337		
	Δ , %	4,4	3,7	5,0

Як видно з рис.5.4, б, математична модель достатньо добре описує експериментальні дані при всіх досліджених температурах (середнє відхилення по трьом сенсорам при 295 °C складає 2,5 %, при 350 °C – 5,7 %, а при 295 °C – 4,4%). При цьому знайдена сталість величини A при даній

температурі для різних сенсорів одного складу підтверджує правильність зробленого в моделі припущення.

Перевірка адекватності даної моделі отриманим експериментальним даним проводилась і для платиновмісних сенсорів на основі нанорозмірного діоксиду олова, отриманого за золь-гель технологією з тетраклориду олова та етиленгліколю. Оскільки максимальний відгук до 930 ppm CH_4 сенсорів на основі даного матеріалу в залежності від вмісту платини в них припадає на різні температури сенсорів, то саме при цих температурах було досліджено такі сенсори: 0,26 мас.% Pt/ SnO_2 при 405 °C, 0,72 мас.% Pt/ SnO_2 при 350 °C та 1,76 мас.% Pt/ SnO_2 при 325 °C (рис.5.5).

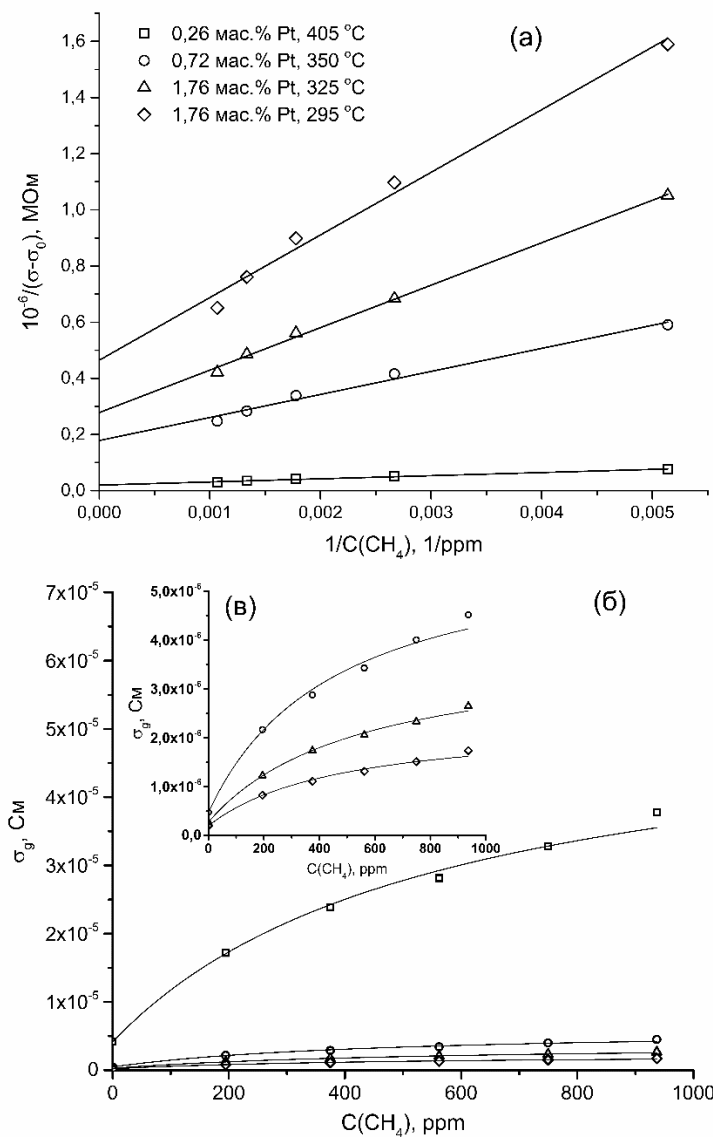


Рис.5.5. Апроксимація залежності провідності сенсорів від концентрації метану в лінеаризованій формі (а), та апроксимація нелінійної залежності провідності сенсорів від концентрації метану (НСХП) (б) з урахуванням параметрів A та σ_{max} , знайдених за лінеаризованою формою рівняння (5.6) для сенсорів, що містять 0,26 мас.% Pt при 405 °C, 0,72 мас.% Pt при 350 °C та 1,76 мас.% Pt при 325 °C та 295 °C.

Крім цього, в рамках даної моделі було досліджено сенсор на основі 1,76 мас.% Pt/ SnO₂ при 295 °С, оскільки він є найчутливішим до 930 ppm метану в дослідженій низькотемпературній області.

На рис. 5.5, а представлено результати апроксимації залежностей провідності сенсорів від концентрації метану в лінеаризованій формі рівняння 5.6 математичної моделі, за якою були знайдені параметри A та σ_{max} , наведені в табл. 5.3. За їх допомоги був отриманий математичний вираз НСХП (рис. 5.5, б, в) для кожного з сенсорів, який використовували для опису експериментальних даних. Як видно з рис. 5.5 (б) та табл. 5.3, математична модель досить добре описує експериментальні дані (середня похибка (Δ) не перевищує декількох відсотків.

Таблиця 5.3

Розраховані параметри A , σ_{max} та σ_0 для досліджених платиновмісних сенсорів Pt/SnO₂

Вміст Pt, мас.%	0,26% Pt/SnO ₂	0,72% Pt/SnO ₂	1,76% Pt/SnO ₂	
T, °C	405	350	325	295
$\sigma_{max} \times 10^6$, См	54,27	6,07	3,87	2,35
$\sigma_0 \times 10^6$, См	4,15	0,48	0,28	0,20
A	560	459	544	480
Δ , %	2,4	3,3	1,5	2,8

Експериментальні дані щодо НСХП сенсорів на основі діоксиду олова, отриманого окисненням оксалату олова розчином перекису водню та допованих 1,42 мас.% Pt та 1,50 мас.% Pd при 400 °С та при 360 °С, відповідно, показана на рис. 5.6, а. Знайдені параметри математичної моделі наведені в табл.5.4, на їх основі було розраховано залежності провідності сенсорів від концентрації метану у повітрі, які досить точно описують експериментальні дані практично у всій області досліджених концентрацій СН₄. Таким чином, запропонована математична модель описує всю сукупність досліджених експериментальних даних, отриманих як для

сенсорів створених на основі діоксиду олова, що мають різну морфологію поверхні, так і для сенсорів з різною хімічною природою добавки (паладій та платина), що опосередковано вказує на правильність зроблених в моделі припущень та на її загальний характер.

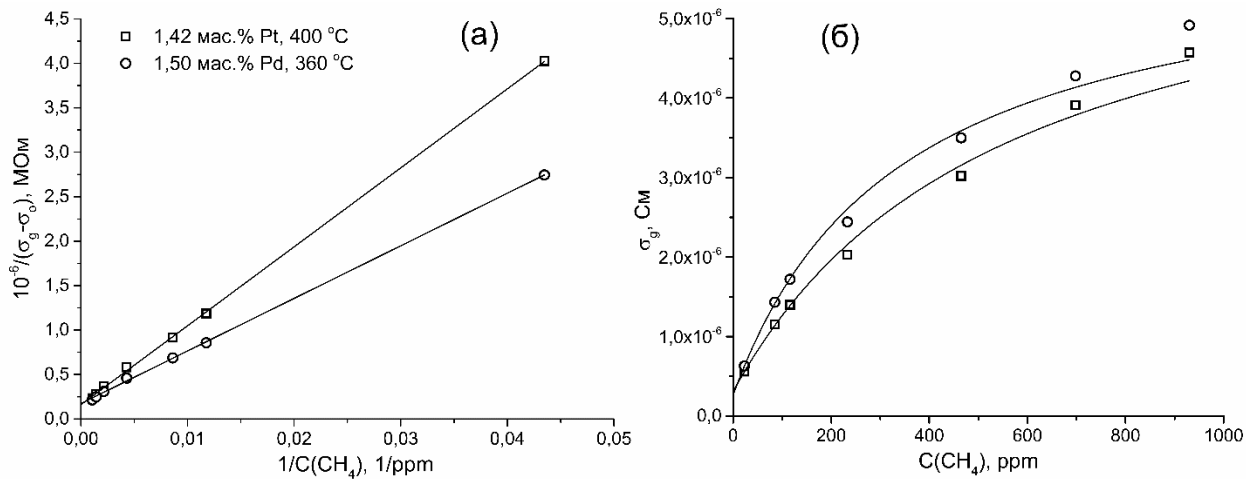


Рис.5.6. Апроксимація залежності провідності сенсорів від концентрації метану в лінеаризованій формі (а) та апроксимація нелінійної залежності провідності сенсорів від концентрації метану (НСХП) (б) з урахуванням параметрів A та σ_{max} , знайдених за лінеризованою формою рівняння (5.6) для сенсорів на основі SnO_2 , отриманого окисненням оксалату олова, що містять 1,42 мас.% Pt при 400 °С та 1,50 мас.% Pd при 360 °С.

Таблиця 5.4.

Розраховані параметри A , σ_{max} та σ_0 для досліджених платино- та паладійвмісних сен сорів на основі SnO_2 , отриманого окисненням оксалату олова

Вміст добавки у сенсорному матеріалі на основі нанорозмірного SnO_2	1,42 мас.% Pt	1,50 мас.% Pd
T, °C	400	360
$\sigma_{max} \times 10^6$, СМ	6,53	6,02
$\sigma_0 \times 10^6$, СМ	0,31	0,27
A	553	340
Δ , %	4,5	4,4

Аналізуючи параметри A та σ_{max} , представлені в табл. 5.2 – 5.4 можна відмітити, що параметр A в усіх випадках збільшується з підвищенням температури. В рамках моделі це означає, що з ростом температури сенсори починають повільніше “виходити” на своє насичення (максимальний рівень відгуку, який відповідає $\gamma (max) = \sigma_{max}/\sigma_0$, зі збільшенням параметру A досягається за більших концентрацій метану у повітрі). Найбільші значення максимального відгуку мають сенсори на основі діоксиду олова, отриманого окисненням оксалату олова (табл.5.5).

