

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

На правах рукопису

Сокових Євгеній В'ячеславович

УДК 544.72+543.272.2+544.478

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ
Pd-ВМІСНИХ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO₂**

02.00.04 - фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Олексенко Людмила Петрівна
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2016

ЗМІСТ

	стор
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ОЛОВА	12
1.1. Сенсори водню та їх основні характеристики	13
1.2. Матеріали газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі SnO ₂	17
1.3. Вплив каталітично-активних добавок та складу матеріалу на його сенсорні характеристики	28
1.4. Механізм дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів	35
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	44
2.1. Матеріали та реактиви	44
2.1.1. Синтез матеріалів газочутливого шару сенсорів на основі SnO ₂ та SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	44
2.1.2. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів	44
2.1.3. Виготовлення каталізаторів на основі SnO ₂ та Pd/SnO ₂	46
2.2. Методики та методи дослідження	46
2.2.1. Методика вимірювання чутливості та динамічних параметрів сенсорів	46
2.2.2. Дослідження функціонування сенсорів в імпульсному режимі	49
2.2.3. Визначення питомої поверхні сенсорних матеріалів та каталізаторів методом теплової десорбції аргону	51
2.2.4. Атомно-абсорбційний метод	53
2.2.5. Метод диференціального термічного аналізу	54
2.2.6. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія	55
2.2.7. Рентгенофазовий аналіз	55
2.2.8. Електронна мікроскопія – СЕМ та ТЕМ	56
2.2.9. ІЧ-спектроскопія	57
2.2.10. Методика дослідження каталітичної активності	57

2.2.11. Кінетичний метод дослідження каталітичної реакції	58
РОЗДІЛ 3. НАНОРОЗМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРНІ МАТЕРІАЛИ SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ТА ПАЛАДІЙВМІСНІ НАНОСИСТЕМИ Pd/SnO_2 ТА $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	61
3.1. Вплив умов формування нанорозмірного матеріалу SnO_2 на його фізико-хімічні та сенсорні властивості	62
3.2. Напівпровідникові нанорозмірні сенсорні паладійвмісні матеріали на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ та їх фізико-хімічні і газочутливі властивості	73
3.3. Фізико-хімічні та сенсорні властивості наноматеріалів на основі Pd/SnO_2	81
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВ СПІКАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Pd/SnO_2 НА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ, ЩО СТВОРЕНІ НА ЇХ ОСНОВІ	88
4.1. Фізико-хімічні властивості нанорозмірних Pd-вмісних матеріалів на основі SnO_2 та чутливість до H_2 сенсорів, що створені на їх основі	89
4.1.1. Кінетика гетерогенно-каталітичного окиснення водню на сенсорному наноматеріалі 0,09%Pd/ SnO_2 та каталітична активність в реакції окиснення водню сенсорних наноматеріалів на основі Pd/SnO_2	99
4.2. Номінальна статична характеристика перетворення та динамічні характеристики сенсорів на основі Pd/SnO_2 та їх селективність до H_2 , CO , CH_4	103
4.3. Стабільність роботи сенсорів на основі Pd/SnO_2	114
РОЗДІЛ 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО Pd/SnO_2 В ІМПУЛЬСНОМУ ТЕМПЕРАТУРНОМУ РЕЖИМІ ЇХ ЖИВЛЕННЯ	121
5.1. Вивчення впливу зміни параметрів температурного імпульсу на характеристики сенсорів на основі Pd/SnO_2	122
5.2. Дослідження функціонування сенсора на основі Pd/SnO_2 в повітряно-водневій суміші в імпульсному температурному режимі	

	4
живлення	138
5.3. Селективне визначення H_2 в присутності CO та CH_4 при функціонуванні сенсора в імпульсному температурному режимі	147
ВИСНОВКИ	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

<i>РФЕС</i>	– рентгено-фотоелектронна спектроскопія;
<i>СЕМ</i>	– скануюча електронна мікроскопія;
<i>ТЕМ</i>	– трансмісійна електронна мікроскопія;
<i>ДТА</i>	– диференційний термічний аналіз;
<i>ТГ</i>	– термогравіметричний аналіз;
<i>ДТГ</i>	– диференційний термогравіметричний аналіз;
<i>% мас.</i>	– масовий процент;
<i>еВ</i>	– електрон-вольт;
<i>нм</i>	– нанометр;
<i>% об.</i>	– об'ємний процент;
<i>S_{тут}</i>	– питома поверхня, м ² /г;
<i>X_{H₂}</i>	– ступінь перетворення водню, %;
<i>ppm</i>	– <i>part per million</i> (одна мільйонна частка).

ВСТУП

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

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

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

сприяти підвищенню чутливості сенсорів водню та покращенню їх динамічних характеристик.

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

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з держбюджетною темою № 11 БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (2011 – 2015 рр., № держреєстрації 0111U006260).

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

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- вивчити вплив умов формування нанорозмірних напівпровідникових сенсорних матеріалів на основі SnO_2 , що одержані в ході золь-гель синтезу, та температурних режимів спікання сенсорів на їх властивості;
- одержати напівпровідникові наноматеріали на основі SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ і Pd/SnO_2 та вивчити їх фізико-хімічні властивості;
- розробити сенсори на основі нанорозмірних матеріалів $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ та наносистем $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ з різним вмістом паладію та дослідити величини їх електричного опору на повітрі та чутливості до 40 ppm H_2 при різних потужностях нагрівача сенсора;
- створити сенсори на основі Pd/SnO_2 з різним вмістом паладію в різних температурних режимах їх спікання та вивчити їх чутливість до 40 ppm H_2 , залежність величини електричного опору сенсорів від концентрації водню у воднево-повітряних сумішах різного складу, швидкодію сенсорів та їх селективність до водню в присутності CO або CH_4 при різних потужностях нагрівача сенсора;
- дослідити каталітичну активність в реакції окиснення H_2 нанорозмірних систем Pd/SnO_2 з різним вмістом паладію та кінетику окиснення водню на наноматеріалі з найбільш високою чутливістю до H_2 ;
- вивчити стабільність характеристик сенсорів на основі наноматеріалів SnO_2 та Pd/SnO_2 при довготривалій роботі сенсорів;
- вивчити можливості зниження енергоспоживання створених сенсорів при використанні енергозберігаючих режимів їх функціонування та визначити характеристики сенсорів в таких умовах їх роботи;
- на основі співставлення сенсорних та каталітичних властивостей досліджених наноматеріалів Pd/SnO_2 з'ясувати вплив паладію на процеси формування провідності та чутливості сенсорів до H_2 .

Об'єкт дослідження – процес формування чутливості до водню сенсорів, створених на основі нанорозмірного SnO_2 , що містить добавки

паладію; каталітична реакція окиснення H_2 на сенсорних Pd-вмісних наноматеріалах на основі діоксиду олова.

Предмет дослідження – нанорозмірні напівпровідникові матеріали на основі SnO_2 , $SnO_2-Sb_2O_5$ та $Pd/SnO_2-Sb_2O_5$ і Pd/SnO_2 з різним вмістом паладію; фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Pd-вмісних матеріалів; характеристики сенсорів (провідність, чутливість, стабільність, швидкодія, селективність до H_2 в повітряних газових сумішах різного складу ($(H_2 з CO)$ та $(H_2 з CH_4)$)) в різних температурних режимах функціонування сенсорів.

Методи дослідження – електрофізичний метод дослідження властивостей адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, вимірювання каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення H_2 , кінетичний метод з хроматографічним аналізом компонентів газової суміші, оптична пірометрія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), ІЧ-спектроскопія, ДТА-ДТГ, рентгенофазовий аналіз (РФА), методи трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії (ТЕМ та СЕМ), атомно-абсорбційний метод, метод теплової десорбції аргону.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено умови синтезу напівпровідникових наноматеріалів на основі SnO_2 , які забезпечують оптимальні характеристики сенсорів водню. На основі співставлення сенсорних та каталітичних властивостей досліджених наноматеріалів Pd/SnO_2 з'ясовано вплив вмісту паладію на кількість хемосорбованого кисню та каталітичну активність наноматеріалів в реакції окиснення водню, які мають вирішальну роль у процесах формування провідності та чутливості сенсорів до H_2 . Показано, що створені на основі наноматеріалів Pd/SnO_2 сенсори є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях нагрівача, стабільними та швидкодіючими ($t_{0,9} - 3$ сек, $\tau_{\text{пер}} - 7$ сек). Встановлено оптимальні умови функціонування сенсорів на основі наноматеріалів Pd/SnO_2 в імпульсному режимі їх живлення. На основі індивідуальних профілей зміни провідності сенсорів в цьому режимі

запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій водню ($> 20 \text{ ppm H}_2$) в присутності надлишку CO та селективного визначення концентрації CO у присутності водню ($< 500 \text{ ppm H}_2$). Пояснено складний характер зміни провідності сенсорів при заміні атмосфери повітря на газоповітряну суміш існуванням в цих умовах паладію в двох валентних станах (Pd^0 та Pd^{2+}) та впливом температури сенсора, що змінюється при функціонуванні його в імпульсному режимі живлення.

Практичне значення одержаних результатів. На основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO_2 створено низькотемпературні високочутливі та стабільні напівпровідникові сенсори H_2 , які можуть бути застосовані для визначення водню у повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (2 – 1089 ppm). Встановлено, що динамічні характеристики створених сенсорів (швидкодія і час релаксації) кращі за переважну більшість існуючих світових аналогів, що дозволяє використовувати їх як в газоаналітичних вимірювальних приладах, так і в течешукачах, призначених для швидкого виявлення витоків водню у повітрі. Створено установку, що оснащена електричним стендом, яка забезпечує функціонування сенсорів в імпульсному режимі їх живлення, за рахунок чого при збереженні високої чутливості сенсорів до водню досягається значне зниження їх енергоспоживання (в 2,5 рази) порівняно з стаціонарним режимом роботи сенсорів. Результати дисертаційної роботи впроваджені в учбовий процес для магістрів II-го року навчання і використовуються в курсі “Наносистеми в адсорбції та каталізі” (акт впровадження).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, одержанні основного обсягу експериментальних даних та попередньому аналізі результатів. Постановка задачі, обговорення, остаточний аналіз та узагальнення одержаних результатів проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Л.П. Олексенко та к.х.н., ст.н.с. Н.П. Максимович. Синтез нанорозмірних матеріалів виконувався спільно з к.х.н, м.н.с. Бувайло А.І. Виготовлення зразків сенсорів та каталізаторів, а також вимірювання

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

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

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

РОЗДІЛ 1

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ОЛОВА

На сьогоднішній день значна увага дослідників приділяється створенню сенсорів горючих, вибухонебезпечних (H_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10}), токсичних газів (NO_x , CO , SO_2 , H_2S , NH_3) та парів розчинників (формальдегід, ацетон, пропанол, етанол) [1 – 10]. Серед перелічених газів, особливої уваги заслуговує водень, який широко використовується для хімічного синтезу та як екологічно чистий енергоносіє, зокрема у водневій енергетиці. Суттєвою перешкодою при використанні водню як палива для екологічно чистих видів транспорту є його висока проникна здатність, що значно утруднює його зберігання, тому на сьогодні актуальним є створення високочутливих, низькотемпературних та швидкодіючих сенсорів H_2 . Про це свідчить, зокрема, зростання кількості наукових публікацій, що присвячені створенню і дослідженню сенсорів водню [11–15] (рис.1.1).

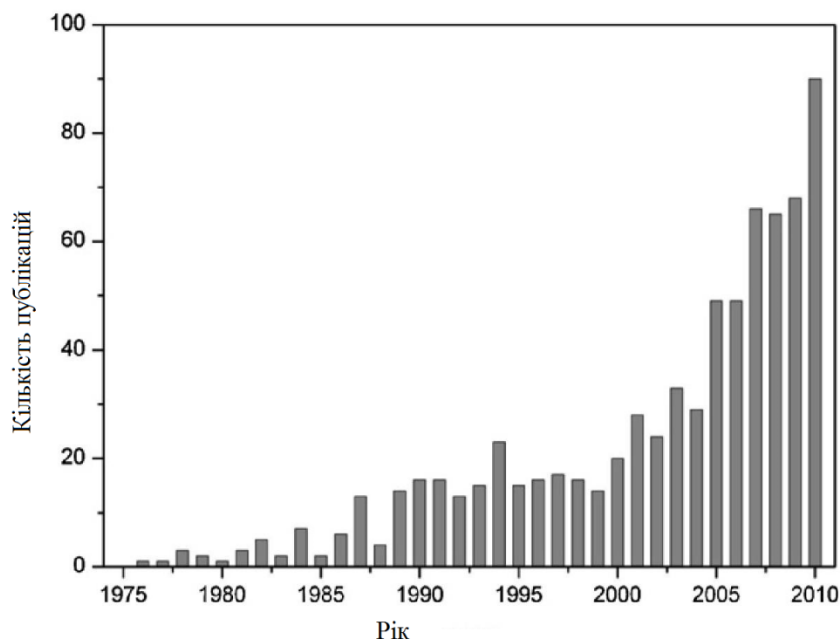


Рис.1.1. Кількість публікацій, що присвячені сенсорам водню за 1975 – 2010 рр., згідно з ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters (листопад 2010) [16].

1.1. Сенсори водню та їх основні характеристики

Основними сенсорними характеристиками є чутливість, поріг чутливості, час швидкодії і час релаксації сенсора, селективність та номінальна статична характеристика перетворення [17].

Чутливість сенсора – це відношення зміни величини вихідного сигналу (величини електричного опору для резистивних сенсорів) до зміни концентрації аналізованого газу. При порівнянні сенсорів, вимірювання чутливості яких проходить в однакових умовах (за умови сталості концентрації газу-аналіту), як міру чутливості сенсора часто використовують відношення величини електричного опору сенсора у повітрі (R_o) до величини його електричного опору у присутності газу, що аналізується ($R_{газ}$) [18].

Поріг чутливості газового сенсора – це мінімальна концентрація аналізованого газу, на яку є сенсорний відгук.

Час швидкодії сенсора – це час, за який вихідний сигнал сенсора набуває постійного значення при незмінній концентрації газу, що аналізується. На практиці часто використовуються величини $t_{0,9}$ та $t_{0,7}$, які відповідають часу набуття 90 та 70 % значення від постійної величини сигналу сенсора.

Час релаксації сенсора (τ_{rel}) – це час, за який вихідний сигнал сенсора досягає 10% значення від початкової величини сигналу за відсутності газу, що аналізується.

Селективність газового сенсора – здатність сенсора реагувати виключно на певний газовий компонент в присутності інших газів.

Номінальна статична характеристика перетворення (НСХП) – це залежність між значеннями величин сигналів сенсора на вході і виході засобу вимірювання в статичному режимі, що приписується йому і виражена в вигляді формули, графіка чи таблиці [19]. Для сенсорів НСХП – це залежність сталого значення величини сигналу сенсора (в статичному режимі) від концентрації газу, що аналізується. При проектуванні приладів НСХП намагаються зробити лінійною.

Для визначення водню на сьогоднішній день використовується цілий ряд сенсорів, серед яких можна виділити каталітичні [20], теплопровідні [21], електрохімічні [22], резистивні, механічні [23], оптичні [24], акустичні [25] та ін. Принцип дії кожного з наведених вище типів сенсорів базується на певних процесах, що покладені в основу формування їх чутливості. Зокрема, в каталітичних сенсорах вимірюється кількість теплоти, що виділяється при проходженні каталітичної реакції окиснення газу, що аналізується. В основі роботи сенсорів по теплопровідності лежить різна швидкість втрати тепла нагрітим чутливим елементом в середовищі різних газів, які мають різні теплопровідності. Електрохімічні сенсори реагують зміною своїх електрохімічних властивостей (величин електричного струму або потенціалу електродів) внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій за участю газу, що аналізується, на електродах електрохімічних комірок. При адсорбції газів на металах, зокрема водню на металічному паладії, відбувається зміна об'єму металу, що і вимірюється механічними сенсорами. Акустичні сенсори детектують зміну частоти акустичних хвиль, яка виникає при адсорбції різних газів на поверхні. За допомогою оптичних сенсорів вимірюють зміну в оптичних властивостях матеріалу, що зумовлюється взаємодією чутливого шару з газом.

Для кожного типу наведених сенсорів є свої переваги та недоліки. Зокрема, каталітичні сенсори часто мають погану швидкодію та схильні до отруєння матеріалу сенсора, теплопровідні є нестійкими до дії газів-окисників (O_2), електрохімічні сенсори мають високу вартість та нетривалий термін роботи, механічні сенсори мають погану швидкодію, на оптичні сенсори негативно впливає зовнішнє світло, акустичні сенсори дуже чутливі до вологості.

Спроба покращення однієї сенсорної характеристики доволі часто може обумовлювати погіршення інших, наприклад, зниження робочої температури сенсора призводить до погіршення часу його швидкодії та релаксації, а

збільшення робочої температури зменшує термін експлуатації сенсора та, відповідно, його стабільність [26].

Для успішного впровадження сенсора на практиці обов'язковою є наявність сукупності його певних характеристик в залежності від мети використання приладу. Зокрема, для індикаторів газів, що призначаються лише для фіксації присутності певного газу обов'язковою вимогою є висока швидкодія сенсорів та прийнятний поріг їх чутливості. Якщо сенсори створюються для газоаналізаторів, які призначаються для вимірювання концентрації аналізованого газу в межах заданої похибки, то на перший план виходить необхідність відтворюваності та стабільності сигналу сенсора та лінійність НСХП в широкому концентраційному діапазоні газу-аналіту. При створенні портативних газоаналітичних приладів необхідним є низьке енергоспоживання сенсорів.

Для використання у газоаналітичних приладах різного призначення перспективними є резистивні сенсори [27 – 29]. До резистивного типу сенсорів відносяться сенсори на основі металічних резисторів та адсорбційно-напівпровідникові сенсори, газочутливий шар яких, як правило, виготовляють з напівпровідникових оксидів. Резистивні сенсори збалансовано поєднують в собі високі показники всіх сенсорних характеристик, хоча і не позбавлені деяких недоліків (табл.1.1).

На сьогоднішній день як газочутливий шар адсорбційно-напівпровідникових сенсорів іноді використовуються композиційні напівпровідникові матеріали на основі вуглецевих нанотрубок [30, 31], графену [32 – 34], полімерних плівок [35, 36], хоча комерційних сенсорів на їх основі поки не створено.

З огляду на те, що при аналізі деяких газо-повітряних сумішей, зокрема, повітря з промислових зон, а також при виявленні витоків газів з магістралей та ємностей різного призначення, існує висока ймовірність наявності в них домішок, таких як CO, SO₂, H₂S, які легко отруюють поверхню металічних резисторів, більш доцільним для визначення широкого кола газів-аналітів

вважається використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі оксидних матеріалів (табл.1.1).

Таблиця 1.1

Порівняння характеристик резистивних сенсорів водню

Тип сенсора	Переваги	Недоліки
Металічний резистор	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Широкий діапазон детектування водню ➤ Висока швидкодія ➤ Селективність до H_2 ➤ Довготривала стабільність 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Вплив температури оточуючого середовища ➤ Вплив тиску оточуючого середовища ➤ Отруєння CO, SO_2, H_2S ➤ Старіння ➤ Висока собівартість
Адсорбційно-напівпровідниковий сенсор	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Висока чутливість ➤ Висока швидкодія ➤ Широкий діапазон робочих температур ➤ Низька собівартість ➤ Низьке енергоспоживання ➤ Робоча атмосфера – повітря 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Низька селективність ➤ Вплив вологості ➤ Старіння та деградація газочутливого шару

Про перспективність застосування оксидних матеріалів в сенсорах для визначення вмісту в повітрі широкого кола газів різної природи свідчать, зокрема, дані діаграми [37], що наведена на рис.1.2.

Слід зазначити, що в основу роботи резистивних сенсорів покладена здатність змінювати їх електричний опір в присутності газу, що аналізується [38 – 42].

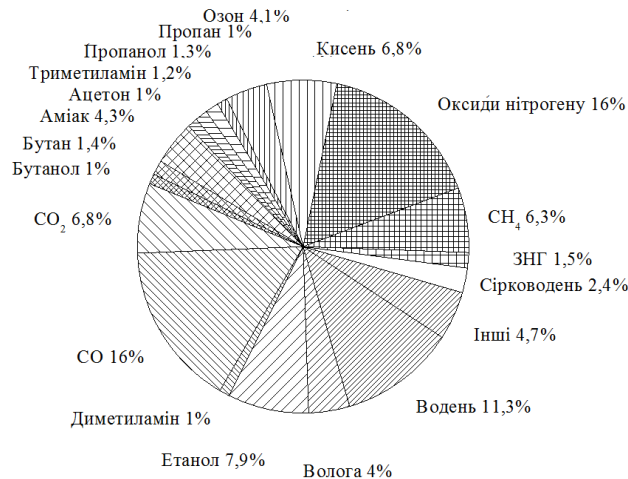


Рис.1.2. Відносна кількість газів, які визначаються сенсорами на основі оксидних матеріалів [37].

Зміна опору в таких сенсорах відбувається за рахунок зміни кількості кисню, що хемосорбований на поверхні газочутливого шару внаслідок взаємодії цього кисню з газами, що аналізуються.

Необхідні характеристики адсорбційно-напівпровідникових сенсорів в першу чергу забезпечуються певними фізико-хімічними, структурно-адсорбційними, каталітичними властивостями та морфологією матеріалів газочутливого шару сенсорів.

1.2. Матеріали газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі SnO₂

Як матеріал газочутливого шару для адсорбційно-напівпровідникових сенсорів використовуються оксиди, що мають напівпровідникові властивості. В переважній більшості для створення сенсорів використовують напівпровідники n-типу, причому для цих цілей краще підходять полікристалічні матеріали, ніж монокристали [43].

Для забезпечення необхідних сенсорних характеристик до матеріалу газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів висувається ряд вимог, серед яких основними є:

– здатність до адсорбції газів, що буде визначати зміну провідності адсорбційно-напівпровідникових сенсорів;

– хімічна інертність, що дозволяє досягти стабільності роботи сенсорів протягом тривалого часу, і, таким чином, покращити метрологічні показники приладу, в якому використовують ці сенсори, та значно знизити вартість його обслуговування.