Таблиця 5.5

Розраховані значення $\gamma (max) = \sigma_{max}/\sigma_0$ для оптимальних платино- та паладійвмісних сенсорів за температур їх найбільшої чутливості до метану

Вихідний SnO ₂	Середній розмір частинок 10 – 11 нм		Середній розмір частинок 5 – 6 нм	
	Вміст добавки та температура максимальної чутливості	1,76% Pt/SnO ₂ 325 °C	1,41% Pd/SnO ₂ 350 °C	1,42% Pt/SnO ₂ 400 °C
$\gamma (max)$	13,8	15,4	21,1	22,3
A	544	458	553	340

Величина максимального відгуку $\gamma (max)$ відповідає за вимірювальний діапазон концентрацій метану при сталому значенні A (оскільки при сталому A більший максимальний відгук досягається за більших вмістів метану у повітрі), а оскільки параметри A для всіх досліджених сенсорів є величиною одного порядку, то можна зробити висновок, що запропонований метод синтезу діоксиду олова з оксалату дозволяє створити не лише високочутливі сенсори до мікроконцентрацій метану, відгуки яких до CH₄ перевищують відгуки сенсорів, створених раніше [199, 200], а й сенсори з широким діапазоном вимірювальних

концентрацій метану, який перевищує аналогічний для сенсорів на основі діоксиду олова, отриманого з тетраклориду олова та етиленгліколю.

5.2. Формування динамічних характеристик сенсорів в рамках математичної моделі їх дії

Крім чутливості, яка залежить від стаціонарного стану поверхні сенсора в повітряній та метано-повітряній атмосфері, важливими є його динамічні характеристики, які визначаються часом досягнення цього стаціонарного стану при заміні оточуючого середовища сенсора з повітря на метано-повітряне (швидкодія) та навпаки (релаксація). Зміст динамічних характеристик розкривається на рис.5.7 на прикладі сенсора з оптимальним складом газочутливого шару на основі діоксиду олова. Швидкодією сенсора є час досягнення величини 90% значення його стаціонарного сигналу в метано-повітряній суміші ($\tau_{0,9}$). Релаксація сенсора (час релаксації τ_p) – час досягнення 10% значення величини його стаціонарного сигналу в метано-повітряній суміші при заміні її на повітря.

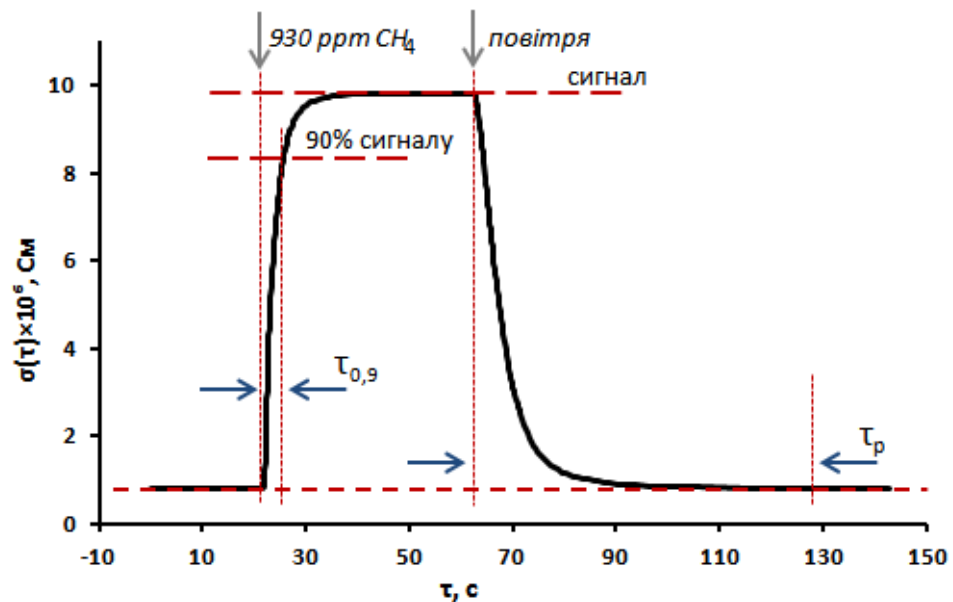


Рис.5.7. Швидкодія та релаксація сенсора на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ за температури 350 °С.

Розглянемо процес встановлення рівноваги при заміні оточуючої атмосфери сенсора з повітряної на метано-повітряну (тобто швидкодію

сенсора) в рамках запропонованої моделі [203]. При цьому для зміни ступеня заповнення поверхні сенсора (θ) в часі можна записати:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta) - k_r^{ef'} \cdot C_R \cdot \theta = k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \neq 0$$

$$\text{де } k_a^{ef'} = 2 \cdot k_a^{ef}, \text{ а } k_r^{ef'} = (m + 1) \cdot k_r^{ef}$$

$$-\frac{d(-\theta)}{d\tau} = k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)$$

$$-\frac{d[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)]}{(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot d\tau} = k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)$$

$$\frac{d[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)]}{[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)]} = -(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot d\tau$$

При інтегруванні одержаного рівняння припускаємо, що в початковий момент часу ($\tau = 0$), коли сенсор знаходиться в атмосфері повітря і на його поверхні адсорбується максимальна кількість кисню, нижня межа інтегрування дорівнює одиниці. В певний момент часу (τ), коли повітря замінюється на метано-повітряну суміш, ступінь заповнення поверхні дорівнює θ , що відповідає верхній межі інтегрування. При інтегруванні одержуємо:

$$\int_1^{\theta} \frac{d[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)]}{[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)]} = -(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \int_0^{\tau} d\tau$$

$$\ln[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)] \Big|_1^{\theta} = -(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau$$

$$\ln[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)] - \ln[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}] = -(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau$$

$$\ln \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}} = -(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau$$

$$\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R)}{k_r^{ef'} \cdot C_R} = \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]$$

$$k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) = -k_r^{ef'} \cdot p_R \cdot \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]$$

$$\theta \cdot (k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) = k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R \cdot \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]$$

$$\theta = \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} + \left(1 - \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R}\right) \cdot \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]$$

Якщо перейти до провідності сенсора, то можна отримати наступне рівняння:

$$\frac{d\theta}{dC_{O_2}} = -B \cdot \frac{d\sigma}{dC_{O_2}} \Rightarrow d\theta = -B \cdot d\sigma, \quad (5.7)$$

інтегрування якого дає:

$$\int_1^\theta d\theta = -B \cdot \int_{\sigma_0}^{\sigma(\tau)} d\sigma \Rightarrow \theta - 1 = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0) \quad (5.8)$$

Врахування виразу, який пов'язує ступінь заповнення поверхні з часом, дозволяє отримати рівняння:

$$\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} + \left(1 - \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R}\right) \cdot \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau] - 1 = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0)$$

$$\left(\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} - 1\right) - \left(\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} - 1\right) \cdot \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau] = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0)$$

$$\left(\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} - 1\right) \cdot (1 - \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]) = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0)$$

$$\frac{k_r \cdot C_R}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R} \cdot (1 - \exp[-(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R) \cdot \tau]) = B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0)$$

$$\frac{1}{1 + \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_r^{ef'} \cdot C_R}} \cdot \left(1 - \exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]\right) =$$

$$= B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_0)$$

Константу інтегрування B можна знайти з граничних умов коли $p_R \rightarrow \infty$.

Тоді:

$$1 = B \cdot (\sigma_{max} - \sigma_0) \Rightarrow B = 1/(\sigma_{max} - \sigma_0) \quad (5.9)$$

Остаточний вираз для зміни провідності сенсора з часом при виході сигналу сенсора на стаціонарне значення є наступним:

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 + \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_r^{ef'} \cdot C_R}} \cdot$$

$$\cdot \left(1 - \exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]\right) \quad (5.10)$$

З урахуванням того, що для стаціонарного стану ($\tau \rightarrow \infty$) маємо наступне рівняння для провідності сенсора:

$$\sigma_g = \sigma_0 + \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_r^{ef'} \cdot C_R}} = \left| A = \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}}{k_r^{ef'}} \right| =$$

$$= \sigma_0 + \frac{\sigma_{max} - \sigma_0}{1 + A/C_R} \quad (5.11)$$

Таким чином, в рамках запропонованої моделі, вираз (5.10) дає вірний вираз для стаціонарного значення провідності сенсора в присутності досліджуваного газу. Виходячи з них рівняння (5.10) може бути переписано:

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 + (\sigma_g - \sigma_0) \cdot \left(1 - \exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]\right)$$

$$\frac{\sigma(\tau) - \sigma_0}{\sigma_g - \sigma_0} = 1 - \exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]$$

$$\frac{\sigma(\tau) - \sigma_0}{\sigma_g - \sigma_0} - 1 = -\exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]$$

$$\frac{\sigma(\tau) - \sigma_g}{\sigma_g - \sigma_0} = -\exp\left[-\left(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} + k_r^{ef'} \cdot C_R\right) \cdot \tau\right]$$

$$\frac{\sigma_g - \sigma(\tau)}{\sigma_g - \sigma_0} = \exp[-(k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} + k_r^{eff'} \cdot C_R) \cdot \tau]$$

$$\ln \frac{\sigma_g - \sigma(\tau)}{\sigma_g - \sigma_0} = -(k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} + k_r^{eff'} \cdot C_R) \cdot \tau \quad (5.12)$$

Введемо позначення $F(\sigma)$:

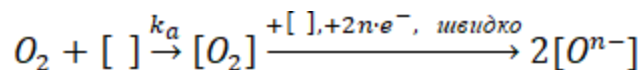
$$F(\sigma) = \frac{\sigma_g - \sigma(\tau)}{\sigma_g - \sigma_0}$$

Тоді рівняння (5.12) переписеться так:

$$\ln(F(\sigma)) = -(k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} + k_r^{eff'} \cdot C_R) \cdot \tau \quad (5.13)$$

Рівняння (5.13) - це лінеаризована форма рівняння (5.10), з його допомогою можна визначити швидкості процесів, які беруть участь у формуванні сигналу сенсора в присутності досліджуваного газу в рамках запропонованої моделі. Проте розділити внески кожного з процесів (хемосорбцію кисню та окиснення газу R на поверхні газочутливого шару) в швидкодію сенсора на даному етапі розробки моделі неможливо. Щоб провести таке розділення необхідно дослідити кінетику релаксації сенсора.