У найбільшій мірі цим вимогам відповідають такі оксиди, як SnO_2 [7, 10, 16, 18, 22, 37, 39, 44 – 46], ZnO [1, 6, 47 – 49], TiO_2 [3,50 – 53], WO_3 [54 – 56]

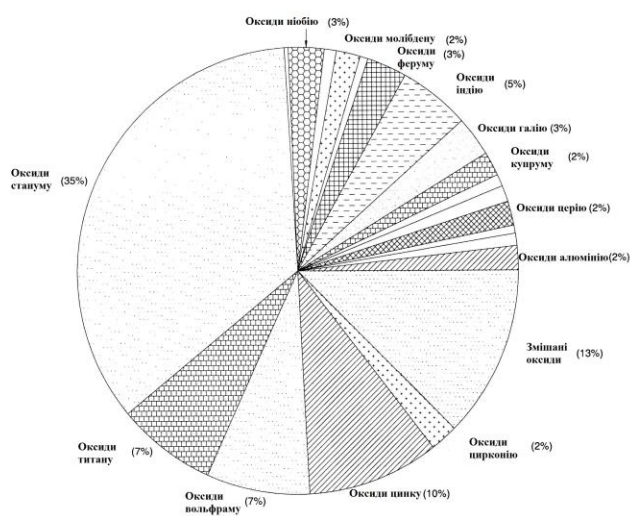


Рис.1.3. Відносна кількість публікацій по використанню різних оксидних матеріалів в газових сенсорах [37].

та ін. За рахунок своїх фізико-хімічних властивостей лідуєче положення серед інших оксидів займають оксиди олова, зокрема, SnO_2 (рис.1.3) та змішані оксиди на його основі, зокрема $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ [57 – 65] та ін.

Діоксид олова кристалізується в тетрагональній структурі рутилу (просторова група $R4_2/mnm$) [60]. Елементарна комірка SnO_2 містить шість атомів: два атоми олова і чотири атоми кисню (рис.1.4).

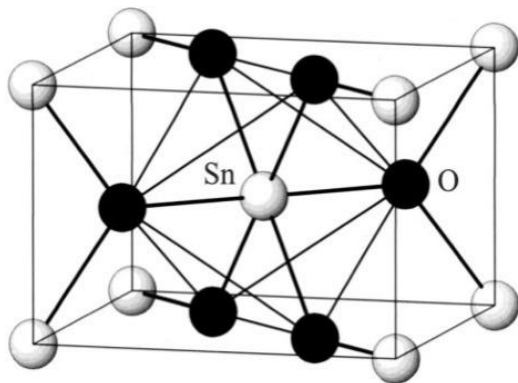


Рис.1.4. Елементарна комірка SnO_2 [66].

Діоксид олова є широкозонним напівпровідником n-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ [61], яка може варіюватися в значному діапазоні (3,6 – 5,2 еВ) залежно від методу синтезу матеріалу, розміру кристалітів та їх морфології [67 – 69].

В кристалічній гратці SnO_2 кожен з атомів олова знаходиться в оточенні атомів кисню, що розташовані у вершинах правильного октаедру, і кожен з атомів кисню оточений трьома атомами олова, що розташовані у вершинах рівностороннього трикутника. Параметри елементарної комірки SnO_2 складають $a = b = 0,47373$ нм і $c = 0,31864$ нм [70]. Величини іонних радіусів O^{2-} і Sn^{4+} мають значення, відповідно, 0,140 і 0,071 нм. При дослідженні області гомогенності фази SnO_2 [71] встановлено, що в температурному інтервалі 473 – 1423 К діоксид олова характеризується надлишковою надстехіометричною концентрацією олова, яка обумовлює дефіцит кисню. Величина відхилення складу SnO_2 від стехіометрії залежить від температури і змінюється в діапазоні 10^{-2} – 10^{-3} ат.%. Дані про природу власних атомних дефектів у SnO_2 , що отримані з аналізу залежності складу твердої фази від величини рівноважного парціального тиску пари кисню, свідчать на користь утворення в SnO_2 іонізованих вакансій кисню V_O^{2+} [71].

Склад реальної поверхні SnO_2 в значній мірі визначається умовами синтезу, зокрема, температурою та парціальним тиском кисню в газовій фазі. Видалення частини кисню з відповідних положень кристалічної гратки приводить до появи на поверхні координаційно-ненасичених атомів олова з координаційним числом 5 і 4 ($\text{Sn}_{5\text{c}}$ і $\text{Sn}_{4\text{c}}$) [72]. Таким чином, на поверхні SnO_2 наявні різні активні центри, на яких може відбуватися адсорбція молекул з газової фази: вакансії місткового кисню, вакансії кисню в другому шарі, атоми олова $\text{Sn}_{5\text{c}}$ і $\text{Sn}_{4\text{c}}$.

Адсорбція кисню і молекул води на зазначених активних центрах обумовлює наявність на поверхні гідроксильних груп і різних форм хемосорбованого кисню. Дослідження взаємодії діоксиду олова з атмосферним киснем методами ТПД, ЕПР та ІЧ-Фур'є спектроскопії [73 – 78] показало, що в інтервалі температур 100 – 500 °С відбувається хемосорбція кисню в молекулярній (O_2 , O_2^-) та атомарній формах (O^- , O^{2-}) (рис.1.5) при цьому молекулярні форми хемосорбованого кисню спостерігаються для температур нижче 150 °С (рис.1.5) [79]. Хемосорбований кисень обумовлює

наявність в діоксиді олова приповерхневого шару, що збіднений на електрони.

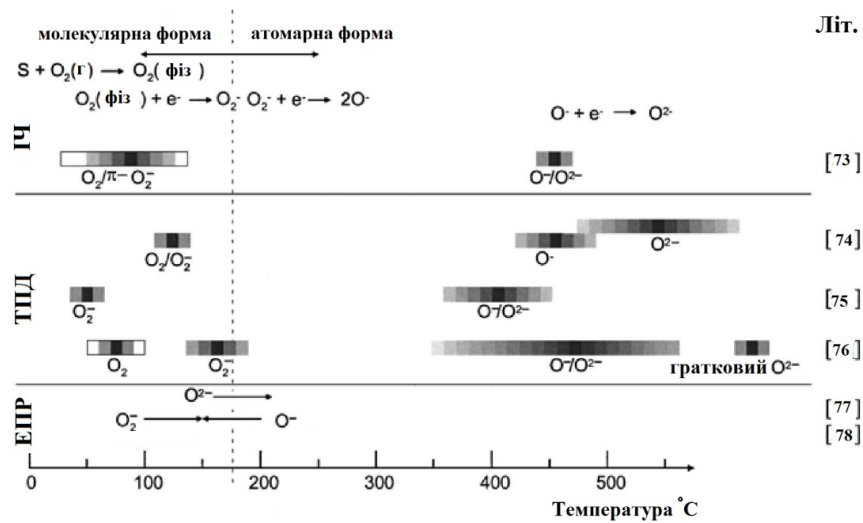
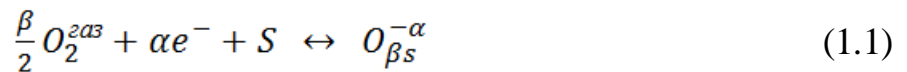


Рис.1.5. Схематичне зображення температурних умов утворення різних видів хемосорбованого кисню на SnO₂ [79].

Рівняння, що описує хемосорбцію кисню можна представити так [79]:



де $O_2^{2\alpha S}$ – це концентрація атмосферного кисню; e^- – це електрон, що має енергію, достатню для подолання бар'єру, зумовленого негативним зарядом поверхні (концентрація таких електронів надалі позначається як n_s); S – вільні поверхневі вакансії; $O_{\beta S}^{-\alpha}$ – це форми хемосорбованого кисню з різним значенням α і β ($\alpha = 1$ для однозаряджених форм, $\alpha = 2$ для двозаряджених форм; $\beta = 1$ для атомарних форм, $\beta = 2$ для молекулярних форм).

Лімітуючою в процесі хемосорбції є величина енергії активації/дисоціації кисню. Енергії активації адсорбції та десорбції входять в значення констант швидкості $k_{\text{адс}}$ та $k_{\text{дес}}$. В стані динамічної рівноваги згідно рівняння (1.1) можна записати:

$$k_{\text{адс}}[S]n_s^\alpha p_{O_2}^{\beta/2} = k_{\text{дес}}[O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (1.2)$$

Нехай $[S_t]$ – це загальна концентрація вакансій, на яких відбувається хемосорбція кисню:

$$[S] + [O_{\beta S}^{-\alpha}] = [S_t] \quad (1.3)$$

тоді ступінь заповнення поверхні киснем можна виразити так :

$$\theta = \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{[S_t]} \quad (1.4)$$

Враховуючи рівняння (1.4) в рівнянні (1.2) можна одержати:

$$(1 - \theta)k_{\text{адс}} n_S^\alpha p_{O_2}^{\beta/2} = k_{\text{дес}} \theta \quad (1.5)$$

Звідки можна записати

$$n_S^\alpha = \frac{k_{\text{дес}} \theta}{p_{O_2}^{\beta/2} (1 - \theta) k_{\text{адс}}} \quad (1.6)$$

Рівняння (1.6) виражає взаємозв'язок між ступенем заповнення поверхні хемосорбованим киснем і концентрацією електронів, що беруть участь у формуванні провідності.

Кількість хемосорбованого кисню в свою чергу також залежить від багатьох чинників, зокрема важливим фактором, що впливає на структурно-адсорбційні та сенсорні властивості оксидних напівпровідникових матеріалів є розмір частинок та їх морфологія. Відомо, що нанорозмірність матеріалів газочутливого шару сенсорів в значній мірі може покращувати сенсорні характеристики [80].

На сьогоднішній час створено багато підходів для синтезу нанорозмірних матеріалів, які умовно можна поділити на фізичні і хімічні. До фізичних методів одержання нанорозмірного діоксиду олова можна віднести методи вакуумного напилення, такі як електронно-променеве випаровування [81], лазерна абляція [82], магнетронне розпилення [83], епітаксія молекулярним пучком [84] та диспергаційні методи, зокрема, ультразвукове подрібнення [85]. Серед хімічних методів, якими одержують нанорозмірний SnO₂, найбільше розповсюдження отримали такі методи як співосадження [86 – 90], темплатний синтез [91], хімічне осаження з газової фази (CVD – chemical vapor deposition) [92 – 96], синтези з використанням

металоорганічних сполук [97], золь-гель синтез [98 – 101]. Серед переваг, що мають фізичні методи одержання матеріалів можна відмітити високу чистоту синтезованих матеріалів, можливість напилення матеріалу безпосередньо на сенсорну плату, технологічність процесів. Натомість хімічні методи синтезу SnO_2 дають можливість варіювати в широких межах склад газочутливого шару сенсора, створюючи багатокомпонентні системи [102 – 105] та контролювати морфологію матеріалу, що, як відомо [106 – 108], в значній мірі може впливати на сенсорні характеристики. Так, при дослідженні залежності між площею питомої поверхні, чутливістю та каталітичною активністю в реакціях окиснення H_2 та CO [109] встановлено, що при зростанні $S_{\text{пит}}$ від 55 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$, чутливість сенсорів до водню зростає більш ніж в 5 разів, та більш ніж у 2 рази для CO .

Вплив морфології сенсорних матеріалів на їх чутливість до водню досліджено в роботі [107]. Нанорозмірний діоксид олова з частинками голчатої (а), листової (б), гроноподібної (в) та сферичної форми (г) (рис 1.6) було отримано гідротермальним синтезом, варіюючи умови синтезу, зокрема, співвідношення вихідних прекурсорів та використовуючи різні розчинники. За даними методу BET для цих матеріалів величина питомої поверхні найбільша для SnO_2 з голчатою структурою, і складає 30,4 $\text{м}^2/\text{г}$, для матеріалу з сферичними частинками $S_{\text{пит}} = 21,3 \text{ м}^2/\text{г}$, для матеріалів із листовою формою $S_{\text{пит}} = 20,8 \text{ м}^2/\text{г}$ і 18,2 $\text{м}^2/\text{г}$ для SnO_2 з гроноподібною формою. Найвищий відгук при дії 200 ppm H_2 спостерігався для сенсорів, що створені на основі SnO_2 з частинками голчатої форми. Автори пояснюють такий результат

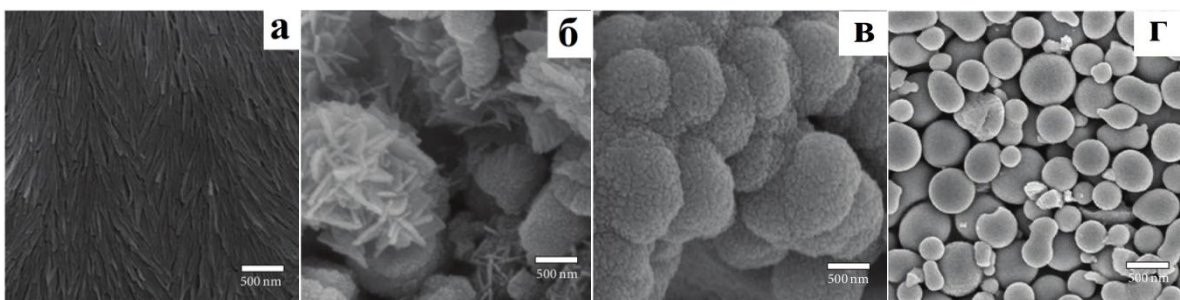


Рис.1.6. FE-SEM мікрофотографії SnO_2 , що має частинки різної форми: а – голчата, б – листовая, в – гроноподібна, г – сферична [107].

більшою питомою поверхнею та наявністю каналів у матеріалі з частинками такої форми, в яких відбувається транспорт газів, що полегшує дифузійні процеси.

Подібну залежність чутливості сенсорів від морфології поверхні спостерігали в роботі [108], де діоксид олова було отримано в трьох модифікаціях – нанокластерах, нанонитках та нанострижнях (рис.1.7). Перед дослідженням сенсорних характеристик матеріалу, він попередньо проходив тривалий цикл високотемпературного тренування (72 години при 240 °C).

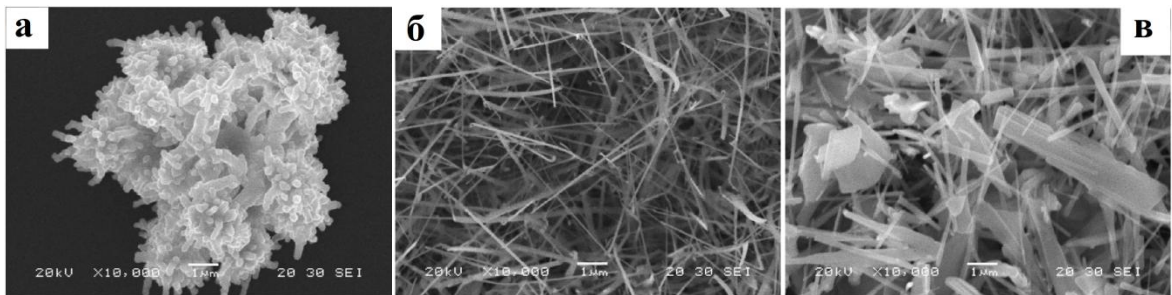


Рис.1.7. FE-SEM мікрофотографії SnO_2 різної морфології: а - нанокластери, б - нанонитки, в – нанострижні [108].

Дослідження чутливості сенсорів до дії 500 ppm H_2 , CH_4 , CO та парів етанолу показали [108], що найвищий відгук (чутливість) спостерігається для сенсорів, що виготовлені з матеріалу у вигляді нанониток. Такий ефект зумовлений трьома основними чинниками: по-перше, великим відношенням питомої поверхні матеріалу до його об'єму, по-друге, більшою термічною стабільністю ниткоподібного матеріалу порівнянно з діоксидом олова, що містить кластери, попереднє тренування якого, ймовірно, обумовлює агрегацію наночастинок. По-третє, матеріал, що представлений нанонитками утворює павутиноподібну структуру, яка дозволяє задіяти всю поверхню в адсорбційних процесах. Таким чином, важливу роль у формуванні сенсорної чутливості відіграє морфологія матеріалу, і її цілеспрямоване формування дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями.

Одним з методів синтезу, що дозволяє контролювати морфологію матеріалів, є золь-гель синтез. Він полягає в тому, що до розчину прекурсорів

вводяться гідролітичні агенти, що зумовлюють утворення нанорозмірних частинок золю з подальшим утворенням гелю. Перспективність використання золь-гель синтезу для одержання функціональних наноматеріалів підтверджується зростанням кількості наукових публікацій, що присвячені отриманню цим методом сенсорних матеріалів (рис.1.8, а), серед яких значна частина стосується нанорозмірного SnO₂ (рис.1.8, б).

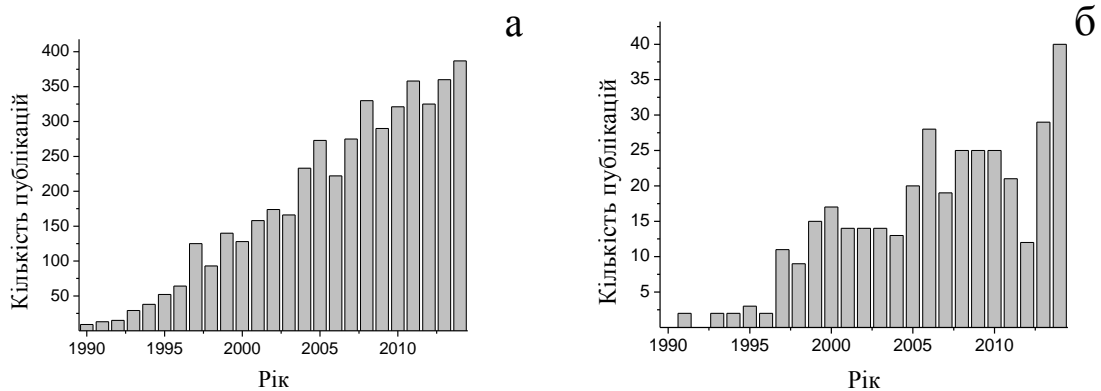


Рис.1.8. Кількість публікацій за 1990 – 2014 рр., що присвячені використанню золь-гель методу для отримання сенсорних матеріалів (а) та кількість публікацій згідно з SciVerse Scopus (жовтень 2015), що присвячені отриманню сенсорного матеріалу на основі SnO₂ золь-гель методом (б).

В золь-гель синтезі використовуються речовини, що за певних умов можуть утворювати полімолекули, полісольватовані групи та міцели, з яких в подальшому формуються зародки наночастинок. Як прекурсори можуть використовуватися практично будь-які, як правило, гідролізуючі сполуки – алкоксиди Si, Al, Ti, Sn, Zr та інші [105]. Для проведення процесів гідролізу і поліконденсації (гідролітичної поліконденсації), в реакційне середовище вводять воду. При створенні функціональних матеріалів часто до золю вводять модифікуючі добавки, роль яких полягає в створенні центрів адсорбції на поверхні, контролю реологічних характеристик гелю і його стабільності і т.д. Це можуть бути водо- та спирторозчинні солі та кислоти, органічні низько- і високомолекулярні сполуки. У результаті гідролітичної поліконденсації молекул прекурсорів утворюються наночастинок, розмір

яких зазвичай знаходиться в діапазоні 1 – 100 нм. По мірі «дозрівання» або «старіння» золю починаються процеси агрегації частинок, які поступово приводять до утворення тривимірної структури [105]. Введення легуючих добавок можна проводити *in situ*, додаючи певну кількість розчину солей або кислот, в яких містяться допуючі елементи [98], що часто визначає властивості матеріалу.

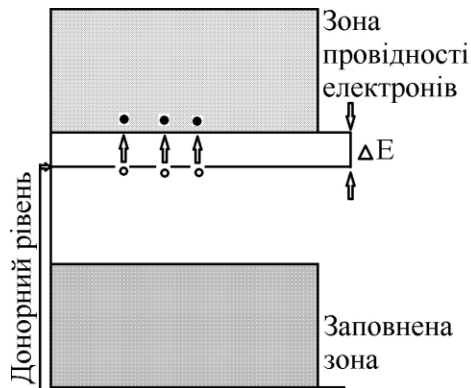


Рис.1.9. Схема енергетичних рівнів напівпровідника n-типу

Крім морфології, важливим фактором, що визначає сенсорні характеристики, є склад газочутливого шару сенсора. Для зниження електричного опору сенсора до складу матеріалу його газочутливого шару часто вводять електронодонорні добавки, такі як Sb, As, Bi [62,89, 110 – 111]. Введення до складу діоксиду олова стибію обумовлює виникнення донорних рівнів (рис.1.9), які знаходяться поблизу дна зони провідності SnO₂. Для переведення електрона з донорного рівня в зону провідності зазвичай необхідна незначна енергія ΔE , яку донорний атом може отримати при температурному збудженні. За рахунок наявності донорних рівнів у напівпровіднику виникає електронна домішкова провідність.

В разі потреби збільшення опору сенсорів на основі діоксиду олова до його складу вносять електроно-акцепторні добавки (In, Cl, F та ін.), що обумовлюють виникнення акцепторних рівнів, які знаходяться вище краю заповненої енергетичної зони. Так як акцепторні енергетичні рівні лежать нижче донорних, то при одночасному введенні в матеріал добавок різного типу, відбувається своєрідна «компенсація домішок»: електрони донорів опускаються на вільні рівні акцепторів, і відбувається рекомбінація електронів і дірок. Електрони донорів «закріплюються» на акцепторних атомах, і загальне число носіїв заряду в напівпровіднику зменшується.

Як акцепторну домішку в [112] вводили добавки InCl_3 , що дозволило підвищити чутливість сенсорів до 1000 ppm водню практично в 4 рази. Вміст InCl_3 варіювався від 10 до 50 мас.% і максимальна чутливість спостерігалась для матеріалу з 20 мас.% InCl_3 , який мав найбільші значення електричного опору. Цікавим є той факт, що сенсори на основі $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ були більш чутливими до 1000 ppm CO та CH_3OH , ніж до 1000 ppm водню, хоча зазвичай сенсори на основі SnO_2 виявляють більшу чутливість до останнього.