У процесі релаксації сенсора в рамках запропонованої моделі приймає участь лише один процес, а саме:



Це дозволяє записати вираз для ступеня заповнення поверхні наступним чином:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta) = k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot k_a^{eff'} \cdot C_{O_2}$$

$$-\frac{d(-k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta)}{k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} \cdot d\tau} = k_a^{eff'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot k_a^{eff'} \cdot C_{O_2}$$

Нехай час початку подачі чистого повітря відповідає часу τ_0 . Важливо зазначити, що в момент часу τ_0 сенсор знаходиться в стаціонарному стані (йому відповідає ступінь заповнення поверхні $\theta(g)$):

$$\int_{\theta(g)}^{\theta} \frac{d(k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta)}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta} = -k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau$$

$$\ln[k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - \theta \cdot k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}] \Big\{ \theta(g) = -k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)$$

$$\ln \frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta(g)} = -k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)$$

$$\frac{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta}{k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} - k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot \theta(g)} = \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]$$

$$\frac{1 - \theta}{1 - \theta(g)} = \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]$$

$$1 - \theta = [1 - \theta(g)] \cdot \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]$$

$$\theta = 1 - [1 - \theta(g)] \cdot \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)] \quad (5.14)$$

Розглянемо провідність сенсора:

$$\int_{\theta(g)}^{\theta} d\theta_A = -B \cdot \int_{\sigma_g}^{\sigma(\tau)} d\sigma \Rightarrow \theta - \theta(g) = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_g)$$

Підставимо у це рівняння вираз для ступеня заповнення поверхні хемосорбованим киснем (рівняння 5.14) і отримаємо наступне:

$$1 - [1 - \theta(g)] \cdot \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)] - \theta(g) = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_g)$$

$$[1 - \theta(g)] \cdot \{1 - \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]\} = -B \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_g)$$

Константу інтегрування B можна знайти з граничних умов ($p_{O_2} \rightarrow \infty$):

$$1 - \theta(g) = -B \cdot (\sigma_0 - \sigma_g) \quad \Rightarrow \quad -B = \frac{1 - \theta(g)}{\sigma_0 - \sigma_g}$$

Знаючи константу інтегрування B можемо записати остаточний вираз для провідності:

$$[1 - \theta(g)] \cdot \{1 - \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]\} = \frac{1 - \theta(g)}{\sigma_0 - \sigma_g} \cdot (\sigma(\tau) - \sigma_g)$$

$$1 - \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)] = \frac{\sigma(\tau) - \sigma_g}{\sigma_0 - \sigma_g}$$

Отриманий вираз можна легко лінеаризувати:

$$\exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)] = \frac{\sigma(\tau) - \sigma_0}{\sigma_g - \sigma_0}$$

$$\ln \frac{\sigma(\tau) - \sigma_0}{\sigma_g - \sigma_0} = -k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0) \quad (5.15)$$

Не лінеаризована форма даної залежності може бути представлена у більш зручному вигляді:

$$\sigma(\tau) = \sigma_g - (\sigma_g - \sigma_0) \cdot (1 - \exp[-k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0)]) \quad (5.16)$$

Описуючи експериментальні данні редаксії сенсора рівнянням (5.15) можна знайти швидкість адсорбції кисню $k_a^{ef'} \cdot C_{O_2}$ та виділити з рівняння (5.13) швидкість реакції кисню з компонентом R на поверхні сенсора ($k_r^{ef'}$) в припущенні, що компонент R безосередньо з сенсором не взаємодіє чи даною взаємодією можна знехтувати.

Введемо позначення $f(\sigma)$:

$$f(\sigma) = \frac{\sigma(\tau) - \sigma_0}{\sigma_g - \sigma_0}$$

Тоді рівняння (5.14) переписеться так:

$$\ln(f(\sigma)) = -k_a^{ef'} \cdot C_{O_2} \cdot (\tau - \tau_0) \quad (5.17)$$

Описання запропонованою моделлю експериментальних даних по швидкодії сенсора оптимального складу (1,41 мас.% Pd/SnO₂) при різних температурах газочутливого шару представлені на рис.5.8, а. На рис.5.8, б представлені аналогічні дані для релаксації цього ж сенсора. Як видно, на кожній із залежностей за температури нижче 350 °С можна виділити 2 лінійні ділянки: 1-ша, що знаходиться в області малих значень часу, відповідає за взаємодію газу з поверхнею сенсора, а 2-га, в області великих значень часу – за взаємодію компонентів газової суміші з об'ємом пористого газочутливого шару [204 – 206].

В табл.5.6 представлені ефективні кінетичні параметри розраховані для першої та другої стадій запропонованої моделі дії сенсора для сенсора на

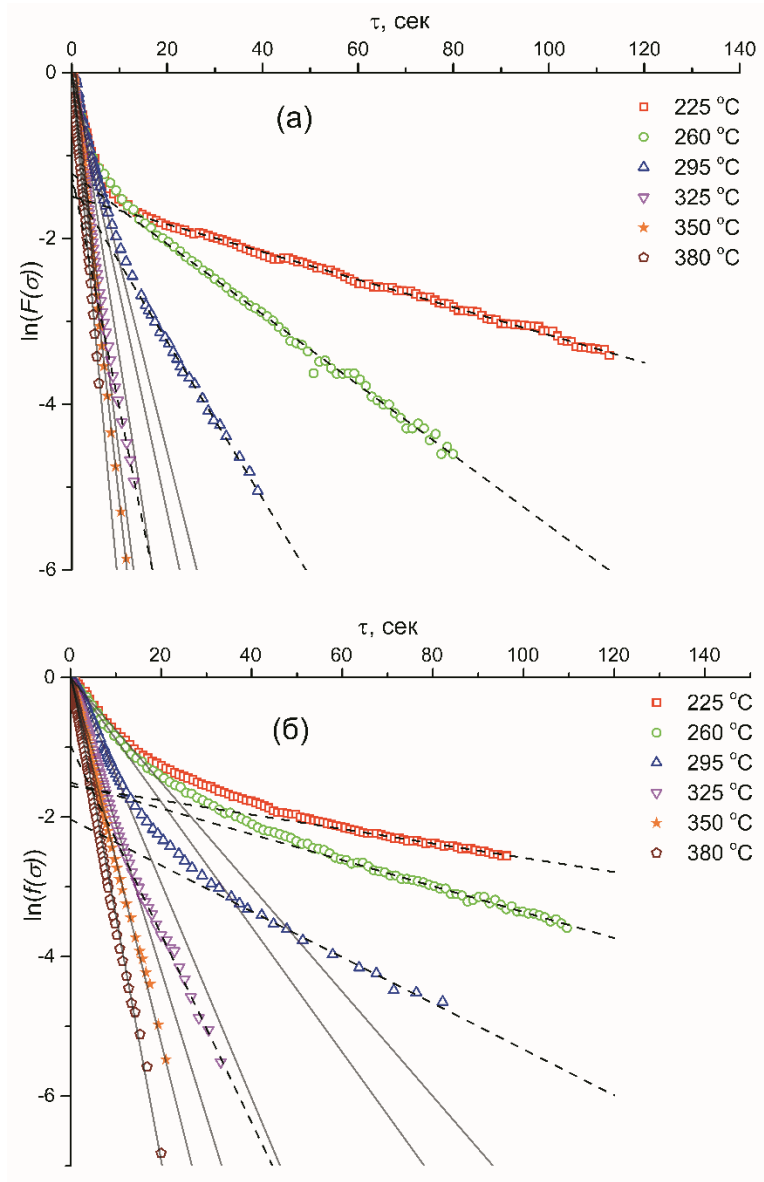


Рис.5.8. Швидкодія (а) та релаксація (б) сенсора на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ у лінеаризованій формі (відповідно до рівняння (5.13) та (5.17)). Показані експериментальні дані (точки) та прямі, які апроксимують 1-шу (суцільна лінія) та 2-гу (пунктирна лінія) ділянки.

основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ при різних робочих температурах. Розраховані значення кінетичних параметрів $k_a^{efl} \cdot C_{O_2}$ та k_r^{efl} відповідають ефективній константі взаємодії матеріалу газочутливого шару з киснем (хемосорбція) та ефективній константі окиснення метану хемосорбованим киснем для двох лінійних ділянок на залежностях, представлених на рис.5.8. Як можна помітити, зі зростанням температури, обидва кінетичні параметри ($k_a^{efl} \cdot C_{O_2}$ та k_r^{efl}) чисельно зростають. Це є цілком природним, адже із зростанням

температури збільшується кількість молекул, які долають енергію активації як реакції окиснення CH_4 , так і взаємодії напівпровідникового шару з киснем.

Таблиця 5.6

Розраховані ефективні кінетичні параметри $k_a^{ef'}$ та $k_r^{ef'}$ для сенсора на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ при різних температурах

Лінійна ділянка	T, °C	225 °C	260 °C	295 °C	325 °C	350 °C	380 °C
1-ша	$k_r^{ef'}$	0,154	0,175	0,215	0,254	—	—
	$k_a^{ef'}$	0,0751	0,090	0,155	0,210	—	—
2-га	$k_r^{ef'}$	0,0064	0,024	0,057	0,147	0,257	0,305
	$k_a^{ef'}$	0,0103	0,0186	0,038	0,135	0,261	0,331

Результати опису запропонованою моделлю експериментальних даних по швидкодії та релаксації сенсора на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ при високих температурах роботи сенсорів (325, 350 та 380 °C) з відповідними коефіцієнтами кореляцій представлені на рис.5.9. Як видно, модель з хорошою точністю описує динамічні характеристики сенсора.

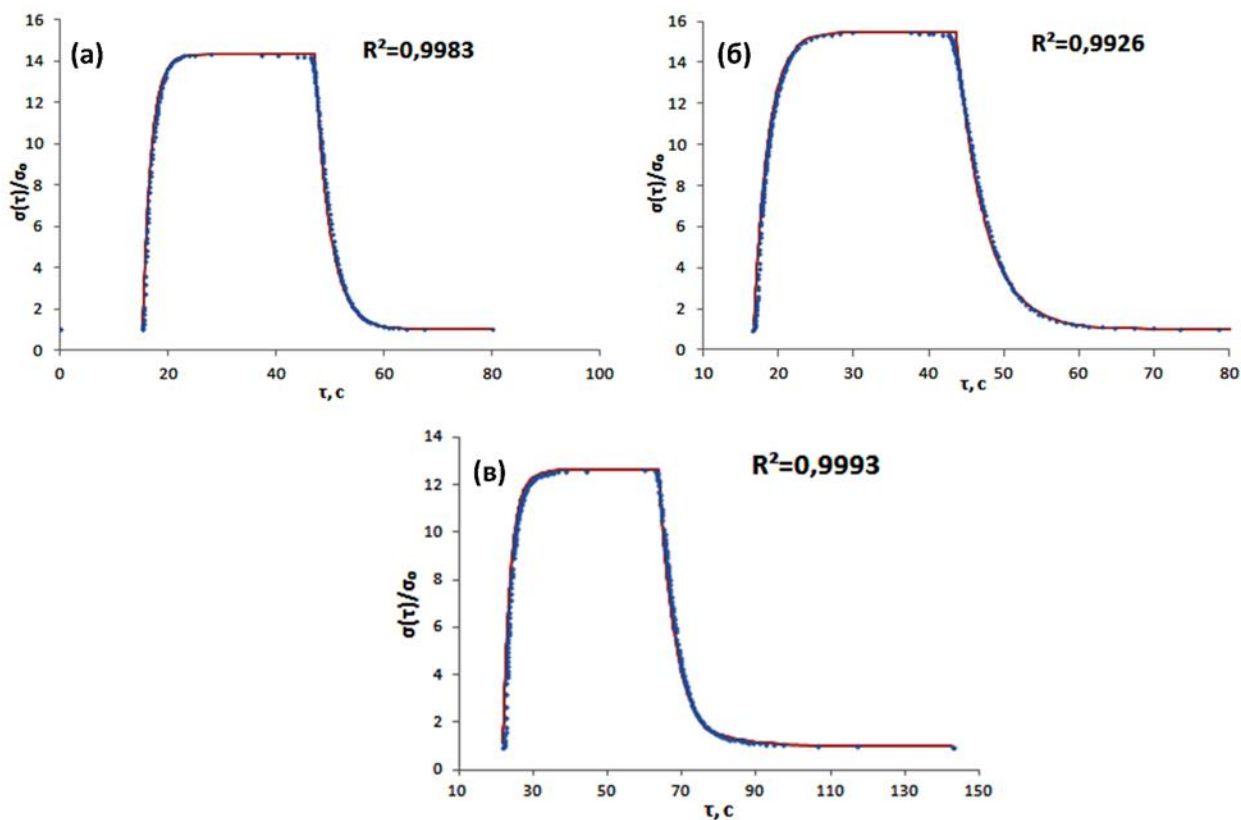


Рис.5.9. Описання експериментальних даних (точки) по швидкодії та релаксації сенсора на основі 1,41 мас.% Pd/SnO₂ запропонованою моделлю (лінія) при різних температурах: а - 325 °С, б - 350 °С, в - 380 °С.

Таким чином, запропонована у роботі математична модель дії сенсора, що базується на процесі гетерогенно-каталітичного окиснення метану киснем, що хемосорбований на поверхні газочутливого шару сенсора, досить точно описує процеси формування провідності сенсора на повітрі, залежності сигналу сенсора від концентрації метану, швидкодії і релаксації сенсора. Запропонована модель поглиблює розуміння процесів, що перебігають на поверхні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, що необхідно для створення високочутливих сенсорів, як метану, так і інших газів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
2. Rafal Wawrzyniak. Chromatographic, Spectrophotometric and Electrochemical Methods in Determination of Biogas Component /Rafal Wawrzyniak, Wieslaw Wasiak// Ecological Chemistry and Engineering S. – 2011. – V.18, № 4. – P. 537 – 544.
3. Mine Safety Appliances Company (MSA). Gas detection handbook. 5th ed. USA: MSA; 2007.
4. Clifford K. Ho, Michael T. Itamura, Michael Kelley, Robert C. Hughes. Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants. Sandia Report, 2001. 28 p.
5. Zhe Wang. Methane Recognition and Quantification by Differential Capacitance at the Hydrophobic Ionic Liquid-Electrified Metal Electrode Interface / Zhe Wang, Xiaoyi Mu, Min Guo et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – V.160. № 6. – P. B83 – B89.
6. Zhe Wang. Methane–oxygen electrochemical coupling in anionic liquid: a robust sensor for simultaneous quantification / Zhe Wang, Min Guo, Gary A. Baker et al. // Analyst. – 2014. – № 139. – P. 5140 – 5147.
7. M. Kastek. Multispectral gas detection method / M. Kastek, T. Sosnowski, T. Orzanowski, K. Koczyński, M. Kwaśny// WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2009. – V. 123. – P. 227 – 236.
8. Functional Nanomaterials. Edited by Kurt E., Rosenberg G., Rosenberg E. – American Scientific Publisher. – 2006. – 515 p.
9. Вашпанов Ю. О., Сминтина В. А. Адсорбційна чутливість напівпровідників: Монографія. – Одеса: Астропринт. – 2005. – 216 с.

10. C. Wang. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao // *Sensors*. – 2010. – V.10. – P.2088 – 2106.
11. D.Kohl. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices / D. Kohl // *Sensors and Actuators*. – 1989. – V.18, №1. – P.71 – 113.
12. Офіційний сайт дистриб'ютора фірми «Figaro» на території Російської Федерації. URL: <http://www.platan.ru/brands/figaro.shtml>
13. Maksimovich N. P. Device with semiconductor gas sensor for alcohol vapor detection in an exhaled air sample / N. P. Maksimovich, L. E. Yeremina // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1993. – V. 13–14. – P. 256 – 258.
14. Maksimovich N. P. Adsorption semiconductor detector for malfunction diagnosis of high voltage transformers / N. P. Maksymovych, O. P. Ripko, O. I. Maksymovych [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – V. 93. – P. 321 – 326.
15. Maksimovich N. P. Adsorption semiconductor sensor for diabetic ketoacidosis diagnosis / N. P. Maksymovych, V. M. Vorotyntsev, N. V. Nikitina [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – V. 35–36. – P. 419 – 421.
16. M. Schweizer-Berberich. The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO / M. Schweizer-Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – № 31. – P. 71 – 75.
17. Massok P. Comparison between two Figaro sensors (TGS 813 and TGS 842) for the detection of methane, in terms of selectivity and long-term stability / P. Massok, M. Loesch, D. Bertrand // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – № 24 – 25. – P. 525 – 528.
18. Prudenziati M. Present and future of thick film sensors / M. Prudenziati // *Sensors and Actuators*. – 1994. – № 1. – P. 457 – 462.
19. G. Sakai. Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles - dependence of CO and H₂ response on

film thickness / G. Sakai, N. S. Baik, N. Miura [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – № 77 (1–2). – P. 116 – 121.

20. Shimizu Y. Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors / Y. Shimizu, M. Egashira // *Materials Research Society Bulletin*. – 1999. – № 24(6). – P. 18 – 24.

21. Francis Menil. Screen-printed thick-films: From materials to functional devices / Francis Menil, Helene Debeda, Claude Lucat // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V.25. – P.2105 – 2113.

22. Evgeny E. Karpov. Energy efficient planar catalytic sensor for methane measurement / Evgeny E. Karpov, Evgeny F. Karpov, Alexey Suchkov, Sergey Mironov, Alexander Baranov, Vladimir Sleptsov, Lucia Calliari // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – V.194. – P.176 – 180.

23. Vorotyntsev, N. Maksimovich, L. Yeremina, O. Kaskevich, N. Nikitina/ Adsorption semiconductor gas sensors and heterogeneous catalytic reaction mechanisms// *Sensors and Actuators B: Chemical*.–1996.–V.35–36.–P.333 – 337.

24. Ludmila P. Oleksenko, Nelly P. Maksymovych, Evgeniy V. Sokovykh et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – 196. – P. 298 – 305.

25. S. Basu. Room-temperature hydrogen sensors based on ZnO / S. Basu, A. Dutta // *Materials Chemistry and Physics*. – 1997. – № 47. – P. 93–96.