Дослідження впливу добавок індію різної концентрації на чутливість сенсорів на основі SnO_2 до H_2 [113] показало, що максимальна чутливість сенсорів до 20 000 ppm водню ($R_0/R_{\text{H}_2} = 50$) спостерігалась для матеріалу з 19 мас.% In_2O_3 , подальше зростання кількості In_2O_3 обумовлювало зниження чутливості сенсора, і при досягненні концентрацій 50 мас.% та вище чутливість до водню практично не змінювалась. Автори пояснюють це тим, що при концентраціях In_2O_3 , що вищі за 50 мас.%, струм в газочутливому шарі проходить по каналам провідності, що утворені частинками In_2O_3 .

Варто зауважити, що введення напівпровідникових добавок може змінювати тип провідності сенсорів на основі SnO_2 . Зокрема, в роботі [114] досліджувалися сенсорні характеристики ZnO/SnO_2 (2,6 мол.% Zn) до різних концентрацій водню та було встановлено, що в залежності від концентрації водню n-тип провідності сенсорів змінюється на p-тип (рис.1.10, а, б).

Для концентрацій водню від 20 до 1200 ppm спостерігається зростання величини електричного опору, в порівнянні з опором сенсора на повітрі, що на думку авторів свідчить про сенсорний відгук, зумовлений провідністю p-типу (рис.1.10, а). Для концентрацій водню більших за 1200 ppm водню, для сенсорів характерна провідність n-типу. Зміна типу провідності в сенсори залежить не лише від концентрації водню, а і від часу. Наприклад, для концентрації 2000 ppm H_2 опір сенсора спочатку зменшується (провідність n-типу), потім зростає (провідність p-типу), потім знову зменшується (провідність n-типу) (рис.1.10,б).

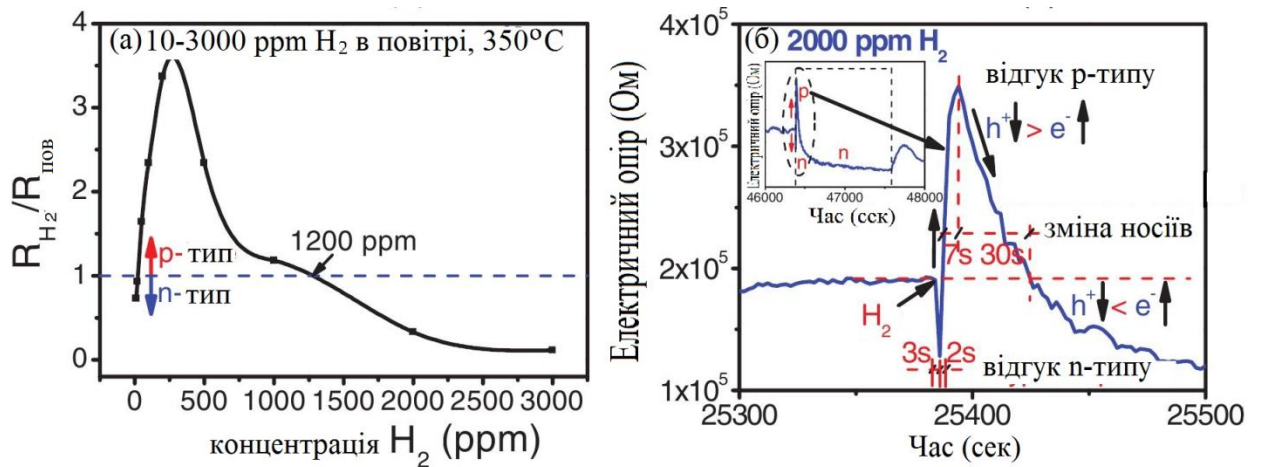


Рис.1.10. Зміна типу провідності сенсора на основі ZnO/SnO_2 : а - при збільшенні концентрації водню; б - від часу при дії 2000 ppm H_2 [114].

Для недопованого SnO_2 характерна наявність на поверхні широкого спектру адсорбційних центрів, тому виділити внесок певного типу молекул газової фази в сумарний електричний сигнал доволі важко, що і обумовлює низьку селективність SnO_2 . Іноді, введення легуючих добавок, окрім покращення сенсорних властивостей матеріалу, може значно підвищувати селективність матеріалу. В роботі [115] підвищення селективності до водню відносно CO , CH_4 , NH_3 та бутану було досягнуто за рахунок введення добавок Al , при цьому матеріал, що містив 1 мас.% Al мав найвищу чутливість до 100 ppm H_2 , яка більш ніж в 2 рази перевищувала чутливість недопованого матеріалу. Автори пояснюють це тим, що при введенні катіонів Al^{3+} у вузли кристалічної ґратки діоксиду олова, збільшується нестехіометричність складу матеріалу, і зростає кількість кисневих вакансій, на яких хемосорбується кисень.

Варто зауважити, що діоксид олова може сам слугувати як добавка для збільшення чутливості та селективності сенсорів на основі оксидних матеріалів. В роботі [116] для сенсорів на основі Fe_2O_3 з добавками SnO_2 автори спостерігали значне зростання чутливості до толуолу ($R_0/R_{\text{толуолу}} = 25$), при цьому сенсорний відгук до таких газів як NH_3 , CO , H_2 , C_4H_8 , парів ацетону, етанолу та формальдегіду був незначним ($R_0/R_{\text{газ}} = 1 - 3,5$).

Окрім покращення сенсорних характеристик, введення добавок в деяких випадках покращує і термічну стабільність матеріалу [117, 118]. Останнє може відбуватися за рахунок зосередження допуючих добавок на міжзеренних границях, що запобігає агрегації наночастинок при високих температурах. Окрім цього, введення легуючих добавок часто приводить до зниження робочої температури сенсорів, що зменшує негативний вплив рекристалізаційних процесів на сенсорні характеристики.

1.3. Вплив каталітично-активних добавок та складу матеріалу на його сенсорні характеристики

Характеристики адсорбційно-напівпровідникового сенсору, зокрема, його чутливість, селективність та швидкодія, визначаються перебігом каталітичної реакції окиснення аналізованого газу на його поверхні, тому для покращення сенсорних характеристик до складу газочутливого шару часто вводять добавки, які проявляють каталітичну активність в цій реакції.

На сьогоднішній день не існує єдиного підходу для вибору оптимальної каталітично-активної добавки для сенсорних матеріалів. В [119] основним критерієм вибору каталітично-активної добавки є відповідність каталізатора певному типу каталізу – окисно-відновному чи кислотно-основному. Вибір каталітично-активних добавок різної природи в залежності від кислотно-основних властивостей аналізованого газу відображено в табл.1.2. Запропонований в [119] підхід до вибору добавок має суттєвий недолік, так як він не враховує вплив добавок різної хімічної природи на напівпровідникові властивості власне діоксиду олова.

Існує багато робіт, в яких для детектування водню та СО успішно використовують в ролі допуючих добавок оксиди перехідних металів [120 – 125]. Вибір допуючих добавок може також базуватись на підходах, де як параметр вибору добавки використовується її вплив на величину електронегативності діоксиду олова [126] чи зміна роботи виходу електрона із SnO₂ [127].

Таблиця 1.2

Матеріали на основі модифікованого SnO₂ для газових сенсорів [119]

Гази, що детектуються			
Гази без виражених кислотно-основних властивостей CH ₄ , H ₂ , CO	Основи, аміни, NH ₃	Кислоти, H ₂ S	Складні органічні молекули з різними функціональними групами CH ₃ CN, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃
Модифікатори			
Кластери благородних металів Pt, Pd, Au, Ru та їх оксидів	Кислотні оксиди металів MoO ₃ , V ₂ O ₅	Основні оксиди металів CuO, FeO, La ₂ O ₃ , In ₂ O ₃	а) Основні оксиди металів CuO, FeO, La ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ б) Кластери благородних металів Pt, Pd, Au, Ru та їх оксидів

Вплив добавок Co, Ni, Fe та Cu на чутливість сенсорів до H₂ та CO та каталітичну активність в реакціях окиснення цих газів було ґрунтовно досліджено в роботі [128]. Встановлено, що введення добавок Co, Ni, Fe та Cu до SnO₂ приводить до зростання чутливості сенсорів до водню, зокрема, при введенні добавок Co чутливість сенсора до 40 ppm H₂ порівняно з недопованим матеріалом зростає більш ніж в 2 рази. Добавки Co, Ni, Fe обумовлюють зростання електричного опору сенсорів, при цьому залежність опору матеріалу та чутливості до 40 ppm водню від концентрації введених добавок для всіх трьох металів проходить через максимум. На думку авторів [128] введення легуючих добавок приводить до зменшення розміру зерен матеріалу газочутливого шару, що збільшує кількість міжзеренних границь, і, відповідно, збільшує кількість хемосорбованого кисню та чутливість сенсорів. Для Cu пропонуються також і інші механізми впливу легуючих добавок, згідно з якими, наприклад, введення Cu призводить до зменшення опору сенсора, при цьому чутливість сенсора до водню в порівнянні з

недопованим матеріалом збільшується незначно. Автори [128] пояснюють такий вплив добавок Cu на величину електричного опору на повітрі тим, що він здатний до заміщення атомів олова в кристалічній ґратці, а так як купрум є електронодонорним матеріалом, то опір напівпровідникового матеріалу зменшується. Через високу провідність матеріалу з добавками Cu, зміна провідності матеріалу при адсорбційних процесах, зокрема, при хемосорбції кисню, є незначною по відношенню до зміни загальної провідності. Якщо порівнювати ряд активностей добавок перехідних металів в реакції окиснення водню з рядом чутливості сенсорів до 40 ppm водню (за виключенням Cu), то можна помітити повне співпадіння цих рядів $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$. Оскільки в сенсорних матеріалах Co, Fe, Ni утворюють оксиди, то таке розташування оксидів пов'язують зі зміною енергії зв'язку «кисень – поверхня оксиду», величина якої збільшується. При дослідженні кінетики окиснення H_2 та CO на сенсорних матеріалах з добавками Co, Ni, Fe було встановлено, що стадія розриву зв'язку «кисень – сенсорний матеріал» є лімітуючою в реакції окиснення як CO, так і H_2 . На думку авторів [128] ця стадія є спільною для обох досліджених реакцій і визначає їх швидкість, при цьому вона залежить від енергії зв'язку кисень–поверхня, саме тому експериментально отримані ряди каталітичної активності сенсорних матеріалів для реакцій окиснення H_2 та CO співпадають з чутливістю сенсорів до H_2 та CO та між собою, оскільки однаковим чином змінюється енергія зв'язку кисень – поверхня для 3d-металів в обох цих реакціях.

При дослідженні впливу 5 та 10-ти відсоткових розчинів хлоридів W, Pd та Mn введених до нанорозмірного діоксиду олова, отриманого золь-гель методом, було встановлено, що вони сприяють зменшенню середнього розміру наночастинок від 35 до 10 нм, хоча для матеріалу з добавками вольфраму спостерігалось утворення окремих агломератів [129]. Виявлено, що найбільшу чутливість до 500 ppm водню має сенсор, створений на основі матеріалу з добавками W, натомість діоксид олова, модифікований Mn не має стабільного відгуку при дії на нього водню.

Порівняння чутливості до водню сенсорів на основі нанониток SnO₂ з різним вмістом Ni [130] показало, що добавки Ni приводять до зростання чутливості сенсорів порівняно з недопованим матеріалом більш ніж у 3 рази.

В роботі [131] досліджувався вплив добавок Cr, Cu, Pd на SnO₂, що синтезований золь-гель методом. На думку авторів, Cr³⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ можуть вбудовуватись в кристалічну ґратку діоксиду олова, що обумовлює покращення чутливості сенсорів та їх динамічних властивостей. Найбільшу чутливість до 200 ppm H₂ виявляють сенсори з добавками Pd ($R_0/R_{H_2} = 25$), сенсор із добавками Cr та Cu мають чутливість, відповідно, 17 і 14.

Слід зауважити, що введення значної кількості добавок перехідних металів до матеріалів на основі SnO₂ може обумовлювати їх агрегацію на поверхні газочутливого шару і призводити до погіршення сенсорних характеристик [132].

При взаємодії водню з поверхнею матеріалу, що допований благородними металами, реакція частіше всього відбувається за двома основними механізмами: хімічним та електронним [133, 134]. Хімічний механізм передбачає двостадійний процес: спочатку молекули газу адсорбуються на кластерах і тільки потім взаємодіють з киснем матриці діоксиду олова. Активація та перенесення адсорбованих молекул через кластери платинових металів на атоми носія відоме як явище "спіловера" [135 – 140]. Ефект спіловера приводить до збільшення швидкості взаємодії водню з хемосорбованим на діоксиді олова киснем. При цьому концентрація вільних носіїв заряду в SnO₂ визначається парціальним тиском газу. Електронний механізм взаємодії передбачає хімічну взаємодію молекул газової фази з кластерами, яка призводить до зміни ступеня окиснення платинових елементів (наприклад, відновлення PdO до Pd). Цей процес також супроводжується зміною роботи виходу електрона з поверхні діоксиду олова.

Очевидно, що двома моделями не обмежуються усі можливі механізми впливу каталітичних добавок. У ряді робіт (наприклад, [141, 142]) вказується, що при температурах нижче 470 К молекули CO не можуть адсорбуватись на

чистій поверхні діоксиду олова, тому сенсорний відгук на CO спостерігається при $T > 530 \text{ K}$ з максимумом при 570 K . Разом з тим, внесення каталітично активних металів (платини, або паладію) сприяє адсорбції CO на частинках каталізатора і виникненню сенсорного відгуку в області низьких температур, включаючи кімнатні температури [143 – 145]. Для реакції окиснення CO до CO_2 виділяють наступні механізми: (а) спіловер CO і спіловер кисню з частинок Pt- або Pd-вмісного каталізатора на поверхню діоксиду олова та їх взаємодію на SnO_2 ; (б) взаємодія монооксиду вуглецю і кисню на поверхні частинок металу (Pt, Pd); (в) спіловер CO до напівпровідника і спіловер кисню до металу; (г) локальне підвищення температури на активних центрах. При цьому для окиснення CO кисень може залучатися: (а) з молекул кисню, що дисоціативно хемосорбовані на поверхні SnO_2 або на частинках металу (Pt, Pd) (б) з кристалічної ґратки діоксиду олова, (в) із сполук PtO або PdO, які можуть бути присутніми в частинках Pt- або Pd-вмісного каталізатора.

В роботі [146] було досліджено вплив добавок Pt, Pd та Au на характеристики сенсорів водню. Тонкі плівки Pt, Pd, Au/SnO_2 ($\sim 100 \text{ nm}$) отримували методом магнетронного розпилення; при цьому до складу мішені, на яку здійснювалося напилення, вводили 1,52 ат.% Sb (у Pt, Pd/ SnO_2 плівки) та 0,49 ат.%Sb (у плівки Au/SnO_2) для утворення додаткових донорних рівнів, і, відповідно для зниження величини електричного опору сенсорів на повітрі. Було встановлено, що введення до складу плівок Pt та Pd збільшувало опір сенсора на 3 – 4 порядки. На думку авторів [146], такий ефект пояснюється тим, що під час стабілізуючого відпалювання сенсорного матеріалу в процесі кристалізації SnO_2 введені в об'єм частинки Pt та Pd зосереджуються на поверхні мікрокристалів. Через взаємодію добавок з ґратковим киснем збільшується густина надстехіометричного олова, що створює нові центри адсорбції кисню. Це обумовлює збільшення електричного опору сенсора на повітрі. Добавка золота приводить до зниження кількості хемосорбованого кисню, що зменшує сенсорний відгук до газів-відновників, однак, збільшує чутливість сенсорів до NO_2 . Автори

припускають, що введення атомів Au обумовлює зниження густини хемосорбованого кисню, що веде до звільнення центрів адсорбції, на яких відбувається хемосорбція NO_2 . Другим важливим фактором, що сприяє підвищенню чутливості до NO_2 , є зниження величини потенційного бар'єру, в результаті чого полегшується захоплення електронів з зони провідності та утворення негативно заряджених іонів NO_2^- .

Висока активність благородних металів, зокрема Pd, в реакції окиснення водню може суттєво покращувати характеристики сенсорів H_2 . Зокрема, в роботі [147] було досліджено вплив допування нанониток діоксиду олова паладієм. Кількість введеного паладію варіювалася в широкому діапазоні – від 1 до 30 мас.%, при цьому спостерігалось зниження робочої температури сенсорів від 10 до 140 °C. Для сенсорів з високим вмістом паладію (10 та 30 мас.%) максимум чутливості до 50 ppm водню спостерігався при 100 і 80 °C, відповідно. Зниження робочої температури для сенсорів з 10 та 30 мас.% Pd дозволило збільшити селективність до водню відносно CH_4 , CO , NH_3 , C_2H_2 , парів ацетону та толуолу, що можна пояснити тим, що при зниженні температури сенсорів швидкість окиснення названих газів хемосорбованим киснем стає незначною і перестає впливати на провідність сенсора. Разом з тим, хоча сенсори з високою концентрацією паладію при порівняно низьких температурах мають достатню чутливість до водню, вони мають і суттєвий недолік – швидкий «вихід» сенсорного сигналу на насичення, внаслідок чого концентраційний діапазон вимірювання водню є малим.

Введення малих концентрацій паладію також має певні недоліки, зокрема в роботі [148] до діоксиду олова, отриманого з різних прекурсорів ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) вводилося 0,5 та 1 мас.% Pd. Зменшення вмісту Pd в отриманих сенсорах порівняно з даними, наведеними в [147], обумовило високу робочу температуру (300 – 350 °C), чутливість до 50 000 ppm H_2 складала $R_0/R_g = 1,5 - 6$, при цьому швидкодія сенсорів була незадовільною і складала 60 сек, а τ_{relax} 180 сек.

В роботі [149] досліджували вплив методу нанесення каталітично активних добавок Pt, Pd та Au на сенсорні властивості матеріалу. Внесення добавок здійснювали методом просочування матеріалу розчинами солей заданої концентрації та введенням добавок безпосередньо при синтезі матеріалу. З одного боку, введення добавок благородних металів у вихідний розчин інгібує ріст частинок діоксиду олова, з другого боку – введення таких добавок методом просочування не впливає на розмір синтезованих частинок, який задається виключно температурними умовами спікання. Автори відмічають, що чутливість до 100 ppm CO матеріалів, допованих 0,2 мас.% Pt методом просочування є вищою за чутливість аналогічних матеріалів, з вмістом 2 мас. % Pt допованих платиною при синтезі. На думку авторів, це можна пояснити тим, що добавки Pt, введені методом просочування, у більшій мірі впливають на зміну електричного опору сенсорів, і, таким чином, на їх чутливість.

Таким чином, на сьогоднішній день для забезпечення високих сенсорних характеристик при порівняно низьких робочих температурах сенсорів до складу газочутливих матеріалів на основі SnO₂ вноситься значна кількість металів платинової групи, зокрема у випадку паладію до 30 мас.%, що значно здорожчує їх вартість при серійному виробництві. Натомість для сенсорів, що містять відносно невелику кількість паладію (0,5 – 1 мас. % Pd) не спостерігається значний відгук сенсора навіть при дії великих концентрацій водню. Слід відмітити, що для спрямованого одержання високочутливих сенсорів водню з заданими характеристиками необхідно детально вивчити вплив кількості металів платинової групи, зокрема паладію, як на каталітичні властивості сенсорних матеріалів, так і на величину електричного опору сенсорів на повітрі, їх чутливість, швидкодію та стабільність. Такі дослідження важливі також для поглиблення уявлень про механізм дії сенсорів та процеси формування їх чутливості.

1.4. Механізм дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Для створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню з певними сенсорними характеристиками необхідне розуміння детального механізму дії сенсорів на основі напівпровідникових матеріалів.

Відомо, що хемосорбція кисню з газової фази на поверхні оксидних напівпровідників приводить до утворення подвійного електричного шару і формування поверхневого акцепторного рівня в напівпровідниках n-типу [150]. Частина вакансій, що розташована поблизу поверхні, може захоплювати кисень з навколишньої атмосфери. При цьому концентрація вільних вакансій у приповерхневому шарі знижується в порівнянні з об'ємом кристалу. Утворений в результаті взаємодії об'ємний заряд у приповерхневому шарі напівпровідника призводить до викривлення зони провідності, валентної зони, донорного і акцепторного рівнів поблизу поверхні. Таким чином, у приповерхневій ділянці SnO_2 утворюється збіднений шар, концентрація електронів в якому менше, ніж в об'ємі. Протяжність цього шару L визначається Дебаївським радіусом екранування в напівпровідниковому матеріалі L_D [150] і висотою поверхневого бар'єра Шотткі V_s [151].

Радіус екранування Дебая в матеріалі визначається рівнянням:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{q^2 n_B}} \quad (1.7),$$

де ε_0 – електрична стала; ε – діелектрична проникність напівпровідника; k_B – стала Больцмана; q – заряд електрона; n_B – концентрація заряджених частинок (електронів та дірок).

Величина поверхневого бар'єру Шоткі, в свою чергу, визначається зарядом поверхні Q_s :

$$V_s = \frac{Q_s^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0 q n_B} \quad (1.8),$$

Зменшення розмірів кристалітів, збільшення об'єму пор і каналів в сенсорному матеріалі збільшує внесок поверхневої складової в загальну величину електропровідності.

При відсутності масоперенесення між поверхнею і об'ємом твердого тіла в умовах хемосорбції провідність полікристалічної системи визначається електронними властивостями об'єму кристалітів і транспортом носіїв заряду через міжкристалічні бар'єри. Можна виділити два механізми електропровідності полікристалічного матеріалу [150]: механізм поверхневих пасток та механізм бар'єрної провідності.

Механізм поверхневих пасток передбачає, що провідність напівпровідникового матеріалу визначається зміною концентрації носіїв заряду в збідненому шарі. При цьому міжкристалічні бар'єри не вносять істотного внеску у електропровідність. Такий механізм реалізується у випадку поверхневої провідності при адсорбції на монокристалічному матеріалі, або якщо міжкристалічні бар'єри малі. Основною характеристикою в цьому випадку є товщина збідненого шару.