26. Mulla I. S. Humidity sensing behaviour of surface modified zirconia / I. S. Mulla, S. D. Pradhan, K. Vijayamohanan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – № 57. – P. 217–221.

27. Guidi V. Effect of dopants on grain coalescence and oxygen mobility in nanostructured Titania Anatase and Rutile / V. Guidi, M. C. Carotta, M. Ferroni // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – № 107. – P. 120 – 124.

28. Tomchenko A. A. WO₃ thick film gas sensors / A. A. Tomchenko, V. V. Khatko, I. L. Emilianov // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – № 46. – P. 8–14.

29. Gerblinger J. High temperature oxygen sensor based on sputtered cerium oxide/ Gerblinger J., Lohwasser W, Lampe U., Meixner H. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – V. 26, № 1–3. –P. 93 – 96.

30. Wuyuan Xie. High performance humidity sensors based on CeO₂ nanoparticles / Wuyuan Xie, Bin Liu, Songhua Xiao, Han Li, Yanrong Wang, Daoping Cai, Dandan Wang, Lingling Wang, Yuan Liu, Qihong Li, Taihong Wang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 215. – P. 125 – 132.

31. Priyanka Dwivedi. Scalable fabrication of prototype sensor for selective and sub-ppm level ethanol sensing based on TiO₂ nanotubes decorated porous silicon /Priyanka Dwivedi, Neha Chauhan, P. Vivekanandan, Samaresh Das D. Sakthi Kumar, Saakshi Dhanekar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 249. – P. 602 – 610.

32. Maolin Zhang. Growth mechanism of Pt modified TiO₂ thick film / Maolin Zhang, Zhanheng Yuan, Tao Ning, Jianping Song, Cheng Zheng // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 176. – P. 723 – 728.

33. L.E. Depero. Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO₂ -WO₃ as a novel material with high sensitivity towards NO₂ / L.E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G.Marca, G.Martinelli, P.Nelli, L.Sangaletti, G.Sberveglieri // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – V. 36. – P. 381 – 383.

34. Si-Meng Li. Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation / Si-Meng Li, Le-Xi Zhanga, Meng-Ya Zhu, Guo-Jin Ji, Li-Xin Zhao, Jing Yin, Li-Jian Biea // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 249. – P. 611 – 623.

35. Meng Zhao. Resistive hydrogen sensing response of Pd-decorated ZnO “nanosponge” film / Meng Zhao, Man Hon Wong, Hau Chung Man Chung Wo Ong // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 249. – P. 624 – 631.

36. Qiuyue Yang. Enhanced sensing response towards NO₂ based on ordered mesoporous Zr-doped In₂O₃ with low operating temperature /Qiuyue Yang, Yinglin Wang, Jie Liu, Jiangyang Liu, Yuan Gao, Peng Sun, Zheng Jie,

Tong Zhang, Yue Wang, Geyu Lu // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 241. – P. 806 – 813.

37. Zhen Zhu. Promotion effect of silver on Indium(III) oxide for detecting trace amounts of ozone / Zhen Zhu, Jia-Lun Chang, Chun-Han Wu, Tung-Lin Chou, Ren-Jang Wu // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 232. – P. 442 – 447.

38. Yanying Cao. Tungsten oxide clusters decorated ultrathin In₂O₃ nanosheets for selective detecting formaldehyde / Yanying Cao, Yi He, Xiaoxin Zou, Guo-Dong Li // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 252. – P. 232 – 238.

39. Bing Wang. Low-temperature and highly sensitive C₂H₂ sensor based on Au decorated ZnO/In₂O₃ belt-tooth shape nano-heterostructures/ Bing Wang, Huan Tong Jin, Zhao Qiang Zheng, Yong Heng Zhou, Cheng Gao // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 344 – 356.

40. Ingun Lee. The stability, sensitivity and response transients of ZnO, SnO₂ and WO₃ sensors under acetone, toluene and H₂S environments / Ingun Lee, Seon-Jin Choi, Kwang-Min Park, Sun Sook Lee, Sungho Choi, Il-Doo Kim, C.O. Park // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – V. 197. – P. 300 – 307.

41. Feng Li. Xylene gas sensor based on Au-loaded WO₃·H₂O nanocubes with enhanced sensing performance / Feng Li, Sijia Guo, Jingli Shen, Liang Shen, Dongming Sun, Bin Wang, Yu Chen, Shengping Ruan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 238. – P. 364 – 373.

42. Apiwat Dankeaw. In-situ one-step method for fabricating three-dimensional grass-like carbon-doped ZrO₂ films for room temperature alcohol and acetone sensors / Apiwat Dankeaw, Gamonpetch Pongchan, Manop Panapoy, Bussarin Ksapabutr // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 242. – P. 202 – 214.

43. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science*. – 2005. – № 79 (2–4). – P. 47 – 154.

44. G. De. Sol-gel derived pure and palladium activated tin oxide films for gas-sensing applications / G. De, A. Licciulli, C. Massaro [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – № 55(2–3). – P. 134 – 139.
45. J. C. Kim. Tin oxide-based methane gas sensor promoted by alumina-supported Pd catalyst / J. C. Kim, H. K. Jun, J-S. Huh [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – № 45. – P. 271 – 277.
46. Олексенко Л.П. Чувствительность к водороду сенсоров на основе наноматериала $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$, полученного золь-гель методом / Олексенко Л.П., Максимович Н.П., Матушко И.П. и др. // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т.87, №2. – С.270 – 275.
47. Бувайло А. И. Влияние размера частиц SnO_2 на чувствительность к водороду адсорбционно-полупроводниковых сенсоров с активным покрытием $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SnO}_2$ / А. И. Бувайло, Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович [и др.] // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2010. – № 46 (3). – С.148 – 152.
48. Олексенко Л. П. Наноразмерные полупроводниковые материалы $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SnO}_2$ для сенсоров на монооксид углерода // Олексенко Л. П., Максимович Н. П., Л. В. Шувар, Матушко И. П. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2013. – Т.49, №5. – С.295 – 299.
49. Олексенко Л. П. Влияние добавок палладия на функциональные характеристики полупроводниковых сенсоров водорода на основе наноразмерного SnO_2 / Олексенко Л. П., Максимович Н. П., Соковых Е. В., Матушко И. П. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2014. – Т.50, №2. – С.113 – 118.
50. A. V. Marikutsa. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation / A. V. Marikutsa, M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, and A. M. Samoylov // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51, №13. – P. 1329 – 1347.
51. Oleksenko L. P. Stability of semiconductor sensors based on nanosized SnO_2 and Pd/ SnO_2 / Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Sokovykh E.

V., Matushko I. P. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2014. – V. 88, №5. – P. 831 – 835.

52. Korotcenkov G. *Handbook of Gas Sensor Materials. Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. Volume 1: Conventional Approaches.* – Springer: New York. – 2013. – 442 p.

53. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. К.: Наукова думка, 1978. 375 с.

54. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 328 с.

55. D. Ciuparu. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts // D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, A. Datye // *Catalysis Reviews.* – 2002. – V.44. – P.593 – 649.

56. Patrick Briot. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina. Effect of aging under reactants / Patrick Briot and Michel Primet // *Applied Catalysis.* – 1991. – V.68. – P.301 – 314.

57. Xuefei Weng. Effect of surface oxygen on the activation of methane on palladium and platinum surfaces / Xuefei Weng, Hongjia Ren, Mingshu Chen, Huilin Wan // *ACS Catalysis.* – 2014. – V.4. – P. 2598 – 2604.

58. Jianhui Jin. Catalytic Combustion of Methane over Pt–Ce Oxides under Scarce Oxygen Condition / Jianhui Jin, Chuang Li, Chi-Wing Tsang, Bin Xu, Changhai Liang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – V.55. – P.2293 – 2301.

59. Elin Becker. Methane oxidation over alumina supported platinum investigated by time-resolved in situ XANES spectroscopy / Elin Becker, Per-Anders Carlsson, Henrik Grönbeck, Magnus Skoglundh // *Journal of Catalysis.* – 2007. – V.252. – P.11 – 17.

60. Patrick Gélin. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review / Patrick Gélin, Michel Primet // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2002. – V.39. – P.1 – 37.

61. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al₂O₃ catalysts / Lilian M.T. Simplicio, Soraia T. Brandao, Daniela

Domingos, Francois Bozon-Verduraz, Emerson A. Sales // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V.360. – P.2 – 7.

62. The effect of palladium incorporation on methane sensitivity of antimony doped tin dioxide / K. Chatterjee, S. Chatterjee, A. Banerjee, M. Raut, N.C. Pal, A. Sen, H.S. Maiti // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V.81. – P.33 – 38.

63. V.Ambrasevicien. Gas-sensing properties of chemically deposited SnO_x films doped with Pt and Sb / V. Ambrasevicien, A.Galdikas, S.Grebinskij, A.Mironas, H.Tvardauskas // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1993. – V.17, №1. – P.27 – 33.

64. Kamalpreet Khun Khun. Nanostructured Sb doped SnO₂ thick films for room temperature NH₃ sensing / Kamalpreet Khun Khun, Aman Mahajan, R.K. Bedi // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – V.492, №1-3. – P.119 – 122.

65. C. Xu. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe // *Journal of Materials Science*. – 1992. – V. 27. – P. 963 – 971.

66. Dae-Jin Yang. Ultrasensitive and highly selective gas sensors based on electrospun SnO₂ nanofibers modified by Pd loading / Dae-Jin Yang, Itai Kamiyachick, Doo Young Youn, Avner Rothschild, Il-Doo Kim // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – V.20. – P.4258 – 4264.