Механізм бар'єрної провідності базується на твердженні, що загальна концентрація носіїв заряду приймається постійною, а змінюється їх рухливість. Цей випадок характерний для будь-якого полікристалічного матеріалу, якщо величина міжкристалічних бар'єрів більше kT . Важливо відзначити, що збіднення носіями заряду приповерхневого шару і формування поверхневого потенційного бар'єру характерне для обох механізмів. Однак у першому випадку носії заряду рухаються вздовж потенційного бар'єру, а в другому – через потенційний бар'єр. Питання про те, який з механізмів електропровідності реалізується в кожному конкретному випадку, складний.

У той же час, для нанорозмірних матеріалів, розмір кристалітів яких співставний з дебаєвською довжиною екранування L_D , малоімовірним є формування потенційного бар'єру на кожній міжкристалічній границі [151]. Якщо $L_D > D/2$, де D – діаметр кристалітів, то весь об'єм кристалічного зерна

виявляється збідненим електронами, і поверхнєве викривлення зон відсутнє, тобто реалізується випадок «плоских зон». Автори [152, 153] оцінили висоту міжкристалічних бар'єрів залежно від розмірів і форми кристалітів для моделі рухомих донорних атомів (випадок високих температур). Згідно з отриманими результатами, при зменшенні розмірів кристалітів висота бар'єрів істотно знижується, при цьому форма кристалітів не має значного впливу на висоту бар'єру.

Оскільки реальна структура і розміри кристалітів мають істотний вплив на інтегральну провідність матеріалу [150, 151], залежно від будови необхідно розрізняти компактні і поруваті шари провідності (рис.1.11). Для компактних шарів важливим є співвідношення між товщиною плівки h і глибиною збідненого шару L_D (рис. 1.11, б) [150]. У випадку коли $h > L_D$, реакції, що перебігають на поверхні, не впливають на провідність внутрішнього об'єму шару. При цьому перенесення носіїв заряду відбувається по внутрішньому об'єму, який має менший опір порівняно з поверхнею. Оскільки проходження струму відбувається паралельно поверхні, зміна інтегрального опору матеріалу в присутності молекул газової фази виявляється незначною. Якщо $h < L_D$, то весь об'єм плівки виявляється

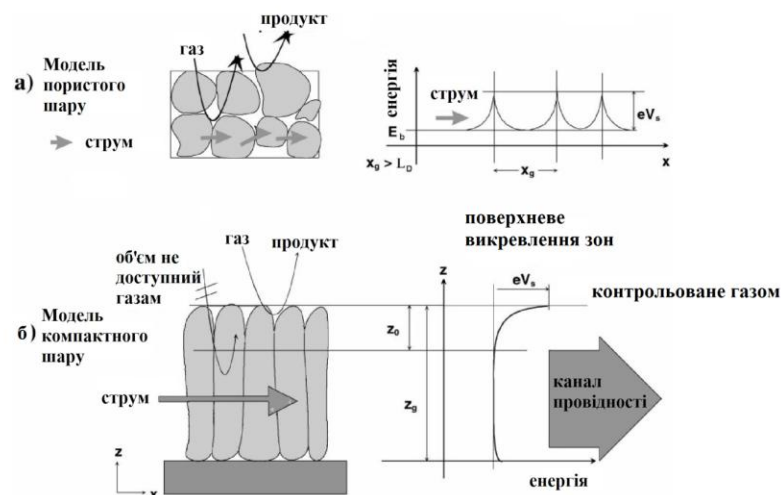


Рис.1.11. Структура пористого газочутливого шару сенсора та механізм формування сенсорного відгуку (а); структура компактного газочутливого шару сенсора та механізм формування сенсорного відгуку (б) [150]

збідненим на носії заряду. У цьому випадку введення в атмосферу газів-відновників приводить до збільшення концентрації носіїв заряду і зменшенню глибини збідненого шару.

У пористих шарах механізм провідності ускладнюється наявністю міжзернових контактів і перемичок. Під перемичкою мається на увазі область гомогенного контакту, яка не є зарядженою міжкристалічною границею [154]. Збільшення діаметру кристалітів D в значній мірі знижує висоту бар'єру на міжзерновій границі. Різні типи міжзернових перемичок представлені на рис. 1.12 [154]. У випадку, коли $D > 2L$ (L – глибина збідненого шару) утворюється канал провідності струму, і адсорбція кисню впливає тільки на товщину каналу провідності (рис. 1.12 а); при $D < 2L$ висота бар'єру занижена і адсорбція кисню слабо впливає на висоту бар'єру (рис. 1.12, б); коли $D = 0$, виникає подвійний бар'єр Шоткі і адсорбція кисню впливає на висоту бар'єру (рис. 1.12 в). Слід зазначити, що нульовий радіус перемички не означає відсутність контакту між зернами.

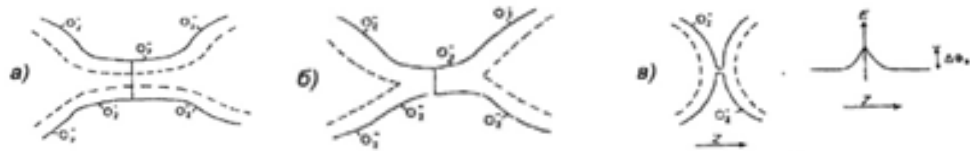


Рис. 1.12. Різні типи контакту двох кристалітів а - $D > 2L$, б- $D < 2L$, в - $D = 0$.

Бар'єрний механізм провідності може бути характерний тільки для досить крупнокристалічних зразків ($D \gg 2L$). Спікання зразків, що призводить до зрощення кристалітів, збільшення діаметра перемичок і перерозподілу донорних домішок в об'ємі кристалітів в результаті дифузійних процесів може приводити до зменшення вкладу бар'єрного механізму провідності.

Однак бар'єрний механізм провідності може бути пов'язаний не тільки з існуванням бар'єрів на границях кристалітів. Як правило, для нанокристалічних матеріалів характерне об'єднання одиничних кристалітів в агломерати, що обумовлює зниження загальної поверхневої енергії. Розмір агломератів порядку 0.1 – 1 мкм може значно перевищувати Дебаївський

радіус екранування. Автори [154] пов'язують утворення бар'єрів у діоксиді олова саме з наявністю границь в агломератах.

Сенсорний відгук формується при взаємодії газу-відновника з хемосорбованим на поверхні киснем [155]. В реальних системах сенсорний відгук залежить від багатьох факторів: товщини плівки, концентрації аналізованого газу, робочої температури сенсора, наявності каталітично активних добавок та ін.

Сенсорні властивості напівпровідникових матеріалів залежать від розмірів частинок, і на даний момент є багато робіт, що вказують на їх поліпшення при переході від мікрокристалічних до нанорозмірних матеріалів [156 – 159] (рис.1.13, а). Зокрема, в [159] при зменшенні розмірів кристалітів нижче 10 нм спостерігається зростання чутливості сенсорів до CO та водню (більш ніж в 5 та в 3 рази, відповідно). Це можна пояснити тим, що при зменшенні розмірів кристалітів зростає відношення величини поверхні частинок до їх об'єму, і при досягненні розміру в 6 нм, весь об'єм частинки стає об'ємом просторового заряду, який визначається кількістю хемосорбованого кисню. В такому випадку величина електричного опору сенсора буде обумовлюватися виключно поверхневими процесами, що і впливатиме на зростання чутливості сенсора.

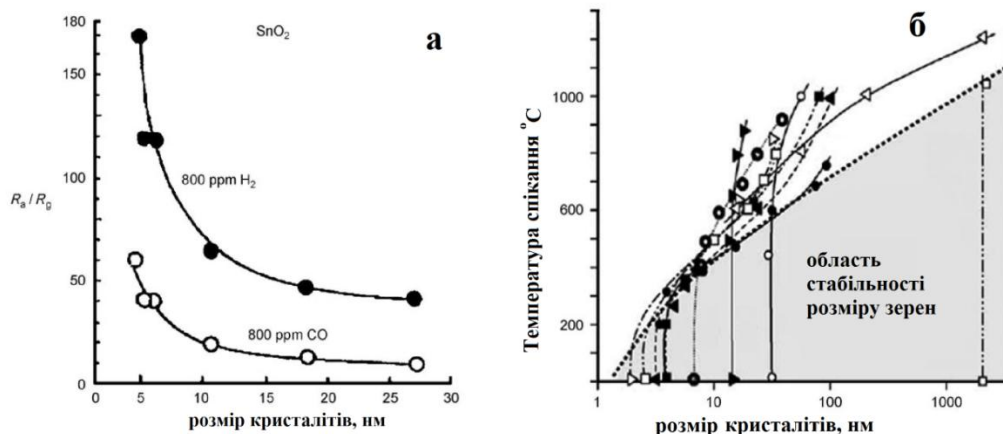


Рис.1.13. Залежність чутливості сенсорів на основі SnO₂ від розміру кристалітів (а) та залежність температури спікання сенсорів від розміру кристалітів (б) (адаптовано з [159]).

Однак, часто зменшення розмірів частинок діоксиду олова викликає зменшення стабільності сенсорних характеристик при роботі за високих температур. Це пов'язано з тим, що малі частинки мають велику поверхневу енергію, і чим меншими є частинки, тим вужчою є область їх термічної стабільності і тим більше частинки схильні до рекристалізації [159] (рис 1.13, б).

Досягнення ефекту утворення шару просторового заряду, що займає весь об'єм частинки, можливе і без зменшення розмірів частинок нижче меж їх термічної стійкості за рахунок легування поверхні добавками, що активують адсорбцію кисню.

Цікавий підхід до отримання сенсорних матеріалів запропоновано авторами [160], що одержали композитний матеріал, який представляв собою одношарові вуглецеві нанотрубки, вросені в частинки діоксиду олова. На думку авторів, адсорбція кисню в даному випадку здійснювалась по всьому об'єму частинок за рахунок внутрішніх дефектів нанотрубок.

В роботі [161] відмічається, що хемосорбція кисню на поверхні діоксиду олова реалізується через хімічний та електронний фактори, і це зумовлює те, що при зростанні розмірів кристалітів, з одного боку, зменшується ефективна енергія активації кисню SnO_2 , а з другого – зростає концентрація електронів, що здатні подолати бар'єр, утворений негативно зарядженою поверхнею. Це приводить до збільшення ступеня заповнення поверхні киснем, збільшення кількості атомарних форм хемосорбованого кисню при адсорбції і, як наслідок, до зростання реакційної здатності діоксиду олова при взаємодії з газами-відновниками.

Варто також зауважити, що для сенсорних характеристик важливим є не лише морфологія синтезованих наночастинок, а також спосіб нанесення та товщина газочутливого шару. Зокрема, в залежності від товщини газочутливого шару сенсори поділяються на тонкоплівкові та товстоплівкові [162,163]. Хоча тонкоплівкові сенсори в ряду випадків більш чутливі до аналізованих газів, але разом з тим вони менш стабільні при експлуатації за

високих температур [163]. Зокрема, у роботі [164] дослідження впливу товщини плівки на чутливість сенсорів до водню та до CO показало, що збільшення товщини плівки збільшує чутливість сенсорів до водню, а для CO вона лишається практично незмінною. Автори пояснюють це тим, що зі зростанням товщини плівки в ній з'являються глибокі тріщини, що покращує дифузію водню в газочутливому шарі сенсора. Залежно від морфології отриманого матеріалу, розмірів кристалітів, якими він представлений, та природи аналізованого газу матеріал буде мати оптимальну товщину плівки, для якої буде спостерігатися максимальна чутливість до аналізованого газу. Зокрема, в [165] максимум чутливості сенсорів на основі SnO₂ зафіксовано для нанесеної плівки, товщина якої складає 80 мкм (рис.1.14).

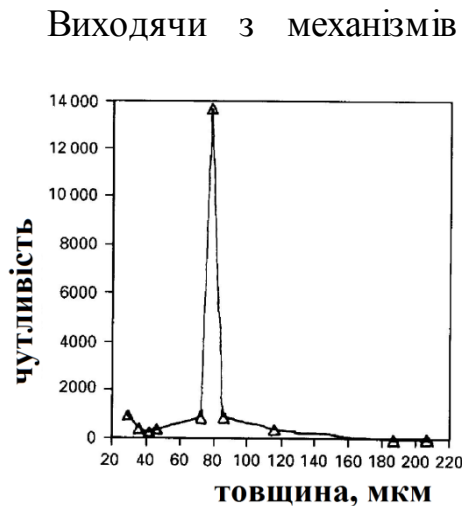


Рис.1.14 . Залежність чутливості матеріалу від товщини плівки

Виходячи з механізмів провідності для компактних та пористих матеріалів можна припустити, що більш істотним є вплив товщини плівки на сенсорні характеристики для компактних плівок [166]. Варто також зауважити, що, незважаючи на значну кількість робіт присвячених сенсорам на основі тонких плівок, комерційно успішними все ж лишаються саме товстоплівкові сенсори. Важливим аспектом при експлуатації сенсорів є їх довгострокова стабільність. Аналіз літературних даних, що стосуються природи зміни характеристик сенсорів в процесі тривалих випробувань, дозволяє виділити деякі механізми деградації параметрів сенсорів газів на основі металооксидних напівпровідників при їх зберіганні та експлуатації і визначити шляхи підвищення їх довготривалої стабільності. В монографії [167] розглянуті процеси старіння частково відновлених плівок оксиду цинку, що використовуються як сенсори малих концентрацій газів-відновників в інертних середовищах. В присутності кисню повітря

відбувається окиснення надстехіометричних атомів цинку, які є донорами, опір зразків зростає. Крім того, необоротно погіршується чутливість до впливу газів, що пов'язано з процесами окиснення сенсорного матеріалу, які приводять до структурних змін і навіть до розтріскування плівок. Очевидно, що в практичних розробках сенсорів газів в атмосфері повітря доцільно використовувати плівки, що пройшли стабілізуюче прогрівання на повітрі. Суттєву роль в довготривалих змінах властивостей тонкоплівкових сенсорів можуть відігравати процеси перебудови структури, як самих плівок, так і нанесених каталізаторів [168]. Явища дифузії та коагуляції призводять до збільшення розмірів кристалітів напівпровідника і зниження ступеня дисперсності каталізатора [169]. При цьому може відбуватися також зменшення щільності дефектів структури, які є центрами адсорбції газових молекул [167], а згодом можливе забруднення поверхні чутливого елемента. В результаті знижується адсорбційний відгук у присутності газів. Для запобігання перерахованих явищ використовують різні технологічні прийоми, спрямовані на штучне старіння зразків [170]. Прикладом може служити тренування в атмосфері, що містить аналізовані гази [170]. Іншим способом підвищення стабільності є використання сенсорів після короткочасного нагрівання до 670 – 720 К, яке сприяє десорбції забруднень з поверхні напівпровідника.

Таким чином, аналіз результатів досліджень, що присвячені створенню адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню показує, що на сьогодні ще не створений сенсор, який мав би високу чутливість до мікроконцентрацій водню, задовільні характеристики та функціонував при низькій температурі. Дослідження в цьому напрямку інтенсивно ведуться в усьому світі з урахуванням, по-перше, все більшого використання водню у промисловості, а, по-друге, його вибухонебезпечності. Підходи направлені на поліпшення сенсорних характеристик шляхом внесення каталітично-активних добавок, в переважній більшості випадків є суто емпіричними. Попри значну кількість робіт, присвячених дослідженню сенсорів водню, на даний момент

залишаються нез'ясованими питання щодо процесів формування провідності і чутливості сенсорів при дії газів-відновників. Також мало уваги приділено створенню підходів для зменшення енергоспоживання сенсорів і збільшенню їх селективності.

Перспективним у створенні сенсорів водню слід вважати використання в якості матеріалу газочутливого шару нанорозмірного діоксиду олова з добавками металів платинової групи, зокрема, паладію, як активного каталізатора окиснення водню. В більшості робіт досліджено сенсори переважно із значними концентраціями паладію (до 30 мас.%). При цьому відсутні систематичні дослідження впливу його мікроконцентрацій на характеристики сенсорів.

Для забезпечення високих показників сенсорних характеристик необхідно детально дослідити як вплив умов формування нанорозмірного SnO_2 в ході золь-гель синтезу, так і вплив концентрації введеного паладію та умов спікання газочутливого шару на чутливість до водню, динамічні характеристики, селективність та стабільність сенсорів. Тому дана робота була направлена на встановлення впливу температурних умов формування матеріалу на його фізико-хімічні та сенсорні властивості. Слід зазначити, що встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними, структурно-адсорбційними властивостями, каталітичною активністю сенсорів в реакції окиснення водню сенсорних матеріалів на основі Pd/SnO_2 та сенсорними характеристиками (чутливістю, швидкодією, довготривалою стабільністю) є важливим для розуміння механізму формування чутливості сенсорів і необхідним для цілеспрямованого синтезу матеріалів для створення сенсорів водню. Особливу увагу в даній роботі приділено дослідженню залежності характеристик сенсорів на основі Pd/SnO_2 з мікроконцентраціями паладію від вмісту каталітично-активної добавки та потужності нагрівача сенсора, що необхідно для створення чутливого, низькотемпературного, швидкодіючого сенсора, селективного до водню, сенсорні характеристики якого є стабільними протягом тривалого часу експлуатації.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали та реактиви

2.1.1. Синтез матеріалів газочутливого шару сенсорів на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Для синтезу матеріалів на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ використовували: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), SbCl_3 («х.ч.»), етандіол-1,2 (етиленгліколь) марки «х.ч.». Синтез нанорозмірних матеріалів SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ проводили золь-гель методом, для цього наважку $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m=1,5$ г) розчиняли при нагріванні в 15 мл етандіолу-1,2; при синтезі Sb-вмісних матеріалів до розчину $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в етиленгліколі додавали розрахований об'єм солянокислого розчину SbCl_3 . Отриманий розчин переносився в фарфорову чашу та упарювався на піщаній бані при 110-120 °С. Після випаровування більшої частини етиленгліколю, розчин поступово перетворювався в темно-коричневий гель. Отриманий гель сушили при 150 °С в сушильній шафі до утворення повітряно-сухого ксерогелю. Для рівномірного доступу кисню повітря при термічному розкладі ксерогелю він подрібнювався в ступці та наносився рівномірним шаром на керамічну пластинку. Термічний розклад ксерогелю проводився у високотемпературній печі Gero (Німеччина) в атмосфері повітря.

2.1.2. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ виготовляли за товстоплівковою технологією. Для цього отриманий матеріал спочатку візуально оглядали під мікроскопом для виявлення сторонніх включень, при наявності яких матеріал в подальшому не використовували. За відсутності видимих домішок, з синтезованого матеріалу і 3-відсоткового водного розчину карбоксиметилцелюлози готували пасту, яку наносили на

сенсорну плату. Сенсорна плата являла собою керамічну пластину розміром $1,8 \cdot 1,8 \cdot 0,3$ мм, на якій знаходились з однієї сторони два вимірювальні контакти, а з іншої – нагрівач у вигляді меандру (рис.2.1, а). Перед нанесенням газочутливого шару (рис.2.1, б) для забезпечення кращої адгезії між пастою та матеріалом плати, їх попередньо обезжирювали.

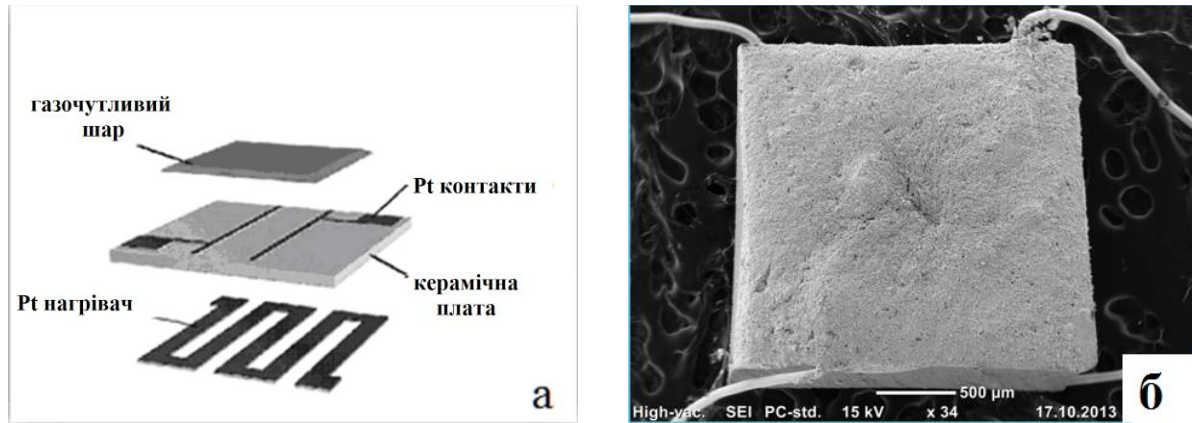


Рис.2.1. Конструкція товстоплівкового планарного сенсора (а), СЕМ мікрофотографія плати сенсора з нанесеним газочутливим шаром (б).

Після нанесення пасти сенсорні плати висушували протягом 1 години на повітрі та 1 годину в сушильній шафі при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Внесення добавок паладію проводили методом просочування. Для цього попередньо висушені на повітрі плати з сенсорним матеріалом занурювали на 10 хв в солянокислі розчини хлориду паладію ($C_{PdCl_2} = 0,05 \cdot 10^{-2}$ - $0,5\text{ M}$, $C_{HCl} = 0,02\text{ M}$). Після цього матеріал підсушували 10 хв на повітрі та 30 хв при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильній шафі, після чого сенсори охолоджували на повітрі. В разі виявлення дефектів газочутливого шару при просочуванні плати відбраковували. Після просочування сенсорні плати спікали у високотемпературній печі за певними температурними програмами (режим 1, режим 2) (див. розділ 3.1 та 4.1 дисертації).

Електричні контакти виготовлених сенсорів розпаювали в цоколі, а одержані сенсори підключали для визначення їх характеристик до вимірювального стенду.

2.1.3. Виготовлення каталізаторів на основі SnO_2 та Pd/SnO_2

Виготовлення каталізаторів здійснювали аналогічно виготовленню сенсорів – пасту, одержану із синтезованого матеріалу та розчину карбоксиметилцелюлози, наносили на керамічну пластину та просочували її солянокислим розчином PdCl_2 певної концентрації. Після термічної обробки отриманий матеріал ретельно перетирали, пресували, гранулювали та використовували фракцію 0,25 – 0,5мм для дослідження каталітичної активності матеріалів на основі SnO_2 та Pd/SnO_2 . Перед дослідженням каталізатори попередньо прогрівали протягом години при 300°C в атмосфері реакційної суміші.