67. Edson R. Leite. Development of metal oxide nanoparticles with high stability against growth using a metastable solid solution / Edson R. Leite, Adeilton P. Maciel, Ingrid T. Weber, Paulo N. Lisboa-Filho, Elson Longo, C.O. Paiva-Santos, A.V.C. Andrade, C.A. Pakoscimas, Y. Maniette, Wido H. Schreiner // *Advanced Materials*. – 2002. – V.14, №12. – P.905 – 908.

68. A.P. Maciel. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles / A.P. Maciel, P.N. Lisboa-Filho, E.R. Leite, C.O. Paiva-Santos, W.H. Schreiner, Y. Maniette, E. Longo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – V.23. – P.707 – 713.

69. Noboru Yamazoe. New perspectives of gas sensor technology / Noboru Yamazoe, Kengo Shimano // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 138. – P. 100 – 107.
70. Korotcenkov G. Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO₂-and In₂O₃-based conductometric thin film gas sensor / Korotcenkov G., Han S., Cho B. [et al.] // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2009. – V. 34. – №. 1–2. – P. 1 – 17.
71. Ansari S.G. Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles / Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., Karekar R.N., Aiyer R.C., Kulkarni S.K. // *Thin Solid Films*. – 1997. – V.295. – P.271 – 276.
72. Julia Rebholz. Conduction mechanism in undoped and antimony doped SnO₂ based FSP gas sensors / Julia Rebholz, Peter Bonanati, Carsten Jaeschke, Michael Hübner, Lutz Mädler, Udo Weimar, Nicolae Barsan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 188. – P. 631 – 636.
73. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
74. M. Hübner. Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors / M. Hübner, N. Bârsan, U. Weimar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 171 – 172. – P. 172 – 180.
75. R. Burch. C-H Bond Activation in Hydrocarbon Oxidation on Solid Catalysts /R. Burch, M.J. Hayes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – V.100. – P.13 – 33.
76. R. Burch. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts / R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes // *Catalysis Today*. - 1999. – V.47. – P. 229 – 234.
77. Aritomo Yamaguchi. Catalytic activation and reforming of methane on supported palladium clusters / Aritomo Yamaguchi, Enrique Iglesia // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V.274. – P.52 – 63.

78. V.R. Choudhary. Acidity/Basicity of Rare-Earth Oxides and Their Catalytic Activity in Oxidative Coupling of Methane to C₂-Hydrocarbons / V.R. Choudhary, V.H. Rane // *J. Catal.* – 1991. – V.130. – P.411 – 422.
79. E. Finocchio / The Activation of Hydrocarbon C-H Bonds over Transition Metal Oxide Catalysts: A FTIR Study of Hydrocarbon Catalytic Combustion over MgCr₂O₄/ E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey // *J. Catal.* –1995. – V.151. – P.204 – 215.
80. T. Ito. Adsorption of Methane on Magnesium Oxide Studied by Temperature Programmed Desorption and ab Initio Molecular Orbital Methods / T. Ito, T. Toshiko, M. Kawasaki, T. Watanabe, K. Toi and H. Kobayashi // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95. –P. 4476 – 4483.
81. D. Dissanayake. Site Differentiation in Homolytic vs. Heterolytic Activation of Methane Over Ba/MgO Catalysts / D. Dissanayake, J.H. Lunsford and M.P. Rosynek // *J. Catal.* – 1994. – V.146. –P. 613 – 615.
82. 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.
83. S. H.Oh. Methane Oxidation over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts with and without Cerium Additives // *J.Catal.* – 1991. –V.132. – P. 287 – 301.
84. K.-I. Fujimoto. Structure and Reactivity of PdO_x/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures / K.-I. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia // *Journal of Catalysis.* –1998. – V.179. – P. 431 – 442.
85. F. H. Ribeiro. Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts / F. H. Ribeiro, M. Chow, R. A. Dalla Betta // *Journal of Catalysis.* – 1994. – V.146. –P.537 – 544.
86. R. Butch. Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity / R. Butch, F.J. Urbano, P.K. Loader // *Applied Catalysis A: General.* – 1995. – V.123. –P.173 – 184.

87. Y.-F. Yu Yao. Oxidation of Alkanes over Noble Metal Catalysts// *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1980. – V.19. – P. 293 – 298.
88. D.L. Trimm. The Combustion of Methane on Platinum-Alumina Fibre Catalysts –I// *Chem. Eng. Sci.* – 1980. – V.35. – P.1405 – 1413.
89. Koshi Sekizawa. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO₂ catalyst / Koshi Sekizawa, Hardiyanto Widjaja, Shingo Maedaa, Yasushi Ozawa, Koichi Eguchi // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – V.200. – P. 211 – 217.
90. P. Chou. Calorimetric Heat of Adsorption Measurements on Palladium. Part III: Influence of Crystallite Size and Support on O₂ Adsorption / P. Chou, M. A. Vannice // *J. Catal.* – 1987. – V.105. – P.342 – 351.
91. A. Yu. Stakheev. Particle Size Effect on CH₄ Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts / A. Yu. Stakheev, A. M. Batkin, N. S. Teleguina, G. O. Bragina, V. I. Zaikovskiy, I. P. Prosvirin, A. K. Khudorozhkov, V. I. Bukhtiyarov// *Topics in Catalysis.* – 2013. – V.56. – P.306 – 310.
92. G. D. Zakumbaeva. Calorimetric Study of the Interaction of Oxygen with Pd-black and Al₂O₃ / G. D. Zakumbaeva, S. V. Artamonov // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1979. – V.10. – P.183 – 186.
93. J. Au-Yeung. Isotopic Studies of Methane Oxidation Pathways on PdO Catalysts / J. Au-Yeung, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia // *Journal of Catalysis.* – 1999. – V.188. – P.132 – 139.
94. K. Persson. Influence of Molar Ratio on Pd-Pt Catalysts for Methane Combustion / K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J. L. G. Fierro, S. G. Jaras // *J. Catal.* – 2006. – V.243. – P.14 – 24.
95. K. Persson. Influence of co-Metals on Bimetallic Palladium Catalysts for Methane Combustion / K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Jaras // *Journal of Catalysis.* – 2005. – V.231. – P.139 – 150.
96. G. Lapisardi. Superior Catalytic Behaviour of Pt-doped Pd Catalysts in the Complete Oxidation of Methane at Low Temperature / G. Lapisardi, L.

Urfels, P. Gelin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena // *Catalysis Today*. – 2006. – V.117. – P.564 – 568.

97. Katarina Persson. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water / Katarina Persson, Lisa D. Pfefferle, William Schwartz, Anders Ersson, Sven G. Jaras // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – V.74. – P.242 – 250.

98. Kohji Narui. Effects of addition of Pt to PdO/Al₂O₃ catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles / Kohji Narui, Hirohide Yata, Keiichi Furuta, Akio Nishida, Yasuhiko Kohtoku, Tokuo Matsuzaki // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V.179. – P.165 – 173.

99. Y. Ozawa. Deactivation of Pt-PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane / Y. Ozawa, Y. Tochihara, A. Watanabe, M. Nagai, S. Omi // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V.259. – P.1 – 7.

100. G. Korotcenkov Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. *Sensors and Actuators B*. – 2005. – V.107. – P.209 – 232.

101. J.P. Cheng. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application / J.P. Cheng, JiaoWanga, Q.Q. Li, H.G.Liu, Y.Li // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – V.2016. – P.1 – 22.

102. Gerd Sulz. Ni, In and Sb implanted Pt and V catalysed thin-film SnO₂ gas sensors / Gerd Sulz, Gerd Kühner, Helmut Reiter, Gabi Uptmoor, Werner Schweizer, Helga Löw, Manfred Lacher, Klaus Steiner // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1993. – V.16, №1 – 3. – P.390 – 395.

103. Chaikarn Liewhiran. The effect of Pt nanoparticles loading on H₂ sensing properties of flame-spray-made SnO₂ sensing films/ Chaikarn Liewhiran, Nittaya Tamaekong, Adisorn Tuantranont, Anurat Wisitsoraat, SukonPhanichphant // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V.147, №3. – P.661 – 672.

104. A.V. Chadwick. EXAFS studies of dopant sites in metal oxides // *Solid State Ionics*. – 1993. – V.63 – 65. – P.721 – 727.
105. Jae-Hun Kim. Extremely sensitive and selective sub-ppm CO detection by the synergistic effect of Au nanoparticles and core–shell nanowires / Jae-Hun Kim, Ali Mirzaei, Hyoun Woo Kim, Sang Sub Kim // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V.249. – P.177 – 188.
106. D. Kotsikau. Gas-sensitive properties of thin and thick film sensors based on Fe_2O_3 – SnO_2 nanocomposites / D. Kotsikau, M. Ivanovskaya, D. Orlik, M. Falasconi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – V.101. – P.199 – 206.
107. Kyo Sang Choi. Enhanced ethanol sensing properties based on SnO_2 nanowires coated with Fe_2O_3 nanoparticles / Kyo Sang Choi, Sunghoon Park, Sung-Pil Chang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V.238. – P.871 – 879.
108. F.I. Shaikh. Enhanced acetone sensing performance of nanostructured Sm_2O_3 doped SnO_2 thick films / F.I. Shaikh, L.P. Chikhale, J.Y. Patil, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi // *Journal of Rare Earths*. – 2017. – V.35, №8. – P.813 – 823.
109. Guy Tournier. Selective detection of CO and CH_4 with gas sensors using SnO_2 doped with palladium / Guy Tournier, Christophe Pijolat, Rene Lalauze, Bruno Patissier // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – V.26, №1–3. – P.24 – 28.
110. Mengyun Wang. Lanthanum oxide @ antimony-doped tin oxide with high gas sensitivity and selectivity towards ethanol vapor / Mengyun Wang, Lianfeng Zhu, Changyue Zhang, Guosheng Gai, Xuewen Ji, Baohua Li, Youwei Yao // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V.224. – P.478 – 484.
111. Kang-Min Kim. Highly sensitive and selective trimethylamine sensors using Ru-doped SnO_2 hollow spheres / Kang-Min Kim, Kwon-Il Choi, Hyun-Mook Jeong, Hyo-Joong Kim, Hae-Ryong Kim, Jong-Heun Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V.166 – 167. – P.733 – 738.