2.2. Методики та методи дослідження

2.2.1. Методика визначення електричного опору, чутливості та динамічних параметрів сенсорів

Вивчення чутливості та динамічних параметрів сенсорів проводили на вимірювальному стенді, електрична схема якого приведена на рис.2.2 [171]:

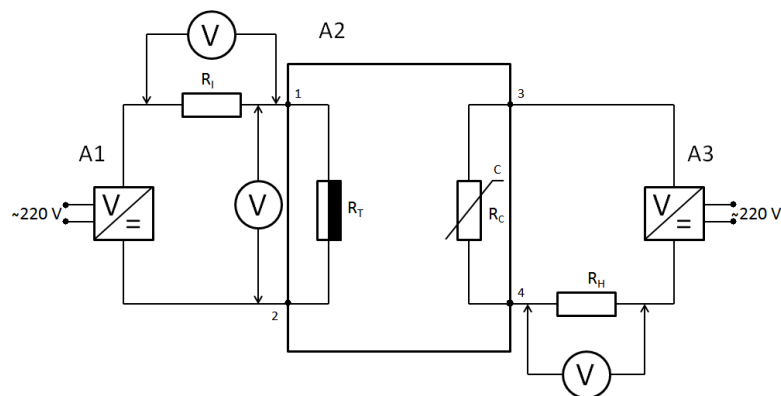


Рис. 2.2. Електрична схема стенду для визначення параметрів сенсорів: A1 - джерело живлення нагрівача сенсора; A2 – сенсор; A3 – джерело живлення чутливого шару сенсора; R_I – струмовий резистор; R_H – резистор навантаження; R_C – чутливий елемент сенсора; R_T – нагрівач сенсора; V – вольтметр [171].

Необхідну потужність нагрівача сенсора задавали певною величиною напруги за допомогою джерела живлення А1. Для контролю величини струму в ланцюзі нагрівача сенсора, вимірювали падіння напруги на резисторі R_I . Контроль напруги здійснювали за допомогою вольтметра V . Розрахунок потужності проводили відповідно до закону Ома:

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

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

Для зручності розрахунку величину електричного опору резистора R_I вибирали рівною 1 Ом.

Оскільки чутливий шар сенсора (конт. 3, 4 на рис.2.2) живиться від джерела постійного струму А3, то для вимірювання величини сигналу сенсора послідовно з сенсором під'єднували резистор навантаження R_H . Величину опору сенсора при цьому розраховували відповідно до закону Ома для послідовного з'єднання ланцюга:

$$R_C = \frac{U_C}{I_C} \quad (2.3)$$

Так як струм для послідовно з'єданого ланцюга однаковий для всіх його елементів, то вимірювання за допомогою вольтметра V падіння напруги на резисторі навантаження R_H , давало можливість визначити струм в ланцюзі сенсора за формулою:

$$I_C = \frac{U_{R_H}}{R_H} \quad (2.4)$$

Величину падіння напруги на чутливому шарі сенсора обчислювали за формулою:

$$U_C = U_{A3} - U_{R_H} \quad (2.5)$$

Підставивши для розрахунку I_C і U_C у формулу (2.3), можна отримати остаточну формулу для розрахунку величини електричного опору сенсора:

$$R_C = \frac{(U_{A3} - U_{R_H}) \cdot R_H}{U_{R_H}} \quad (2.6)$$

Провідність газочутливого шару сенсорів розраховували як величину, що обернено пропорційна величині електричного опору сенсора:

$$\sigma_c = \frac{1}{R_c} \quad (2.7)$$

Температура сенсора залежить від геометрії сенсорної плати, тому для встановлення залежності температури сенсора від потужності, що подавалась на його нагрівач, було виміряно температуру для 10 сенсорів даної геометрії. Вимірювання проводили пірометром Optris LaserSight (Optris, Germany), залежність температури сенсорів з керамічною платою (розмір 1,8·1,8·0,3 мм) від споживаної потужності нагрівача сенсора приведено на рис 2.3.

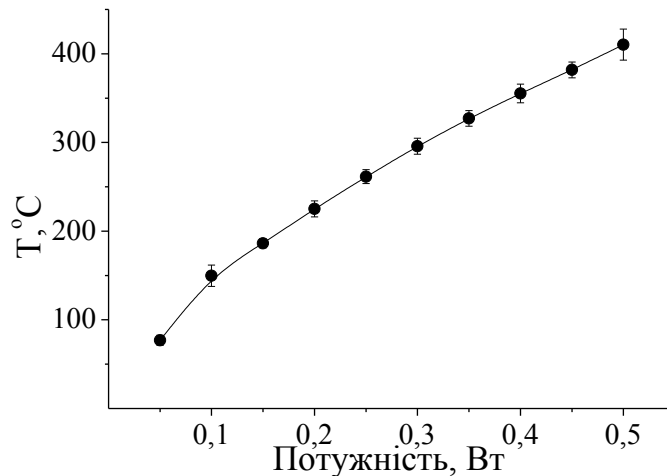


Рис.2.3. Залежність температури сенсора від потужності його нагрівача.

Вимірювання параметрів сенсорів проводили в газовому потоці, швидкість якого складала 400 мл/хв. Параметри сенсорів та їх чутливість до H_2 , CO та CH_4 досліджували з використанням повірочних газо-повітряних сумішей, які були виготовлені та атестовані в Українському центрі стандартизації та метрології. Для вимірювань використовували наступні концентрації H_2 у повітрі: 40 ppm; 1089 ppm; 987 ppm, CO – 1000 ppm, CH_4 – 1100 ppm. Для одержання мікроконцентрацій H_2 (< 40 ppm) використовували системи розбавлення газів на основі шприців (“HAMILTON”, США) та системи розбавлення на основі ротаметрів.

При порівнянні сенсорів, вимірювання чутливості яких проходить в однакових умовах (за умови сталості концентрації газу-аналіту), в якості міри чутливості сенсора використовували відношення величини електричного опору сенсора у повітрі (R_o) до величини його електричного опору у присутності газу, що аналізується ($R_{\text{газ}}$). Швидкодію сенсорів визначали за часом відгуку сенсора $t_{0,9}$ та часом релаксації $\tau_{p0,1}$. Час відгуку сенсора $t_{0,9}$ – це час, за який вихідний сигнал сенсора набуває 90% від постійної величини сигналу сенсора при незмінній концентрації газу, що аналізується. Час релаксації сенсора ($\tau_{p0,1}$) – це час, за який вихідний сигнал сенсора досягає 10% значення від початкової величини сигналу за відсутності газу, що аналізується.

Перед вимірюванням характеристик сенсорів, проводили процедуру їх тренування в атмосфері повітря при підвищеній температурі (потужність нагрівача сенсора 0,5 Вт, $\sim 410^\circ\text{C}$) протягом семи днів, з періодичною подачею на сенсори воднево-повітряної суміші, що містила 1000 ppm H_2 .

2.2.2. Дослідження функціонування сенсорів в імпульсному режимі

Дослідження функціонування сенсорів в імпульсному режимі подачі живлення на нагрівач сенсора проводили на установці, що включала модифікований електричний стенд, який за допомогою електричного пристрою А2, дозволяв здійснювати живлення нагрівача сенсора та його чутливого шару. Крім цього, цим пристроєм можна було задавати час нагрівання сенсора і час його охолодження. Блок-схема установки для вимірювання сенсорних характеристик в імпульсному температурному режимі живлення сенсора наведена на рис.2.4. Час живлення нагрівача сенсора (час нагріву) і час його охолодження задавали дискретно за допомогою пристрою А2. За допомогою цього пристрою задавали також мінімальну напругу U_0 при якій охолоджувався сенсор. Величину напруги імпульсу U_1 регулювали зовнішнім джерелом живлення А4.

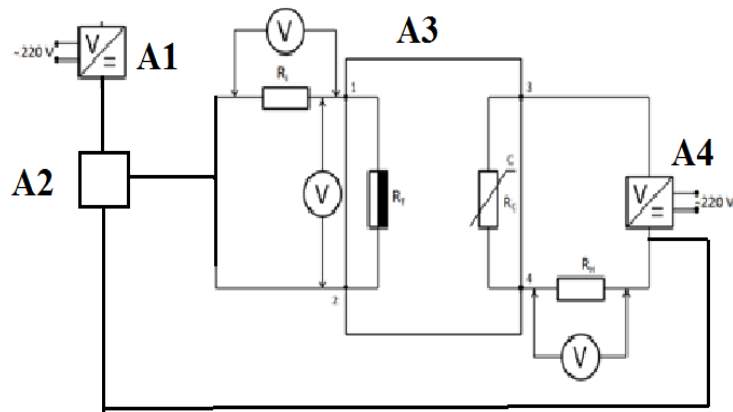


Рис. 2.4. Блок-схема установки для вимірювання сенсорних характеристик в імпульсному температурному режимі живлення нагрівача сенсора: A1 – джерело живлення пристрою A2; A2 – пристрій, що задає час та тривалість подачі напруги на нагрівач сенсора; A3 – сенсор; A4 – джерело живлення нагрівача сенсора; R_I – струмовий резистор; R_H – навантажувальний резистор; R_C – чутливий елемент сенсора; R_T – нагрівач сенсора; V – вольтметр.

Схематична діаграма зміни величини напруги, що подається на нагрівач сенсора, в імпульсному температурному режимі його живлення наведена на рис.2.5.

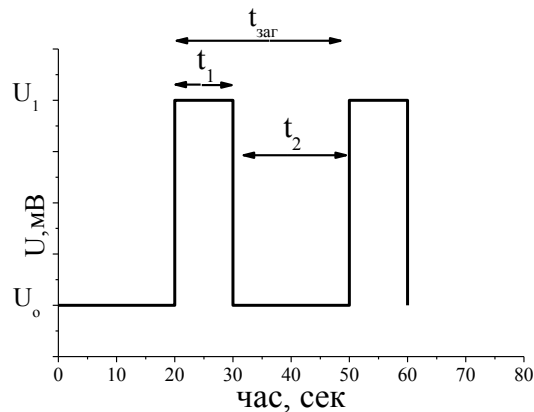


Рис.2.5. Схематична діаграма зміни величини напруги, що подається на нагрівач сенсора, в імпульсному температурному режимі живлення сенсора (t_1 – часу нагріву сенсора, t_2 – час його охолодження; $t_{\text{заг}}$ – тривалість циклу нагрів-охолодження; U_0 – напруга при якій охолоджується сенсор, U_1 – напруга температурного імпульсу).

Зміну сигналів сенсора при його функціонуванні в імпульсному режимі живлення нагрівача сенсора реєстрували цифровим інтегратором SHIMADZU (Японія) та вольтметром UTI 61E.

Газова лінія цієї установки, схема якої наведена на рис.2.6, містила балон (1) з газо-повітряними сумішами (40 ppm H₂, 1089 ppm H₂, 1000 ppm CO, 1000 ppm CH₄) та балон (2) з чистим повітрям з яких через редуктори (3, 4) на крани тонкого регулювання (5, 6) через ротаметри (7, 8) подавався газ на чотирьохканальний кран (9) і далі на вимірювальну камеру (10), в якій знаходився досліджуваний сенсор (11), під'єднаний до вимірювального стенду (12), електрична схема якого приведена на рис. 2.2.

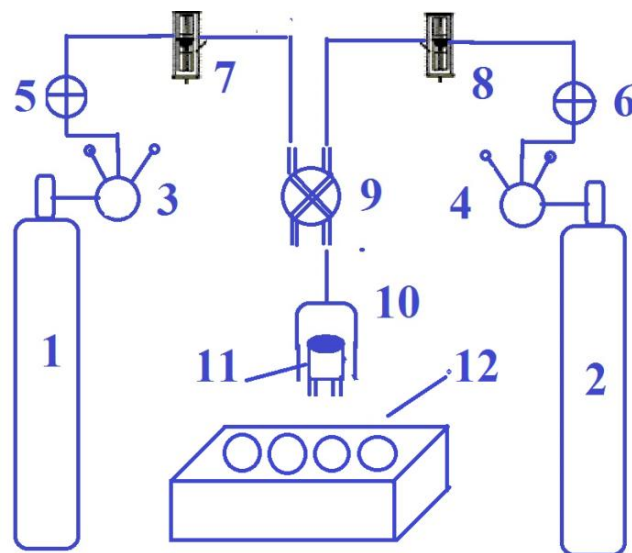


Рис.2.6. Схема газової лінії установки для вимірювання сенсорних характеристик в імпульсному режимі живлення сенсора: 1,2 – балони з газовими сумішами; 3,4 – редуктори; 5,6 – крани тонкого регулювання; 7,8 – ротаметри; 9 – чотирьохканальний кран; 10 – вимірювальна камера; 11 – сенсор; 12 – вимірювальний стенд.

2.2.3. Визначення питомої поверхні сенсорних матеріалів та каталізаторів методом теплової десорбції аргону

Схема установки для хроматографічного визначення питомої поверхні твердого тіла методом теплової десорбції наведена на рис. 2.7. Газова суміш гелій-аргон (80 % He та 20 % Ar) з балону (1) проходить через редуктор (2),

кран тонкого регулювання газового потоку (3), фільтр (4), який використовували для сушки та очистки газу, U-подібний реактор (5), в якому знаходиться досліджуваний зразок, камеру детектора по теплопровідності в хроматографі (7), зміну сигналу якого реєстрували інтегратором (9). Швидкість газового потоку вимірювали реометром (8), який під'єднується до виходу газової суміші з колонки хроматографа. Під час вимірювання U-подібний реактор занурюється в Дьюар з рідким азотом (6). Похибка вимірювання величини питомої поверхні зразків методом низькотемпературної десорбції аргону складає $\pm 10\%$.

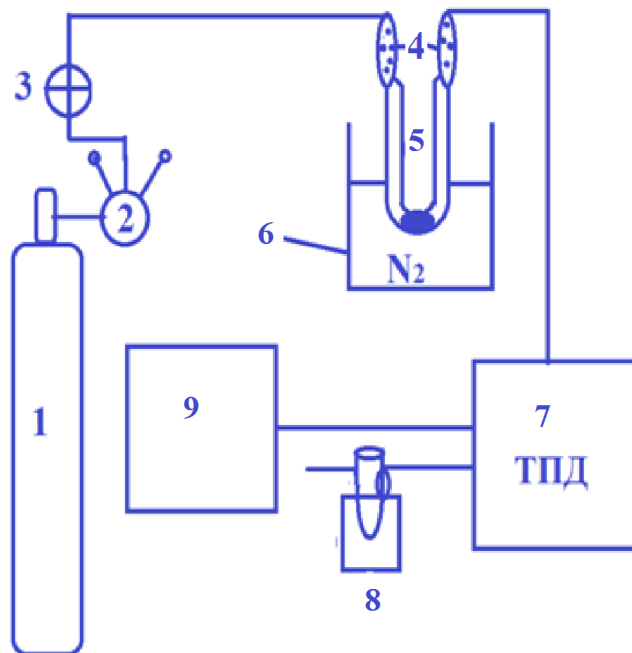


Рис. 2.7. Схема установки для визначення величини питомої поверхні методом теплової десорбції: 1 – балон з сумішшю газів (80% He + 20% Ar); 2 – редуктор; 3 – кран тонкого регулювання; 4 – фільтр; 5 – реактор; 6 – дьюар; 7 – хроматограф з детектором по теплопровідності; 8 – реометр; 9 – інтегратор.

Величини питомої поверхні розраховували за відношенням площ десорбційних піків, які були пропорційні до сумарної величини поверхні зразків за наступним співвідношенням:

$$S_{\text{пит}} = S_{\text{пит}}^e \frac{sq^e}{s^e q} \quad (2.8)$$

де s – площа десорбційного піка; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня зразка, $\text{м}^2/\text{г}$; q – маса зразка в грамах. Позначки „e” відповідають еталонному зразку. Як еталон використовували оксид алюмінію із величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}}^e = 22 \text{ м}^2/\text{г}$.

2.2.4. Атомно-абсорбційний метод

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз – це фізико-хімічний метод визначення концентрації елемента за поглинанням його атомами, які перебувають в незбудженому стані, монохроматичного світла в УФ та видимому діапазоні, довжина хвилі якого відповідає енергіям валентних електронів. Для проведення аналізу досліджуваний елемент переводять у розчин, який розпилюється і отриманий аерозоль подається у полум’я. Перехід елементів у газоподібний стан супроводжується поглинанням випромінювання такої довжини хвилі, яку вони могли б самі випромінювати при більш високих температурах. В якості джерела світла використовується паладієва лампа з порожнистим катодом, яка випромінює дуговий спектр елемента, що визначається. За допомогою спектрометра виділяється аналітична спектральна лінія та вимірюється величина поглинання її парами елемента, який визначається. За інтенсивністю світла на виході спектрометра розраховують масову частку елементів, які досліджуються, з відповідних калібровочних даних.

Вміст паладію в одержаних сенсорних матеріалах та каталізаторах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі AAS1N Carl Zeiss (Jena, Німеччина) з полум’яним атомізатором. Атомізацію паладію проводили у полум’ї ацетилен-повітря ($2350 \text{ }^\circ\text{C}$). Джерелом випромінювання була лампа з порожнистим катодом ЛСП-1. Спектральна ширина щілини монохроматора складала $0,2 \text{ нм}$; робочий струм лампи 10 мА , аналітична резонансна лінія паладію – $247,6 \text{ нм}$.

Для калібрування приладу використовували серію стандартних розчинів з паладієм (МСО 0530-2003). Розчин, що аналізувався, в колбі ємністю 10 см^3 доводили до мітки дистильованою водою і ретельно перемішували. Вміст паладію визначали за допомогою градуювального графіка, побудованого з використанням стандартних розчинів; вміст паладію розраховували на 10 см^3 розчину.

Встановлено, що в одержаних наноматеріалах вміст паладію за даними атомно-абсорбційного аналізу (рис.2.8., табл. 2.1) збільшується із збільшенням концентрації розчинів хлориду паладію, що використовувалися для просочування нанорозмірних матеріалів на основі SnO_2 .

Таблиця 2.1

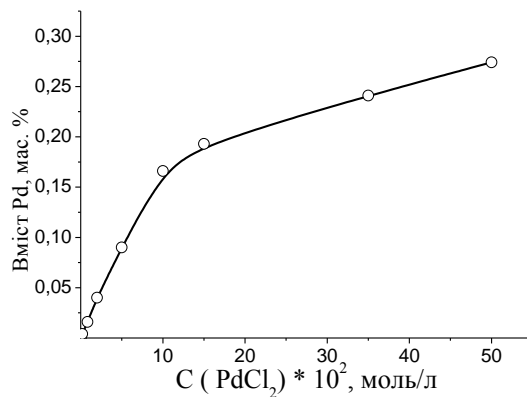
Вміст Pd в зразках Pd/SnO₂

Рис.2.8. Залежність вмісту паладію в матеріалах Pd/SnO₂ від концентрації розчину просочення PdCl₂.

Концентрація PdCl ₂ · 10 ² , моль/л	Вміст Pd, мас. %
0,05	0,001
0,2	0,004
0,84	0,016
2	0,040
5	0,090
10	0,166
15	0,193
35	0,239
50	0,274

2.2.5. Метод диференціального термічного аналізу

Дериватографічне дослідження розкладу ксерогелю та металвмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А. (Hungary), який паралельно реєстрував зміну ваги (ТГ), швидкість зміни ваги (ДТГ), зміну тепловмісту (ДТА) і зміну температури (Т) зразків. Температуру підвищували з лінійною швидкістю нагріву 2,5; 5 та 10 °С/хв в інтервалі температур 25 – 1000 °С. Для одночасного запису кривих Т, ТГ, ДТА і ДТГ використовували чотиріканальний мікрвольтовий реєстратор. Для кривої

втрати маси шкала вибиралася у межах 50 – 200 мг. Наважки зразків склали 0,02 – 1 г.

2.2.6. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія

Рентгено-фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) – це високочутливий фізико-хімічний метод дослідження якісного та кількісного стану поверхні матеріалу наряду з визначенням валентного стану елементів. В основу методу покладено явище фотоemisії електронів з внутрішніх енергетичних оболонок атома при дії випромінювання з відомою довжиною хвилі (AlK_{α} -випромінювання, $h\nu = 1486,6$ eV). При дослідженні зразку вимірюється кінетична енергія фотоemisованих електронів ($E_{кін}$). Розрахунок енергії зв'язку електронів в атомі проводять за допомогою рівняння

$$E_{зв} = E_{ф} - E_{кін} \quad (2.9),$$

де $E_{ф}$ – енергія збуджуючого фотона, $E_{кін}$ – значення кінетичної енергії фотоemisованого електрона.

Визначення якісного складу поверхневого шару проводили шляхом співставлення розрахованих значень $E_{зв}$ з табличними оскільки енергія зв'язку електронів на пряму залежить від хімічного оточення елемента. Електрони, які детектуються у ході аналізу, випромінюються з глибини не більше 10 нм.

РФЕ-спектри були отримані на рентгенівських фотоелектронних спектрометрах Kratos 800 XPS та Kratos Axis Ultra DLD з $AlK_{\alpha}=1486,6$ eV випромінюванням. Обробку спектрів проводили використовуючи програми XPS peak та CasaXPS.

|

2.2.7. Рентгенофазовий аналіз

Дослідження фазового складу зразків проводили на рентгенівських дифрактометрах «ДРОН 3М» (випромінювання CuK_{α}) та Bruker D&Advance (випромінювання CuK_{α}). Розрахунок міжплощинних відстаней проводили за формулою Вульфа-Брега:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.10),$$

де n – порядок дифракції; λ – довжина хвилі; d – міжплощинна відстань; θ – кут сковазання.

Ідентифікацію фаз досліджуваних зразків проводили шляхом співставлення отриманих результатів з кристалографічними даними. Віднесення рефлексів та визначення розмірів кристалів за експериментальними дифрактограмами проводилися з використанням програми PowderCell та Origin.

2.2.8. Електронна мікроскопія – СЕМ та ТЕМ

Електронна мікроскопія – це сукупність фізико-хімічних методів дослідження речовин за допомогою електронних мікроскопів, в основу дії яких покладено взаємодію досліджуваних матеріалів з пучком електронів. За типом електронів, які детектуються в ході аналізу, можна виділи два основні види електронної мікроскопії – трансмісійну та скануючу: в ТЕМ детектуються електрони, які пройшли крізь зразок, а в СЕМ – відбиті електрони. Це зумовлює певну відмінність в проведенні пробопідготовки зразків до аналізу – в СЕМ досліджуваний зразок наноситься на вуглецеву двосторонню клейку стрічку, а при недостатній контрастності зображення для її збільшення проводять напилення тонкого металевого шару в вакуумній камері. При проведенні ТЕМ дослідження зразок при потребі попередньо диспергується та наноситься на тонку вуглецеву плівку, яка закріплена на мідній сітці.

Морфологію газочутливого шару сенсора методом СЕМ досліджували в Університеті Віланова (США) на електронному мікроскопі Hitachi S-4800 (Японія) при робочій напрузі 5 кВ.

Вивчення мікроструктури газочутливого шару сенсора метою ТЕМ проводили в Університеті Віланова, (Віланова, США) на трансмісійному електронному мікроскопі Hitachi H-7600, Японія) при прискорюючій напрузі джерела електронів – 110 кВ та в Інституті фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України (Київ) – на трансмісійному електронному мікроскопі SELMI ПЭМ-125К при прискорюючій напрузі 100 кВ.

2.2.9. ІЧ-спектроскопія

ІЧ спектри зразків записували на спектрометрі Perkin-Elmer ВХ (США). Зразки готували у шляхом пресування таблеток з KBr у співвідношенні 1-3 мг зразка на 100 мг KBr. Спектри записували в області $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

2.2.10. Методика дослідження каталітичної активності

При дослідженні каталітичної активності зразків з різним вмістом паладію каталізатори формували у вигляді гранул розміром $0,25 - 0,5 \text{ мм}$. Наважку гранульованих каталізаторів поміщали до U-подібного скляного реактора. Вимірювання температури в шарі каталізатора проводили термопарою хромель-копель. При дослідженні каталітичної активності зразків використовували воднево-повітряні газові суміші, які містили 40 та 1089 ppm H_2 . Зміну концентрації аналізованих газів вимірювали на газовому хроматографі SHIMADZU (Японія).

За міру каталітичної активності зразків приймали температуру при якій відбувалося практично повне окиснення водню (T_{100}).

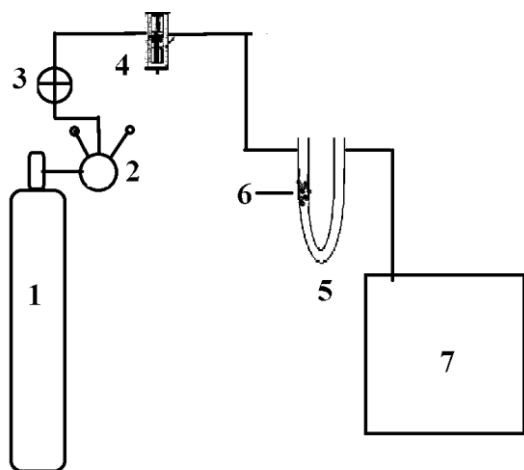


Рис.2.9. Схема установки для дослідження каталітичної активності: 1 – балон з газом; 2 – редуктор; 3 – кран тонкого регулювання; 4 – ротаметр; 5 – U-подібний реактор; 6 – каталізатор; 7 – хроматограф з детектором по теплопровідності

2.2.11. Кінетичний метод дослідження каталітичної реакції

Дослідження кінетики проходження гетерогенної каталітичної реакції окиснення водню проводили на установці, схема якої зображена на рис. 2.10. За допомогою кранів тонкого регулювання 1, 2, 3, 4 задавалися швидкості подачі O_2 , Ar та газової суміші Ar + 10% H_2 . Через реометр (6) в змішувач (9) подавалася суміш 10% H_2 в Ar, а через реометр (5) – кисень з балону. Кран (11) використовувався для спрямування суміші в змішувач (10), де вона розбавлялась аргеном, витрата якого контролювалась реометром (7). Далі суміш прямувала в реактор (15) і направлялася на газовий хроматограф (SHIMADZU, Японія). Триканальні крани (12) та (13) дозволяли спрямувати потік газів в обхід реактору на хроматограф. Для обробки каталізаторів інертним газом в установці передбачено реометр (8) та чотирьоканальний кран (14). За допомогою крану (14) можна було змінювати потік інертного газу на робочу суміш зі збереженням ламінарності газового потоку.

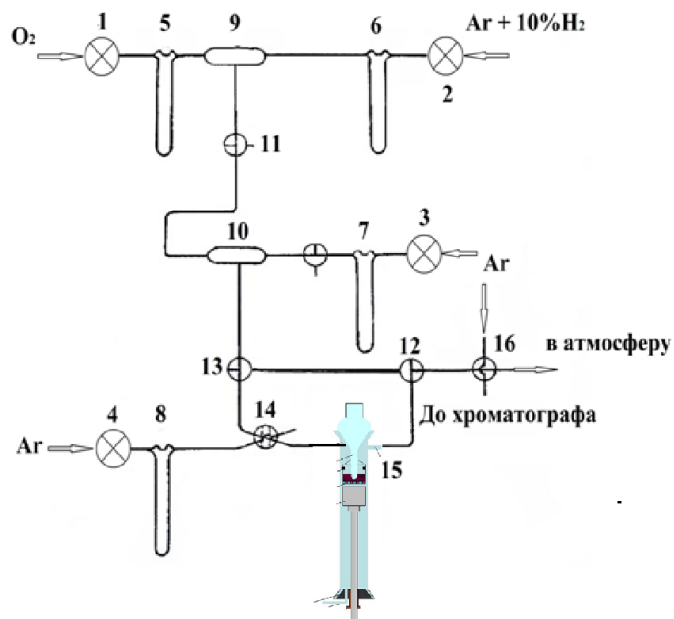


Рис.2.10. Схема установки, для дослідження кінетики окиснення водню з використанням безградієнтного реактора: 1 – 4 – крани тонкого регулювання, 5 – 8 – реометри; 9, 10 – змішувачі, 11 – 13 одноканальний, триканальний та чотирьоканальний крани, відповідно; 14 – чотирьоканальний кран; 15 – безградієнтний реактор; 16 – кран-пробовідбірник.

Наважка каталізатора складала 0,5 г та розміщувалась в безградієнтному реакторі з поршневим турбулізатором (конструкція Корнейчука). Схема реактора наведена на рис. 2.11.

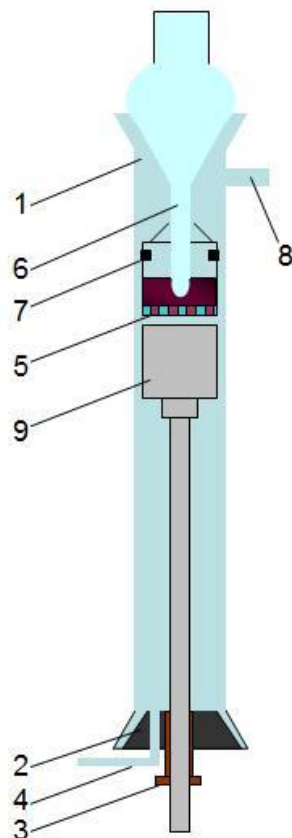


Рис. 2.11. Схема безградієнтного реактора: 1 – корпус реактора; 2 – пластикова пробка; 3 – латунна втулка; 4, 8 – штуцери; 5 – камера з сітчастим дном; 6 – трубка з шліфом; 7 – моток скляної або кварцевої нитки; 9 – турбулізатор.

Герметичність реактора (1) забезпечувалася пластиковою пробкою (2) з латунною втулкою (3). Корпус одночасно виконував функцію термостата, в якому було розміщено нагрівальний елемент, що являв собою ніхромову спіраль, яка була ізольована склотканиною. Введення реакційної газової суміші до реактора проводили через штуцер (4). Каталізатор знаходився в камері з сітчастим дном (5), яку ущільнювали скляною або кварцевою ниткою (7). Температуру в реакційній зоні вимірювали термопарою хромель-копель, яка вводилась у корпус за допомогою шліфу і розміщувалась у скляній трубці (6) таким чином, щоб безпосередньо знаходитись в шарі

досліджуваного каталізатора. Газова суміш, що виводилась з реактору, подавалася на хроматограф через штуцер (8). Постійне перемішування реакційної газової суміші здійснювалося поршневим турбулізатором (9), який було обладнано скляним штоком. Рух скляного штоку забезпечувався механічним пристроєм з використанням електродвигуна.

Аналіз компонентів газової суміші (H_2 , O_2) проводили за допомогою газового хроматографа SHIMADZU (Японія). Розділення суміші відбувалося в колонці, заповненій сорбентом CARBOXEN-1000 (США) при температурі 40°C . Об'ємна швидкість потоку газової суміші складала $1,67 \cdot 10^{-3}$ л/с.

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

$$r = (c \cdot U) / (g \cdot S_{num}), \quad (2.11)$$

де c – концентрація водню, що перетворився у H_2O при окисненні H_2 , 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

НАНОРОЗМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРНІ МАТЕРІАЛИ SnO₂, SnO₂-Sb₂O₅ ТА ПАЛАДІЙВМІСНІ НАНОСИСТЕМИ Pd/SnO₂ ТА Pd/SnO₂-Sb₂O₅

На чутливість і динамічні характеристики адсорбційно-напівпровідникових сенсорів в значній мірі впливають морфологія і структурні характеристики матеріалу їх газочутливого шару [106 – 107]. Зокрема, поліпшення сенсорних властивостей можна досягти при використанні нанорозмірних матеріалів, які характеризуються великим співвідношенням поверхні до об'єму. Нанорозмірні матеріали можна отримати багатьма методами [81 – 101], з них золь-гель метод слід вважати найбільш перспективним завдяки можливості досягнення високої хімічної однорідності продуктів, контролю розміру частинок і морфології матеріалу на різних стадіях синтезу за рахунок зміни температури, тривалості реакції, природи розчинників, хімічного складу і концентрації реагентів. Такі можливості золь-гель методу особливо важливі для отримання сенсорних напівпровідникових матеріалів, на властивості яких значною мірою впливають найменші зміни умов синтезу і температурних режимів формування наноматеріалів.

Для забезпечення необхідних властивостей сенсорних напівпровідникових матеріалів, зокрема, оптимальної величини електричного опору сенсорів на повітрі і в газі, що аналізується, важливою є наявність у матеріалів газочутливого шару сенсорів певних адсорбційних і каталітичних властивостей. Поверхня газочутливого шару сенсорів повинна мати активні центри (дефекти), на яких відбувається хемосорбція кисню. Кількість цього хемосорбованого кисню буде визначати величину електричного опору сенсора в повітрі, а його зміна в присутності газу, що аналізується, визначатиме чутливість сенсора.

Електропровідність широкозонних напівпровідникових матеріалів, до яких відноситься і SnO_2 є надзвичайно чутливою до стану їх поверхні в широкому діапазоні температур і в значній мірі залежить від умов отримання та формування цих матеріалів.

3.1. Вплив умов формування нанорозмірного матеріалу SnO_2 на його фізико-хімічні та сенсорні властивості

Нанорозмірний діоксид олова отримували золь-гель методом при взаємодії $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з етиленгліколем [172] з проміжним утворенням ксерогелю і наступним його термічним розкладом.

Для оптимізації умов отримання нанорозмірного матеріалу SnO_2 , що забезпечують необхідні сенсорні характеристики (зокрема, величини електричного опору сенсорів в повітрі), методом ДТА-ДТГ було досліджено процес розкладу повітряно-сухого ксерогелю при нагріванні його до 1000°C зі швидкостями нагріву $2,5$; 5 і $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ (рис.3.1).

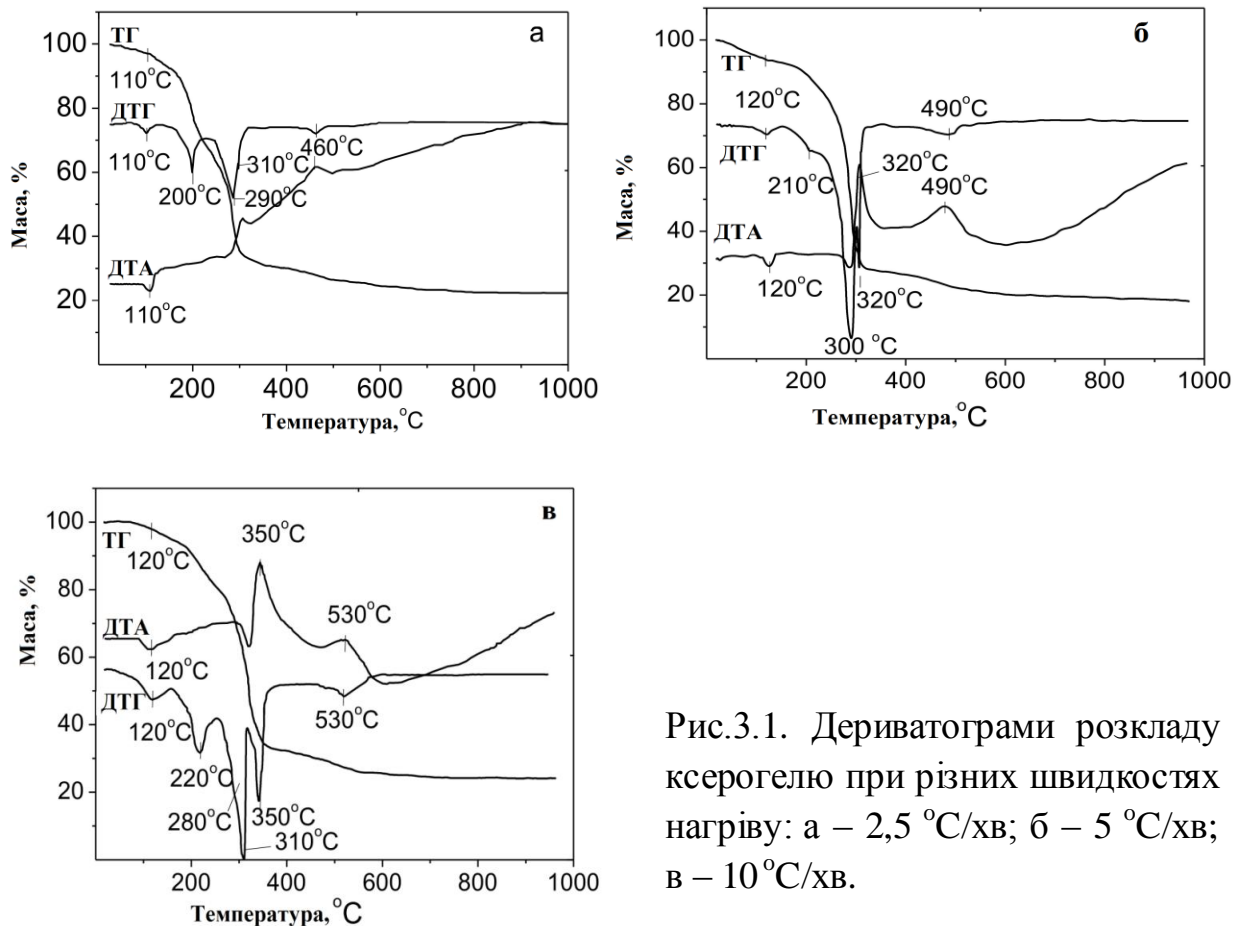


Рис.3.1. Дериватограми розкладу ксерогелю при різних швидкостях нагріву: а – $2,5^\circ\text{C}/\text{хв}$; б – $5^\circ\text{C}/\text{хв}$; в – $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Дані дериватографічного дослідження розкладу ксерогелю приведено в таблиці 3.1. Відповідно до даних ДТА-ДТГ процес розкладу ксерогелю відбувається поетапно [173]. В інтервалі температур 20 – 190 °С спочатку видаляється фізично-адсорбована вода з максимальною швидкістю втрати маси при 110 – 120 °С. Подальше нагрівання ксерогелю від 190 до 380 °С супроводжується втратою маси за рахунок видалення з ксерогелю етандіолу-1,2, HCl, CO₂ і H₂O.

Таблиця 3.1

ДТА-ДТГ дані розкладу ксерогелю

Швидкість нагрівання, °С/хв	Температурний інтервал					
	20–190 °С		190–390 °С		390–600 °С	
	T _m ^{DIG} , еф.	Δ m, %	T _m ^{DIG} , еф	Δ m, %	T _m ^{DIG} , еф	Δ m, %
2,5	110 (–)	8	200; 290; 310 (–)	63	460 (+)	7
5	120 (–)	9	210; 300; 320 (–)	66	490 (+)	7
10	120 (–)	7	220; 280; 310; 350(–)	61	530 (+)	8
Процес	Десорбція H ₂ O		Видалення C ₂ H ₄ (OH) ₂ , HCl, CO ₂ , формування SnO(OH) ₂		Видалення залишкових OH-груп, кристалізація SnO ₂	

Як видно з табл.3.1, температури максимумів піків на кривих ДТГ складають T_{max}^{ДТГ} = 200 – 350 °С. Після видалення H₂O і етандіолу-1,2 з проміжних продуктів розкладу ксерогелю (можливо SnO(OH)₂) починається процес утворення SnO₂ з його подальшою кристалізацією в інтервалі температур 390-600 °С, яка супроводжується екзотермічними ефектами з максимумами при T_{max}^{ДТА} = 460, 490 і 530 °С, при швидкостях нагріву 2,5; 5 і 10 °С/хв, відповідно. Слід зазначити, що збільшення швидкості нагрівання

ксерогелю від 2,5 до 10 °С/хв приводить до зміщення температур максимальних швидкостей втрати маси в область більш високих температур на 30 – 70 °С. При цьому чотирикратне збільшення швидкості нагріву ксерогелю практично не впливає на швидкість видалення фізично адсорбованої Н₂О: різниця температур максимумів на кривих ДТГ становить лише 10 °С. Найбільший вплив на зміну значень температур $T_{\max}^{\text{ДТГ}}$, що відповідають максимальним швидкостям втрати маси при розкладі ксерогелю, має зміна швидкості нагріву від 2,5 до 10 °С/хв в інтервалі температур 390 – 530 °С, яка відповідає кристалізації утвореного діоксиду олова і видаленню залишкових ОН-груп. При нагріванні зразків вище 600 °С втрата маси не спостерігається.

Згідно з даними РФА в процесі термообробки ксерогелю при всіх швидкостях нагріву утворюється SnO₂ (каситерит), а його формування відбувається при нагріві вище 400 °С (рис.3.2). Слід відмітити, що матеріали, які отримані при термообробці ксерогелю до 600 °С при всіх досліджених швидкостях нагріву, мають сірий відтінок різної інтенсивності. Усунення таких небажаних включень в сенсорному матеріалі можна здійснити при більш тривалій високотемпературній обробці ксерогелю, яка буде достатньою для забезпечення повноти перебігання реакцій його розкладу [174]. З цих міркувань режим термічної обробки матеріалу був доповнений ізотермічною обробкою його при 600 °С протягом 1 або 2 год, що дозволило отримати нанорозмірний діоксид олова без видимих сторонніх включень.

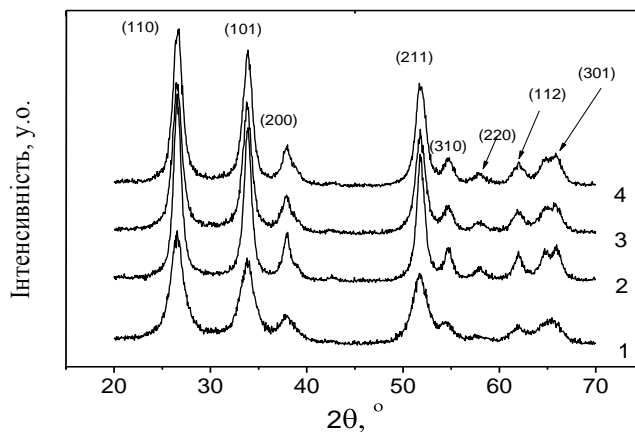


Рис.3.2. Рентгенограма зразків SnO₂, що отримані з різними швидкостями нагріву: 1 – 2,5 °С/хв (до 400 °С); 2 – 2,5 °С/хв; 3 – 5 °С/хв; 4 – 10 °С/хв (до 600 °С).

В ІЧ-спектрах зразків SnO_2 , що отримані при різних температурних режимах розкладу ксерогелю з використанням 3-х швидкостей нагрівання - 2,5, 5 і 10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$ та різним часом ізотермічної обробки при 600 $^\circ\text{C}$ спостерігаються смуги поглинання в області нижче 800 см^{-1} (рис.3.3), які є характеристичними для діоксиду олова [175]. Смуги поглинання (СП) в області 850 – 1350 см^{-1} відносяться до різних типів гідроксилів – наявність смуг поглинання при 906 і 1228 см^{-1} характерна для матеріалів, що не проходили тривалої температурної обробки. Зменшення швидкості нагріву, призводить до зменшення інтенсивності цих смуг поглинання, що можна пояснити зменшенням відносної кількості гідроксильних груп при збільшенні часу нагріву матеріалу. Найбільш яскраво вираженими ці смуги поглинання є для матеріалу, отриманого зі швидкістю нагріву 10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$ без ізотермічної обробки. Інтенсивність смуг поглинання в цій області спектру зменшується при ізотермічній обробці протягом 1 год і вони повністю відсутні при ізотермічній обробці протягом 2 годин при 600 $^\circ\text{C}$, що узгоджується з даними робіт [175, 176]. Смуг поглинання в областях, які є характерними для етиленгліколю не виявлено, що вказує на його повне видалення.