112. Jeong-Hoon Jeun. SnO₂/CuO nano-hybrid foams synthesized by electrochemical deposition and their gas sensing properties / Jeong-Hoon Jeun, Dai-Hong Kim, Seong-Hyeon Hong // *Materials Letters*. – 2013. – V.105. – P.58 – 61.
113. Ji Haeng Yu. Selective CO gas detection of CuO- and ZnO-doped SnO₂ gas sensor / Ji Haeng Yu, Gyeong Man Choi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – V.75. – P.56 – 61.
114. YunWang. Electrospun nanowebs of NiO/SnO₂ p-n heterojunctions for enhanced gas sensing / YunWang, HuiZhang, Xuhui Sun // *Applied Surface Science*. – 2016. – V.389. – P.514 – 520.
115. Yifei Bing. Multistep assembly of Au-loaded SnO₂ hollow multilayered nanosheets for high-performance CO detection / Yifei Bing, Yi Zeng, Shengrao Feng, Liang Qiao, Yanzhe Wang, Weitao Zheng // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V.227. – P.362 – 372.
116. Il Jin Kim. Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO₂-CeO₂-PdO_x system / Il Jin Kim, Sang Do Han, Ishwar Singh, Hi Doek Lee, Jin Suk Wang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – V.107, №2. – P.825 – 830.
117. Jing Guo. Au nanoparticle-functionalized 3D SnO₂ microstructures for high performance gas sensor / Jing Guo, Jun Zhang, Haibo Gong, Dianxing Ju, Bingqiang Cao // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V.226. – P.266 – 272.
118. R.G. Egdell. The surface chemistry of tin(IV) oxide: Defects, doping and conductivity // *Materials Science Monographs*. – 1995. – V.81. – P.527 – 569.
119. Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers / A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov, J. Arbiol, L. Calvo, A.M. Gaskov // *Thin Solid Films*. – 2009. – V.518. – P.1359 – 1362.
120. Noboru Yamazoe. New approaches for improving semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1991. – V. 5. – P. 7 – 19.

121. W.P. Kang. Performance analysis of a new metal–insulator–semiconductor capacitor incorporated with Pt–SnO_x catalytic layers for the detection of O₂ and CO gases / W.P. Kang, C.K. Kim // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V.75. – P. 4237 – 4242.

122. Michael Hubner. An Au clusters related spill-over sensitization mechanism in SnO₂-based gas sensors identified by operando HERFD-XAS, work function changes, DC resistance and catalytic conversion studies / Michael Hubner, Dorota Koziej, Jan-Dierk Grunwaldt, Udo Weimara, Nicolae Barsan // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V.14. – P.13249 – 13254.

123. A. Cabot. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol–gel nanocrystals for gas sensors / A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Gopel // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2000. – V. 70. – P.87 – 100.

124. U.-Sung Choi. Sensing properties of SnO₂ – Co₃O₄ composites to CO and H₂ /U.-Sung Choi, Go Sakai, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2004. – V. 98. – P. 166 – 173.

125. Shunji Abe. Influences of ball-milling time on gas-sensing properties of SnO₂ – Co₃O₄ composites / Shunji Abe, U-Sung Choi, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2005. – V. 107. – P. 516 – 522.

126. Fabian Gyger. Pd@SnO₂ and SnO₂@Pd Core@Shell Nanocomposite Sensors / Fabian Gyger, André Sackmann, Michael Hübner, Pascal Bockstaller, Dagmar Gerthsen, Henning Lichtenberg, Jan-Dierk Grunwaldt, Nicolae Barsan, Udo Weimar, Claus Feldmann // *Part. Part. Syst. Charact.* – 2014. – V.31. – P.591 – 596.

127. David Degler. Structure and chemistry of surface-doped Pt:SnO₂ gas sensing materials / David Degler, Hudson W. Pereira de Carvalho, Kristina Kvashnina, Jan-Dierk Grunwaldt, Udo Weimar, Nicolae Barsan // *RSC Adv.* – 2016. – V.6. – P. 28149 – 28155.

128. Katharina Großmann. Impact of Pt additives on the surface reactions between SnO₂, water vapour, CO and H₂; an operando investigation / Katharina Großmann, Susanne Wicker, Udo Weimar and Nicolae Barsan // *Phys.Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V.15. – P.19151 – 19158.

129. Michael Hubner. The Structure and Behavior of Platinum in SnO₂-Based Sensors under Working Conditions / Michael Hubner, Dorota Koziej, Matthias Bauer, Nicolae Barsan, Kristina Kvashnina, Marta D. Rossell, Udo Weimar, Jan-Dierk Grunwaldt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V.50. – P.2841 –2844.

130. Dorota Koziej. Operando X-ray absorption spectroscopy studies on Pd-SnO₂ based sensors / Dorota Koziej, Michael Hubner, Nicolae Barsan, Udo Weimar, Marcin Sikora, Jan-Dierk Grunwaldt // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V.11. – P.8620 – 8625.

131. David Degler. Structure–function relationships of conventionally and flame made Pd-doped sensors studied by X-ray absorption spectroscopy and DC-resistance / David Degler, Hudson W. Pereira de Carvalho, Udo Weimar, Nicolae Barsan, David Pham, Lutz Mädler, Jan-Dierk Grunwaldt // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2015. – V. 219. – P.315 – 323.

132. A. Dieguez. Influence on the gas sensor performances of the metal chemical state introduced by impregnation of calcinated SnO₂ sol–gel nanocrystals / A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2000. – V.68. –P.94 – 99.

133. J. Kappler. Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO₂ based gas sensors / J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, A. Dièguez, J. L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, W. Göpel // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1998. – V.361. – P.110–114.

134. N. Barsan. Conduction mechanisms in SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H₂ in different oxygen backgrounds / N.

Barsan, M. Hubner, U. Weimar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V.157. – P.510 – 517.

135. Katharina Großmann. Enhancing performance of FSP SnO₂-based gas sensors through Sb-doping and Pd-functionalization / Katharina Großmann, Krisztina E. Kovács, David K. Pham, Lutz Mädler, Nicolae Barsan, Udo Weimar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V.158. – P.388 – 392.

136. B. Zhang. The FTIR studies of SnO₂: Sb (ATO) films deposited by spray pyrolysis / B. Zhang, Y. Tian, et al. // *Material Letters*. – 2011. – V.65. – P.1204 – 1206.

137. Kwon-Il Choi. Ambivalent effect of Ni loading on gas sensing performance in SnO₂ based gas sensor / Kwon-Il Choi, Michael Hübner, Alexander Haensch, Hyo-Joong Kim, Udo Weimar, Nicolae Barsan, Jong-Heun Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V.183– 172. – P.401 – 410.

138. Hae-Ryong Kim. The Role of NiO Doping in Reducing the Impact of Humidity on the Performance of SnO₂ -Based Gas Sensors: Synthesis Strategies, and Phenomenological and Spectroscopic Studies / Hae-Ryong Kim, Alexander Haensch, Il-Doo Kim, Nicolae Barsan, Udo Weimar, and Jong-Heun Lee // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V.21. – P.4456 – 4463.

139. McAleer J.F. Tin oxide gas sensors: Part 1 - aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations / McAleer J.F., Mosely P.T. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1987. – V.83. – P.1323 – 1346.

140. Korotcenkov G. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis / Korotcenkov G., Brinzari V., Golovanov V., et al. // *Sensors and Actuators. B.* – 2004. – V. 98. – P. 41 – 45.

141. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы, теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.

142. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 453 с.

143. Bechstedt F., Enderlein R. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. – Berlin: Akademie – Verlag, 1988.

144. Kurtin S. Fundamental transition in the electronic nature of solids / Kurtin S., McGill T.C., Mead C.A. // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V.22. – P.1433 – 1436.
145. Гаман В.И. Физика полупроводниковых приборов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – 426 с.
146. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. и др. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
147. Анисимов О.В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова / Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К. и др. // *Физика и техника полупроводников.* – 2006. – Т. 40. – Вып. 6. – С. 724 – 729.
148. Гаман В.И. Влияние паров воды на электрические и газочувствительные свойства тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова / Гаман В.И., Анисимов О.В., Максимова Н.К. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2008. – № 8. – С. 50 – 56.
149. 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.
150. Олексенко Л.П. Фізична хімія міжфазних явищ: Підручник.– К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2016. – 287 с.
151. C. Hammond. The basics of crystallography and diffraction. – Oxford: Oxford univ. press. – 2009. – 432 p.
152. Л.М. Плясова. Введение в рентгенографию катализаторов. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова. – 2010. – 58 с.
153. Проблемы теории и практики исследований в области катализа: Под ред. Ройтера В.А. // К. : Наукова думка. – 1973. – 362 с.
154. Holger Borchert. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles /

Holger Borchert, Elena V. Shevchenko, Aumeric Robert et al. // *Langmuir*. – 2005. - №21. – P.1931-1936.

155. I.V. Vasylenko. Magnetic properties of nanosized γ -Fe₂O₃ and α -(Fe_{2/3}Cr_{1/3})₂O₃, prepared by thermal decomposition of heterometallic single-molecularprecursor / I.V. Vasylenko, S.V. Kolotilov, I.E. Kotenko, K.S. Gavrilenko, F. Tuna, G.A. Timco, R.E.P. Winpenny, V.V. Pavlishchuk. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. – №324. – P. 595–601.