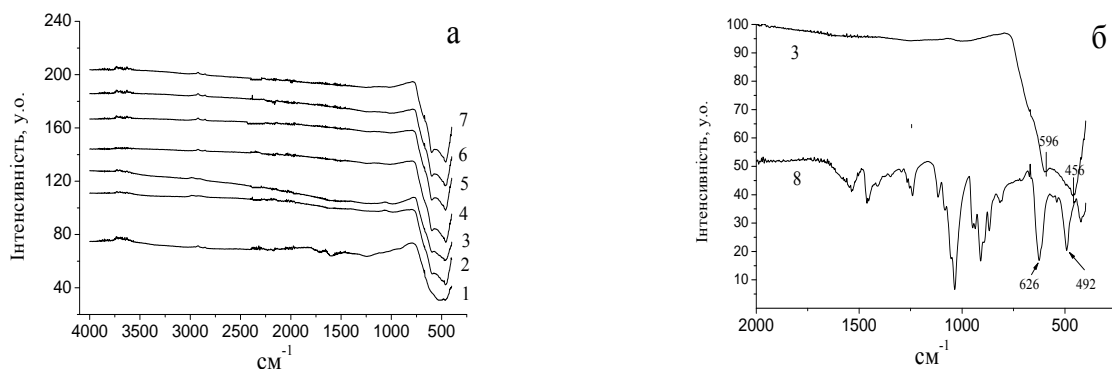


Рис.3.3. ІЧ-спектри для матеріалів, отриманих при різних швидкостях розкладу ксерогелю: а – 1– нагрів до 400 $^\circ\text{C}$ (2,5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 2– без ізотермічної обробки (10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 3 – без ізотермічної обробки (2,5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 4 – з ізотермічною обробкою 1 год (10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 5 – з ізотермічною обробкою 1 год (2,5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 6 – з ізотермічною обробкою 2 год (10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 7– з ізотермічною обробкою 2 год (2,5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$), 8 – ксерогель; б – збільшені ділянки ІЧ-спектрів для матеріалів, одержаних в різних умовах розкладу ксерогелю.

Як видно з рис 3.3, б (крива 8) в ІЧ-спектрі повітряно-сухого зразка ксерогелю спостерігаються інтенсивні смуги поглинання при 626 і 492 см^{-1} . Після нагріву такого ксерогелю зі швидкістю нагріву 2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до 400 $^{\circ}\text{C}$, інтенсивність цих смуг поглинання зменшується і з'являються СП при 596 і 456 см^{-1} , а смуга поглинання при 626 см^{-1} зникає (рис 3.3, б, крива 1). Після термообробки ксерогелю при 600 $^{\circ}\text{C}$, відбувається зміщення вказаних СП до 596 і 456 см^{-1} . У цих умовах інтенсивність смуги поглинання при 596 см^{-1} досягає максимуму і її можна віднести до антисиметричних коливань зв'язків Sn-O-Sn [177], що утворені містковою конденсацією суміжних поверхневих гідроксильних груп. Пік при $\sim 456 \text{ см}^{-1}$ (рис.3.3) можна віднести до симетричних коливань зв'язків Sn-O-Sn. Зміщення СП 596 см^{-1} при можна пояснити змінами в розмірі та формі частинок SnO_2 , оскільки відомо, що для нанорозмірних частинок SnO_2 різного розміру і форми, антисиметричні і симетричні смуги Sn-O-Sn в ІЧ-спектрі можуть відрізнятися [177].

ТЕМ дослідження зразків SnO_2 , що отримані при різних умовах термообробки (без та за наявності ізотермічної обробки) ксерогелю зі швидкістю 2,5 і 10 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (рис. 3.4) показало, що у всіх випадках матеріал представлений в основному індивідуальними частинками сферичної форми.

Встановлено, що $S_{\text{пит}}$ матеріалів отриманих при термообробці ксерогелю до 600 $^{\circ}\text{C}$ без ізотермічної обробки збільшується від 35 $\text{м}^2/\text{г}$ до 47 $\text{м}^2/\text{г}$ при збільшенні швидкості нагріву від 2,5 до 10 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (табл.3.2).

Введення ізотермічної обробки ксерогелю протягом 1-ї або 2-х годин значно зменшує питому поверхню матеріалу, яка для цих випадків знаходиться в діапазоні 16 – 25 $\text{м}^2/\text{г}$. Це можна пояснити укрупненням частинок матеріалу внаслідок рекристалізації його при більш тривалій температурній обробці. При цьому для всіх досліджених режимів нагріву спостерігається незначне збільшення питомої поверхні матеріалів при зростанні швидкості їх нагріву, що природно (табл.3.2).

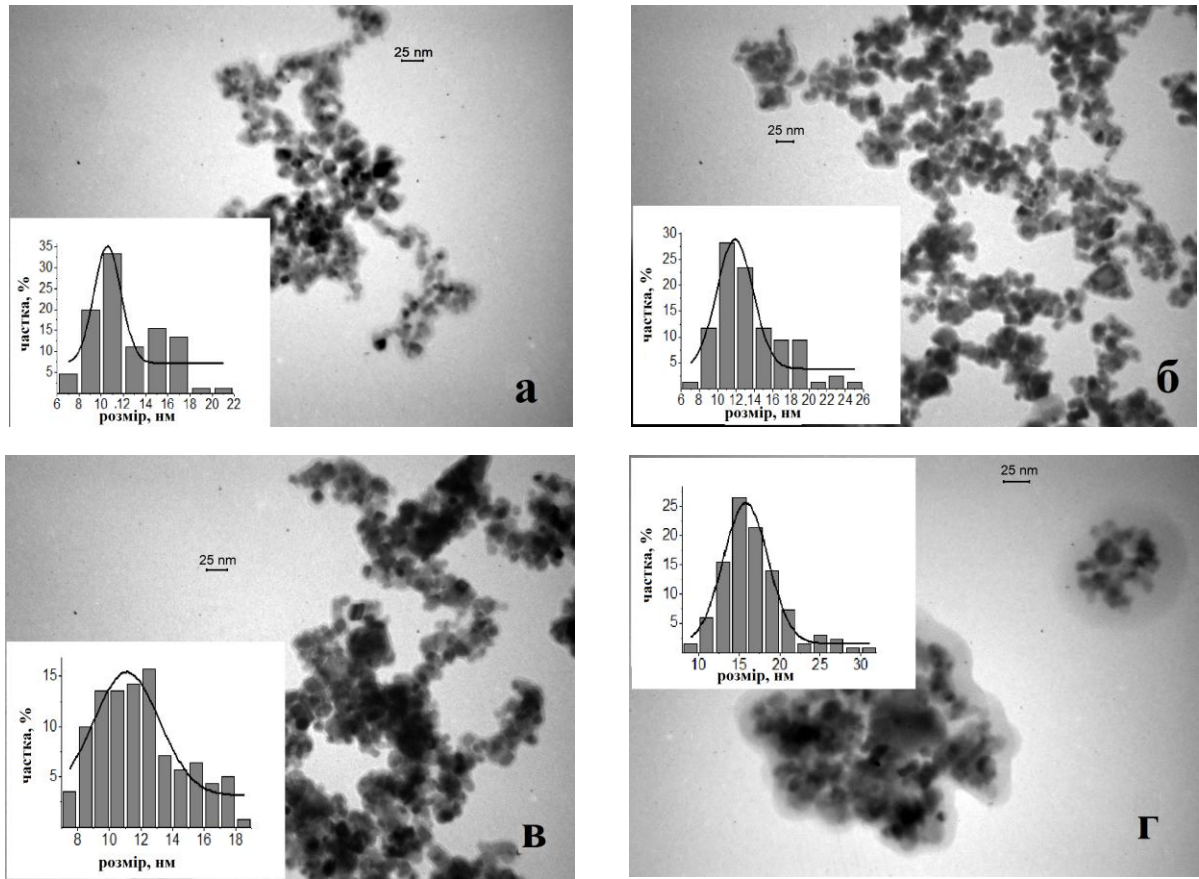


Рис.3.4. ТЕМ мікрофотографії матеріалів SnO₂, що одержані в різних умовах при нагріві до 600 °С : а – без ізотермічної обробки (2,5 °С/хв); б – без ізотермічної обробки (10 °С/хв.); в – з ізотермічною обробкою 1 годину (2,5°С/хв); г – з ізотермічною обробкою 2 години (10 °С/хв).

Таблиця 3.2

Дані РФА (d, нм, розраховані в Powder Cell 2.4) і S_{пит} матеріалів на основі SnO₂, що отримані при різних режимах розкладу ксерогелю

Температура та тривалість ізотермічної обробки (год)	Швидкість нагріву ксерогелю, °С/хв					
	2,5		5		10	
	d, нм	S _{пит} , м ² /г	d, нм	S _{пит} , м ² /г	d, нм	S _{пит} , м ² /г
600 °С (–)	11 (10*)	35	9 (8*)	36	9 (8*)	47
600 °С (1 год)	14 (12*)	20	16 (14*)	21	14 (11*)	25
600 °С (2 год)	16 (15*)	18	19 (18*)	16	15 (14*)	22

*-середній розмір частинок розрахований з використанням OriginPro 8

Оцінка якості отриманих нанорозмірних матеріалів SnO_2 проводилася шляхом порівняння величин електричного опору на повітрі сенсорів, що створені на їх основі. Встановлено [178], що для матеріалів на основі діоксиду олова, що отримані при низькій швидкості розкладу ксерогелю ($2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) в ізотермічних умовах їх обробки протягом 1 і 2 год сенсори мали високі значення електричного опору на повітрі (рис.3.5, а, б). При збільшенні швидкості нагріву ($5 - 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) величина електричного опору сенсорів на повітрі зменшувалась незалежно від часу їх ізотермічної обробки. Однак, і в цих умовах, величини електричних опорів сенсорів виявилися досить високими ($1 - 5 \text{ МОм}$, рис 3.5, а). З цих величин електричного опору сенсорів на повітрі, більш низькі значення R_0 (рис.3.5, а), мали сенсори отримані з ізотермічною обробкою протягом 1 год. Це, ймовірно, може обумовлюватися наявністю мікрокількостей залишкового вуглецю в матеріалі при розкладі ксерогелю.

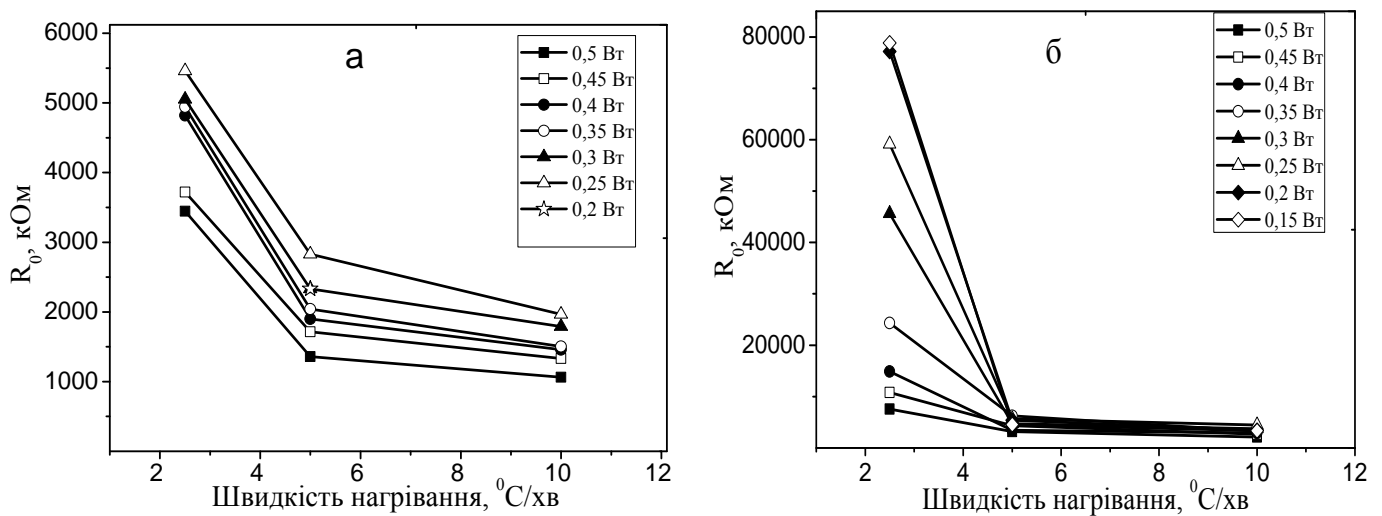


Рис.3.5. Залежність величини R_0 сенсорів при різних потужностях його нагрівача від швидкості нагріву ксерогелю, що здійснювався в ізотермічних умовах при $600 \text{ }^\circ\text{C}$: а –протягом 1 год; б - протягом 2 год.

Аналіз отриманих величин електричного опору сенсорів на повітрі показує, що навіть при високій швидкості нагріву ксерогелю та ізотермічній обробці протягом 2 год величини R_0 сенсорів залишаються досить великими – не менше $2 \cdot 10^4 \text{ кОм}$ (рис.3.5, б). Разом з тим відомо, що вимірювання

великих величин електричних опорів сенсора вимагає використання складних пристроїв, що перешкоджає використанню цих сенсорів в простих переносних малогабаритних приладах, для яких вони зазвичай призначаються.

Для отримання наноматеріалу газочутливого шару з необхідною величиною електричного опору в повітрі була проведена подальша оптимізація температурних умов його отримання. Співставлення експериментально визначених величин втрати маси за даними ДТА-ДТГ, що спостерігалися при розкладанні ксерогеля показало, що найбільша втрата маси спостерігається в діапазоні температур 190-390 °С, що свідчить про його найбільш інтенсивний розклад в цих температурних умовах. Тому розклад ксерогелю провели в 4-х ступінчатому температурному режимі формування наноматеріалу на основі SnO₂, що включає ізотермічну обробку ксерогелю протягом 1 год і 1 год 20 хв при температурах 280, 350, 390 і 600 °С, які відповідають процесам, що супроводжують розклад ксерогеля (видалення води, етиленгліколю, HCl) і його кристалізацію. Дослідження сенсорів, газочутливий шар яких містив отримані матеріали, показало, що величини електричного опору сенсорів на повітрі є нижчими в порівнянні з величинами R₀ сенсорів, створених на основі SnO₂, отриманого при одностадійному нагріванні ксерогелю до 600 °С (1 год), але при цьому залишалися досить високими (> 2000 кОм).

Для поліпшення відтворюваності характеристик сенсорів, створених на основі SnO₂, сформованого в 4-х ступінчатому температурному режимі, що включає ізотермічну обробку ксерогелю протягом 1 год 20 хв при температурах 280, 350, 390 і 600 °С і для забезпечення повноти розкладу ксерогелю при температурах, що відповідають основній втраті його маси, і видалення залишкових гідроксильних груп до початку кристалізації діоксиду олова, проводився нагрів ксерогелю в 4-х ступінчатому температурному режимі. Цей режим включав ізотермічну обробку при 280, 350 і 600 °С тривалістю 1 год 20 хв і ізотермічну обробку при 390 °С різної тривалості –

від 1 год 20 хв до 4 год 20 хв. Дослідження сенсорів, що створені на основі отриманих матеріалів, показало, що збільшення тривалості ізотермічної обробки матеріалу при 390 °С приводить до зниження величини його електричного опору на повітрі (табл.3.3).

Таблиця 3.3

Значення величин R_0 для сенсорів на основі SnO_2 , що сформований в 4-х ступінчатому температурному режимі нагріву ксерогелю*

Потужність нагрівача		R_0 , кОм			
		Тривалість ізотермічної обробки ксерогелю при 390 °С			
		1 год 20 хв	2 год 20 хв	3 год 20 хв	4 год 20 хв
0,5 Вт	1	1020	950	770	460
	2	950	900	760	440
	3	1220	980	880	480
	4	990	910	810	500
	5	1370	760	780	370
	\bar{R}_0	1110	900	800	450
0,35 Вт	1	1700	1600	1440	520
	2	1640	1440	1420	510
	3	1650	1550	1600	530
	4	1600	1500	1490	550
	5	1710	1610	1450	390
	\bar{R}_0	1660	1540	1480	500

*з ізотермічною обробкою при 280, 350 і 600 °С протягом 1 год 20 хв і різною тривалістю ізотермічної обробки при 390 °С

Використання запропонованого 4-х стадійного температурного режиму

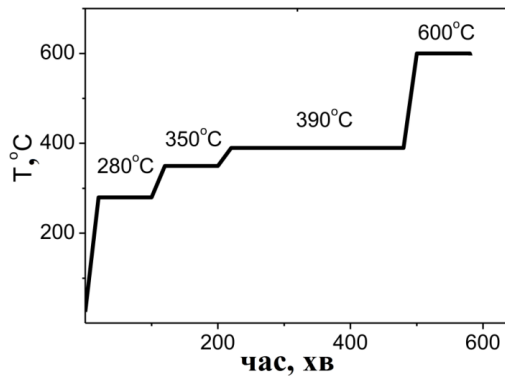


Рис.3.6. Схема температурного режиму формування наноматеріалу на основі SnO₂.

розкладу ксерогелю при формуванні нанорозмірного SnO₂ дозволило створити сенсори на основі немодифікованого діоксиду олова з необхідними величинами електричного опору сенсорів на повітрі. Враховуючи гарну відтворюваність значень електричного опору сенсорів на повітрі, формування нанорозмірного SnO₂ надалі проводили відповідно до схеми,

наведеної на рис.3.6. Параметри запропонованої оптимальної температурної обробки ксерогелю в 4-х стадійному режимі нагрівання наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Температурні умови формування наноматеріалу на основі SnO₂

Температурний інтервал (°C)	20–280	280–350	350–390	390–600	600–300
Середня швидкість нагріву (°C/хв)	13	3.5	2	10.5	5
Ізотермічна обробка при досягненні температури (хв)	80	80	260	80	–

Встановлено, що отриманий в зазначених умовах наноматеріал являє собою каситерит з параметрами ґратки $a = 0,47382(4)$ нм, $c = 0,31871(1)$ нм; (рис.3.7, а). ТЕМ дослідження матеріалу показало, що розмір його частинок змінюється від 5 до 14 нм, а середній розмір становить 8 нм (рис.3.7, б).

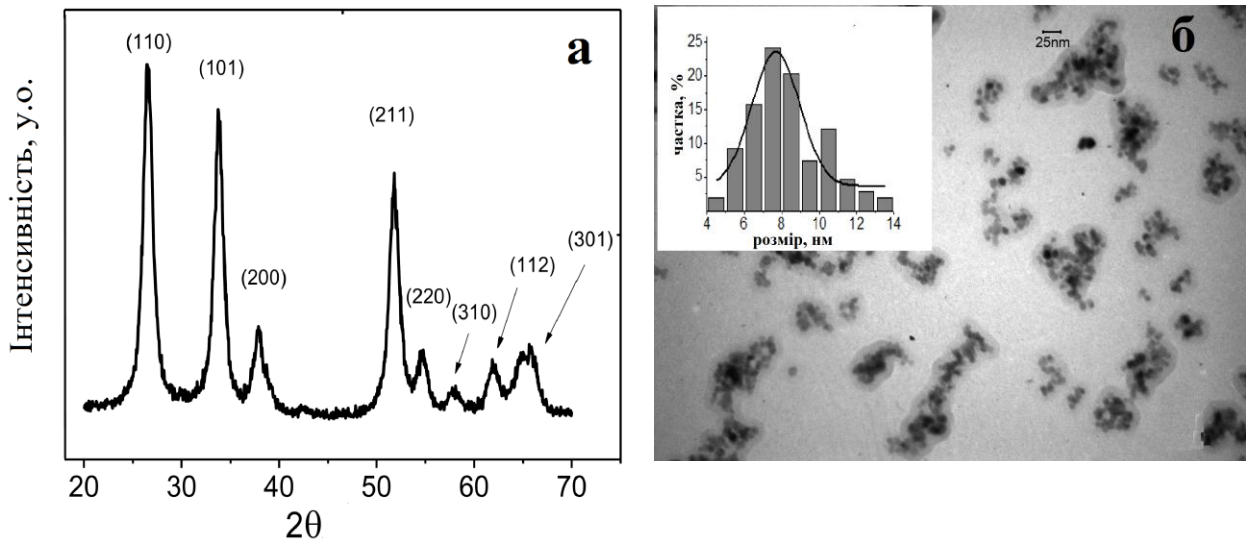


Рис.3.7. Дифрактограма (а) і ТЕМ мікрофотографія (б) нанорозмірного SnO_2 з гістограмою розподілу частинок за розмірами.

Експериментально показано, що сенсори, газочутливий шар яких було сформовано на основі нанорозмірного оксидного матеріалу SnO_2 , отриманого за запропонованим температурним режимом (рис.3.6), мають величину електричного опору на повітрі в інтервалі 100-500 кОм (рис.3.8, а). При цьому сенсори здатні детектувати присутність 40 ppm H_2 в повітрі, а їх чутливість до водню збільшується при збільшенні температури сенсора (рис.3.8, б).

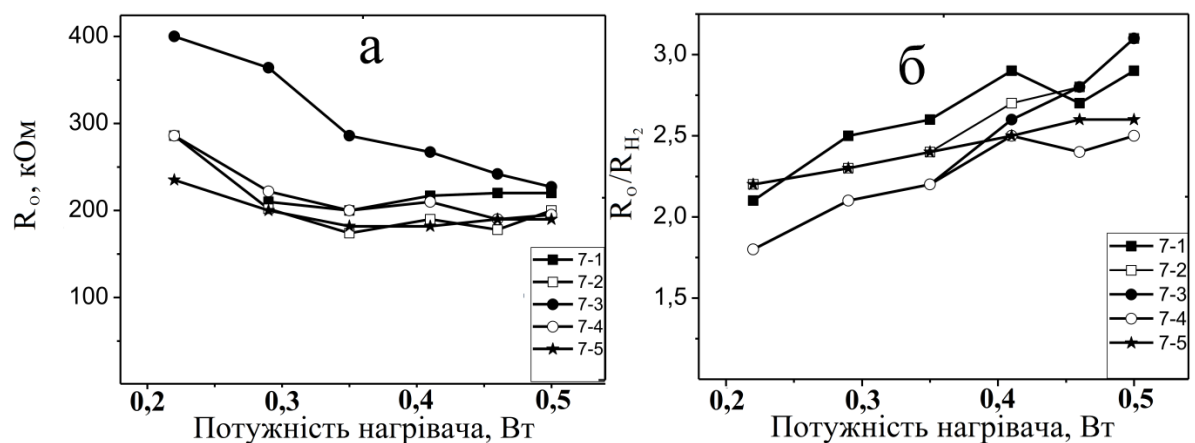


Рис.3.8. Залежність величини електричного опору (а) та чутливості до 40 ppm водню (б) від потужності нагрівача сенсорів № 7-1 – № 7-5.