156. Tatsuya Takeguchi. Strong chemical interaction between PdO and SnO₂ and the influence on catalytic combustion of methane / Tatsuya Takeguchi, Okanishi Takeoh, Satoshi Aoyama, Junya Ueda, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – №252. – P.205–214.

157. 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.

158. 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.

159. 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.

160. Noboru Yamazoe. Theory of power laws for semiconductor gas sensors / Noboru Yamazoe, Kengo Shimano // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – №128. – P.566–573.

161. 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.

162. Ludmila P. Oleksenko. Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives / Ludmila P. Oleksenko, Nelly P. Maksymovych, Andrii I. Buvailo, Igor P. Matushko, Norman Dollahon // *Sens Actuators B Chem*. – 2012. – №174. – P.39 – 44.

163. C.R. Parkinson. Reaction of atomic oxygen with a Pt (111) surface: chemical and structural determination using XPS, CAICISS and LEED / C.R. Parkinson, M. Walker, C.F. McConville // *Surface Science*. – 2003. – V.545. – P.19 – 33.

164. J. C. Chaston. Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. I-the Oxidation of Platinum // *Platinum Metals Rev*. – 1964. – V.8, №2. – P.50 – 54.

165. L. K. Ono. Formation and Thermal Stability of Platinum Oxides on Size-Selected Platinum Nanoparticles: Support Effects / L. K. Ono, B. Yuan, H. Heinrich, B. Roldan Cuenya // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V.114. – P.22119 – 22133.

166. Stakheev A.Yu. Particle Size Effect on CH₄ Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts / Stakheev A.Yu., Batkin A.M., Teleguina N.S. et al. // *Top. Catal*. – 2013. – №56. – P. 306 – 310.

167. Frelink T. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol / Frelink T., Visscher W., van Veen J.A.R. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1995. – №382. –P. 65 – 72.

168. 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.

169. Федоренко Г.В. Перспектива використання напівпровідникових наноматеріалів на основі SnO_2 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.

170. Fedorenko G.V. Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO_2 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.

171. Fedorenko G.V. Nanosized Pd/SnO_2 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.

172. I.X. Green. Spectroscopic Observation of Dual Catalytic Sites During Oxidation of CO / I.X. Green, W. Tang, M. Neurock, J.T. Yates // Science. – 2011. – №333. – P.736-739.

173. T.F. Jaramillo. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H_2 Evolution from MoS_2 Nanocatalysts / T.F. Jaramillo, K.P. Jorgensen, J. Bonde et al. // Science. – 2007. – №317. – P.100-102.

174. Nicolae Barsan. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors / Nicolae Barsan, Udo Weimar // Journal of Electroceramics. – 2001. – №7. – P.143–167.

175. E.V. Sokovykh. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen / E.V. Sokovykh, L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, et al // Chemistry, physics and technology of the surface. – 2012. – №3. – P.312-316.

176. S. Chakraborty. Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin oxide sensors / S. Chakraborty, A. Sen, H.S. Maiti // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – №115. – P.610–613.

177. Олексенко Л.П. Розробка умов створення напівпровідникових сенсорів метану на основі SnO₂ / Л.П. Олексенко, Г.В.Федоренко, Н.П. Максимович, В.П. Ручко // Український хімічний журнал. – 2017. – т.83, №3. – С. 30 – 36.

178. 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.

179. A. Cirera. CO – CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd – catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter / A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J. R. Morante // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – №78. – P.151–160.

180. F. Quaranta. A novel gas sensor based on SnO₂/Os thin film for the detection of methane at low temperature / F. Quaranta, R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, A. Licciulli, A. Zocco // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – №58. – P.350–355.

181. S. Bose. Methane sensitivity of Fe – doped SnO₂ thick films / S. Bose, S. Chakraborty, B.K. Ghosh, D. Dasc, A. Sena, H.S. Maiti // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – №105. – P.346–350.

182. C.A. Papadopoulos. Comparative study of various metal – oxide – based gas – sensor architectures / C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1996. – №32. – P.61–69.

183. L. Sun. Investigation of a new catalytic combustion – type CH₄ gas sensor with low power consumption / L. Sun, F. Qiu, B. Quan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – №66. – P.289–292.

184. D. Abbaszadeha. Effective factors on methane sensing of tin-oxide activated by palladium in sol–gel process / D. Abbaszadeha, R. Ghasempoura, F. Rahimi, A. Irajizad // *Sens. Transducers J.* – 2006. – №73. – P.819–825.

185. T. Wagner. X-ray absorption near-edge spectroscopy investigation of the oxidation state of Pd species in nanoporous SnO₂ gas sensors for methane detection / T. Wagner, M. Bauer, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann // *Thin Solid Films*. – 2011. – №520. – P.909–912.

186. Gurlo A. Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies // *Nanoscale*. – 2011. – №3. – P. 154 – 165.

187. Alcantara R. Tin oxalate as precursor of tin dioxide and electrode materials for lithium-ion batteries / Alcantara R., Madrigal F., Lavela P. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2001. – №6. – P. 55 – 62.

188. 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.

189. Zhang G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / Zhang G., Liu M. // *Journal of Materials Science*. – 1999. – №34. – P.3213-3219.

190. J.C. Giuntini. Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide / J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta, A. Taha // *Journal of Materials Science Letters*. – 1990. – №9. – P. 1383-1388.

191. B. Orel. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂:Sb powders and dip-coated films prepared via

inorganic sol-gel route / B. Orel, U. Lavrencic-Stangar, Z. Crnjak-Orel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – №167. – P. 272-288.

192. 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.

193. 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.

194. 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.

195. Vlachos D.S. Characterisation of the catalyst-semiconductor interaction mechanism in metal-oxide gas sensors / Vlachos D.S., Papadopoulos C.A., Avaritsiotis J.N. // *Sens Actuators B Chem.* – 1997. – №44. – P. 458 – 461.

196. Masayoshi Yuasa. Nano-sized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor / Masayoshi Yuasa, Takanori Masaki, Tetsuya Kida, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V.136. – P.99-104.

197. Fedorenko G.V. Gas sensitive materials based on nanosized tin dioxide doped by palladium for adsorption semiconductor sensors to methane / G.V. Fedorenko, 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.

198. 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.

199. Яцимирский В.К. Влияние добавок палладия на чувствительность адсорбционно – полупроводниковых сенсоров и их каталитическую активность в окислении CH₄ / Яцимирский В.К., Телегеева А.Г, Максимович Н.П., Болдырева Н.А. // Украинский химический журнал. – 2004. – Т.70, №11. – С. 42 – 46.

200. Яцимирский В.К. Полупроводниковые сенсоры на основе SnO₂ с добавками Pt и их каталитическая активность в реакции окисления метана / Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Телегеева А.Г, Болдырева Н.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т.41, №3. – С. 176 – 179.

201. 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.

202. 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.

203. Федоренко Г.В. Динамічні характеристики адсорбційно-напівпровідни-кових 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 Пятнадцятої Міжнародної конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. –21 – 23 травня 2014 р. – Київ (Україна). – С.93.

204. М. Н. Румянцева. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М. Н. Румянцева, Е. А. Макеева, А. М. Гаськов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. LI, № 2. – С.122-129.

205. Brynzari V. Simulation of thin film gas sensors kinetics / Brynzari V., Korotchenkov G., Dmitriev S. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – V. 61. – P.143-153.

206. Kamp B. Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide: Effects of dopants and oxygen partial pressure / Kamp B., Merkle R., Lauck R., Maier J. // J. Solid State Chem. – 2005. – V.178. – P.3027—3039.

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 CH_4) 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 з швидкістю перебігу реакції окиснення метану на поверхні сенсора, і з високою точністю описує залежність провідності сенсора від концентрації метану, його швидкодії і релаксацію.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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.
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.
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.
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.
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.
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 (очна форма участі).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).

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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).
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.

Maxymovych, 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 (доповідач).

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 (доповідач).
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 (доповідач).
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 (доповідач).

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ. БРАВ УЧАСТЬ У 15 НАУКОВИХ КОНФЕРЕНЦІЯХ

1. XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (25–27 квітня 2012р., м. Київ, очна форма участі).

2. Всеукраїнська з міжнародною участю конференції молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні» (15 – 16 травня 2012, м. Київ, очна форма участі).
3. XV Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (21 – 23 травня 2014 р., м. Київ, очна форма участі).
4. Всеукраїнська 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., м. Київ, очна форма участі).
5. XVI міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (20 – 22 травня 2015 р., м. Київ, очна форма участі).
6. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano 2015) (26 – 29 August 2015, Lviv, Ukraine, очна форма участі).
7. Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and workshop «Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials» (17–18 May 2016, Kyiv, Ukraine, очна форма участі).
8. XVII міжнародна конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (18 – 20 травня 2016 р., м.Київ, очна форма участі).
9. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO - 2016) (24 – 27 August 2016, Lviv, Ukraine, очна форма участі).
10. 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, очна форма участі).
11. II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (21–23 листопада 2016 р., м. Київ, очна форма участі).
12. Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and workshop «Nanostructured

Biocompatible/Bioactive Materials» (24 – 25 May 2017, Kyiv, Ukraine, очна форма участі).

13. IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9) (4 – 9 June 2017, Kyiv, Ukraine, очна форма участі).
14. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO – 2017) (23 – 26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, очна форма участі).
15. II Symposium «Modern Problems of Nanocatalysis» NANOCAT (24 – 29 September 2017, Kyiv, Ukraine, очна форма участі).