Таким чином, використання температурного режиму одержання SnO_2 , який враховує особливості розкладу вихідного ксерогелю і має періоди ізотермічної обробки, що відповідають найбільш інтенсивним процесам розкладу ксерогеля і кристалізації наноматеріалу, дозволило отримати сенсорний матеріал на основі SnO_2 з добре відтворюваними і прийнятними значеннями величини електричного опору сенсорів на повітрі та їх чутливості до 40 ppm H_2 .

3.2. Напівпровідникові нанорозмірні сенсорні паладійвмісні матеріали на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ та їх фізико-хімічні і газочутливі властивості

Введення до газочутливого шару добавок паладію, як одного з найактивніших каталізаторів окиснення H_2 , може обумовлювати підвищення чутливості сенсорів водню та покращення їх динамічних характеристик. Однак слід зазначити, що введення паладію збільшує величину електричного опору сенсорів на основі SnO_2 [146]. Для компенсації такого можливого збільшення R_0 до діоксиду олова додавали стибій, який, як відомо, обумовлює зниження електричного опору сенсорів за рахунок появи донорного рівня в забороненій зоні SnO_2 [179]. Отримання нових сенсорних Pd-вмісних наноматеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ може бути перспективним для створення сенсорів водню з регульованою величиною R_0 .

Введення стибію в матеріал в даній роботі проводили додаванням солянокислого розчину SbCl_3 заданої концентрації на етапі взаємодії $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з етиленгліколем [180].

Слід зазначити, що добавки малих кількостей стибію (до 0,6 мас.%) не приводять до суттєвих змін фізико-хімічних властивостей (площі питомої поверхні, параметрів кристалічної ґратки, розміру частинок) нанорозмірного напівпровідникового оксидного матеріалу. Дослідження розкладу Sb-вмісного ксерогелю показало, що введення стибію (від 0,05 до 0,6 мас.% Sb) не впливає і на основні температурні закономірності розкладання ксерогелю (рис.3.9).

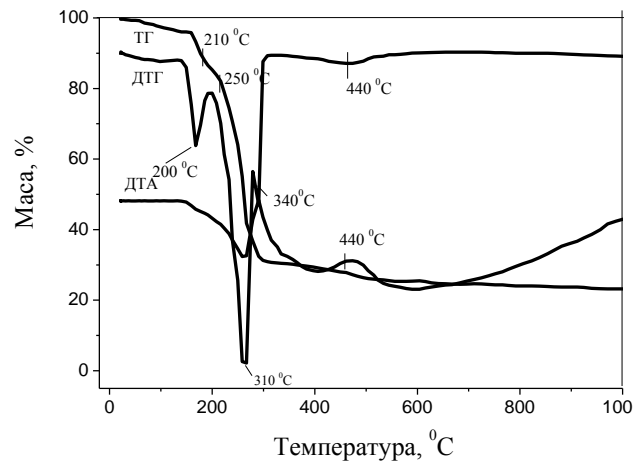


Рис.3.9. Дериватограма розкладу ксерогеля, що містить 0,15 мас.% Sb, при швидкості нагріву $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Тому одержання та формування сенсорних матеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ проводили аналогічно умовам синтезу сенсорних матеріалів на основі SnO_2 .

Згідно з даними РФА отриманий в зазначених умовах наноматеріал на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ являє собою каситерит з параметрами ґратки $a=0,47381$ нм, $b = c = 0,31872$ нм (рис.3.10, а). Рефлекси окремих фаз Sb_2O_3 і Sb_2O_5 в дифрактограмі наноматеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ не виявлено, найімовірніше через малий вміст стибію.

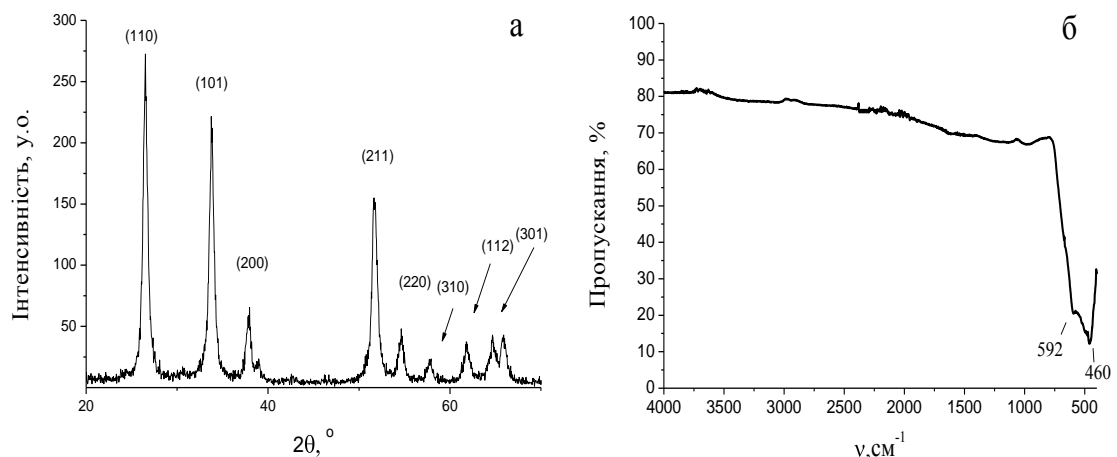


Рис.3.10. Рентгенограма (а) та ІЧ-спектр (б) оксидного матеріалу, що містить 0.15 мас. % Sb.

В ІЧ-спектрі оксидного матеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, що містить 0,15 мас. % Sb (рис. 3.10, б), дві найбільш інтенсивні смуги поглинання спектра, які

спостерігаються при 592 і 460 см^{-1} , відповідають коливанням зв'язків олова з киснем у складі термінального фрагмента Sn-O і місткового фрагмента O-Sn-O [176]. Відсутність смуги поглинання при 3600 см^{-1} вказує на відсутність поверхневих гідроксильних груп.

Результати дослідження морфології отриманого оксидного матеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ методом TEM вказують на утворення нанорозмірних частинок. На рис. 3.11 (а) представлена типова мікрофотографія і кільцева електроннограма отриманого наноматеріалу (рис. 3.11 (б)). Як видно з рис. 3.11 (а), оксидна система $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ представлена наночастинками, що мають форму близьку до сферичної. Наявність кільцевої електроннограми при цьому також свідчить про нанорозмірність отриманого матеріалу. Аналіз кільцевої електроннограми і порівняння її з літературними даними [181] вказують на утворення тетрагональної структури нанорозмірного діоксиду олова – каситериту (рис. 3.11, б).

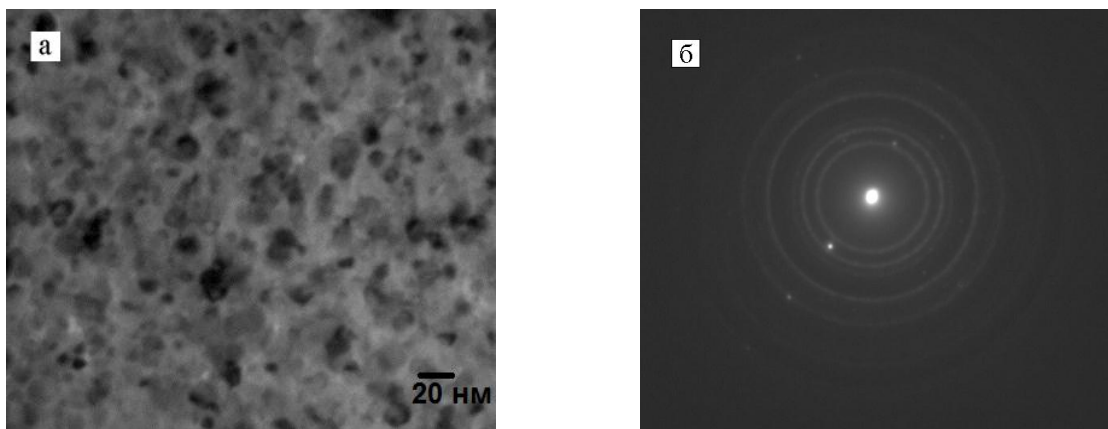
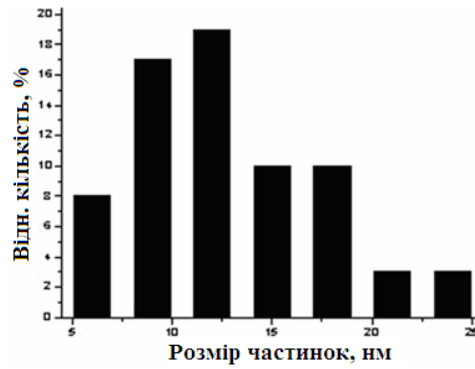


Рис. 3.11. TEM мікрофотографія ($\times 80000$) отриманого наноматеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (а); кільцева електроннограма $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (б) [180].

Як видно з даних гістограми (рис. 3.12), розмір наночастинок $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ знаходиться в діапазоні $5 - 25\text{ нм}$ із середнім розміром 12 нм .



3.12. Гістограма розподілу частинок за розмірами для $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ [180].

Введення паладію в газочутливий шар сенсорів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ проводили методом просочування нанорозмірного матеріалу розчинами PdCl_2 з концентраціями від $0,05 \cdot 10^{-2}$ М до $0,106 \cdot 10^{-2}$ М.

Для оптимізації температурного режиму отримання сенсорів з газочутливим шаром на основі паладійвмісних матеріалів, вивчали процес розкладу PdCl_2 методом ДТА [182]. Встановлено, що термічний розклад PdCl_2 здійснюється ступінчато (рис 3.13), з виділенням H_2O , HCl і утворенням PdO (відповідні рівняння реакції, які узгоджуються з теоретично розрахованими втратами по масі, наведені в табл.3.5).

Для формування Pd-вмісних матеріалів газочутливого шару сенсорів їх спікання проводили в режимі програмованого нагріву до 600°C в повітрі з ізотермічною обробкою при температурах, що відповідають ступінчастому розкладу PdCl_2 в атмосфері повітря до 600°C .

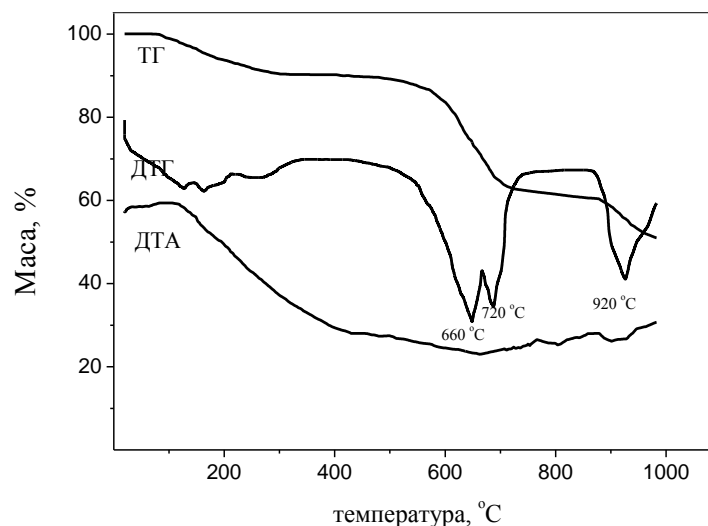


Рис 3.13. Дериватограма розкладу PdCl_2 при швидкості нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Таблиця 3.5

ДТА-ДТГ дані розкладу PdCl₂

	Температурний інтервал					
	25–390 °C		515-785 °C		875-990 °C	
	T _m ^{DTG} , еф.	Δ m, %	T _m ^{DTG} , еф.	Δ m, %	T _m ^{DTG} , еф.	Δ m, %
	190 (+)	8	–	24	920 (-)	14
Процес	-H ₂ O		2PdCl ₂ +H ₂ O=Pd ₂ OCl ₂ +HCl Pd ₂ OCl ₂ +H ₂ O=2PdO+2HCl		PdO = Pd +1/2O ₂	

Згідно з даними РФЕС (табл.3.6, рис.3.14) енергія зв'язку електронів Sn 3d_{5/2} дорівнює 487,4 еВ, що відповідає оксиду SnO₂ [183] для сенсорного матеріалу Pd/SnO₂-Sb₂O₅. Встановлено, що енергія зв'язку остовних електронів Sb 3d_{5/2} складає 530,5 еВ [183], що вказує на утворення Sb₂O₅ в поверхневому шарі сенсора. Значення енергії електронів Cl 2p_{3/2} підтверджує наявність іонів Cl⁻ [183].

Таблиця 3.6

Значення енергій зв'язку остовних електронів для елементів поверхневого шару сенсорів та їх вміст за даними РФЕС

Зразок	Енергія зв'язку остовних електронів, еВ					Склад поверхневого шару, %
	Sn 3d _{5/2}	Sb 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	O 1s _{1/2}	Cl 2p _{3/2}	
SS1-Pd 0,007 мас. % Pd	487,4	530,5	337,6 336,7	531,2 532	199,3	Sn _{33.2} ; O _{66.0} ; Sb _{0.1} ; Pd _{0.1} ; Cl _{0.6}

Встановлено, що для зразка Pd/SnO₂-Sb₂O₅ РФЕ спектри кисню O1s_{1/2} мають несиметричну форму (рис.3.14, в), що свідчить про наявність декількох форм кисню, які відрізняються за енергією зв'язку остовних електронів – кисню ґратки (531,2 еВ), та хемосорбованого кисню (532 еВ).

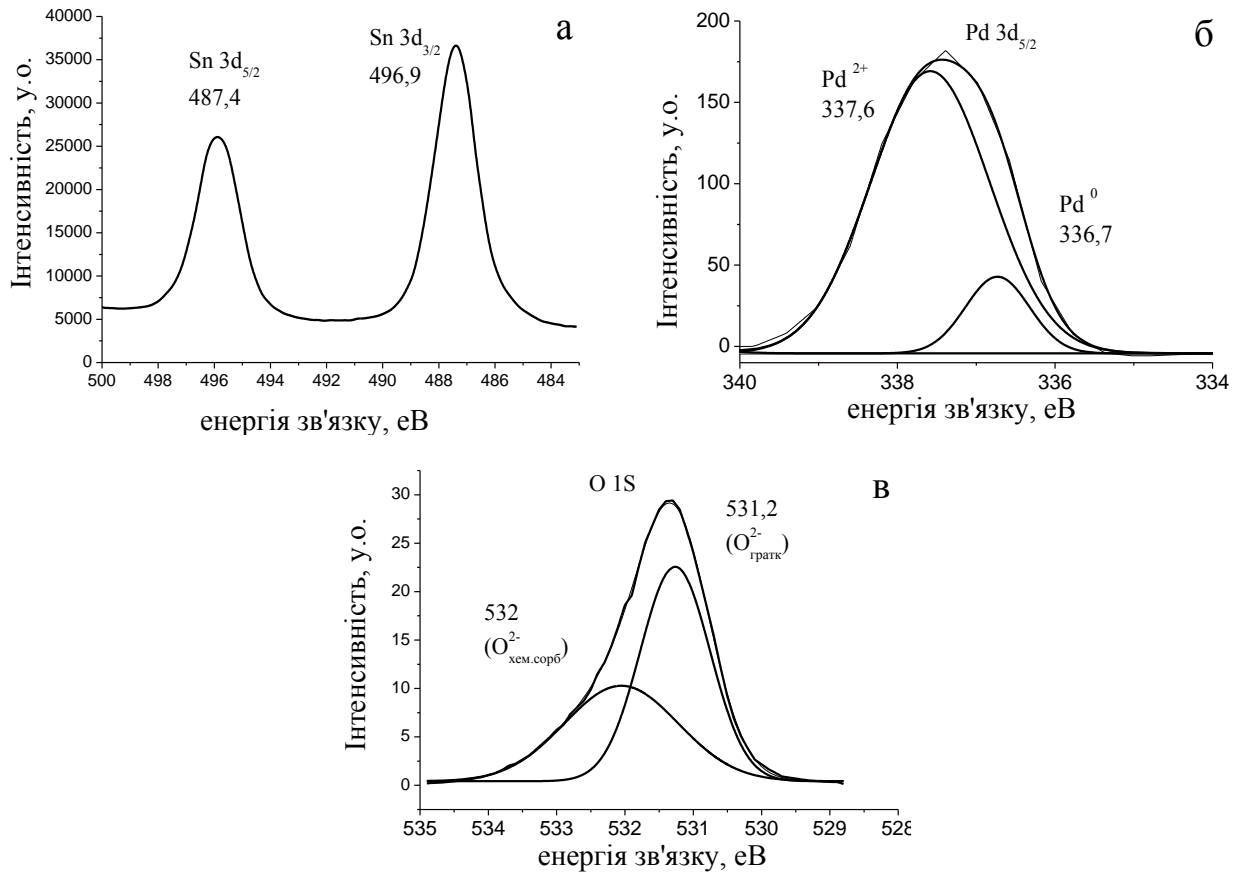


Рис.3.14. РФЕ спектри сенсорного матеріалу на основі Pd/SnO₂-Sb₂O₅: а – Sn 3d_{5/2} та 3d_{3/2} електронів; б – Pd 3d_{5/2} електронів; в – O 1s_{1/2} електронів.

У таблиці 3.7 наведені середні значення чутливості (γ) сенсорів, виготовлених з матеріалів без просочування SnO₂-Sb₂O₅ хлористим паладієм та просочених розчинами PdCl₂ в діапазоні концентрацій $0,05 \cdot 10^{-2}$ М - $0,84 \cdot 10^{-2}$ М при потужностях нагрівача сенсора від 0,1 до 0,4 Вт.

Як видно з табл. 3.7, введення каталітично-активного паладію збільшує чутливість сенсорів, при цьому температурні максимуми чутливості для всіх сенсорів збігаються і відповідають енергоспоживанню сенсора рівному 0,3 Вт. Найбільшу чутливість до H₂ мають сенсори з 0,007 мас.% Pd. Дослідження складу та валентного стану елементів в поверхневому газочутливому шарі найбільш активного сенсора методом РФЕС показало, що паладій в ньому знаходиться в двох станах – Pd²⁺ і Pd⁰ з енергіями зв'язку основних електронів Pd 3d_{5/2} 337,6 еВ та 336,7 еВ, відповідно[183].

Таблиця 3.7

Чутливість сенсорів на основі матеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ без добавок і просоченого розчинами PdCl_2 різних концентрацій при різних потужностях нагрівача сенсора, Вт

Сенсор	Потужність нагрівача					
	0,4 Вт	0,3 Вт	0,25 Вт	0,2 Вт	0,15 Вт	0,1 Вт
$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	1,9	2,4	2,6	1,1	-	-
$\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, 0,016 мас. % Pd	3,4	4,6	4,3	2,8	2,2	1,6
$\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, 0,007 мас. % Pd	4,0	5,4	4,6	3,4	2,5	1,8
$\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, 0,004 мас. % Pd	2,8	4,7	3,7	3,3	2,9	1,3
$\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, 0,002 мас. % Pd	3,1	4,5	4,3	3,0	2,3	1,5
$\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, 0,001 мас. % Pd	2,3	3,2	1,9	1,3	-	-

У присутності водню роль паладію полягає в активації молекул H_2 , за рахунок чого збільшується швидкість реакції його окиснення на поверхні сенсора, а значить і чутливість сенсора. Для активності нанесених каталізаторів (у нашому випадку таким є газочутливий шар сенсора) і чутливості сенсора однаково важливим є величина поверхні нанесеного каталізатора. Можна припустити, що при збільшенні концентрації введеного паладію спочатку спостерігається збільшення його активної поверхні, яка задіяна в процесах формування провідності сенсора, за рахунок чого чутливість сенсора збільшується (табл.3.7). При подальшому зростанні концентрації паладію можлива агрегація нанесеного активного компонента, що призводить до зменшення активної поверхні паладію, зменшення у зв'язку з цим активності нанесеного каталізатора, а значить і зменшення чутливості сенсора.

З табл. 3.7 видно, що для всіх сенсорів з різним вмістом паладію, їх чутливість проходить через максимум в залежності від температури сенсорів

(потужності, яку споживає нагрівач сенсора). Таке явище можна пояснити тим, що при збільшенні температури сенсора, реакція окиснення водню стає настільки швидкою, що зосереджується виключно на поверхні сенсора, і внутрішня частина газочутливого шару залишається незадіяною в реакції, внаслідок чого чутливість сенсорів зменшується.

Залежність величини опору сенсора з 0,007 мас.% Pd від концентрації H_2 при потужності нагрівача 0,3 Вт представлена на рис. 3.15. Як видно з рис. 3.15, сенсор може визначати наявність H_2 в повітрі в широкому діапазоні його концентрацій (від 40 до 1145 ppm), а відсутність «насичення» сигналу зі збільшенням концентрації H_2 дозволяє прогнозувати подальше розширення діапазону вимірювання водню.

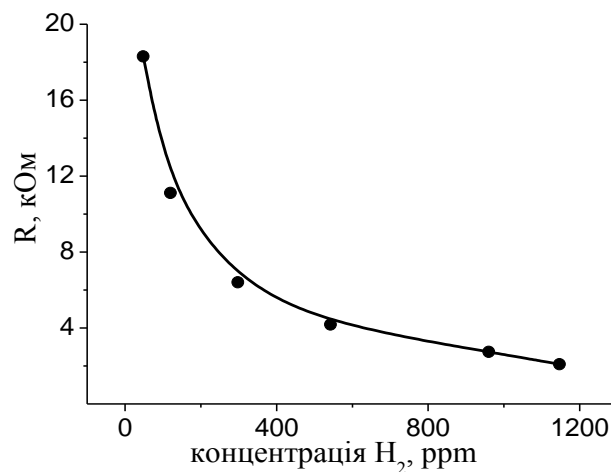


Рис. 3.15. Залежність електричного опору сенсора 0,007%Pd/SnO₂ від концентрації H_2 (ppm) в воднево-повітряній суміші при потужності 0,3 Вт.

Слід зазначити, що сенсор має достатню чутливість і при меншій потужності нагрівача сенсора, аж до 0,1 Вт (табл.3.7), що вказує на перспективність його застосування для створення малогабаритних газоаналітичних приладів з автономним живленням.

Проте, як видно з рис.3.15, введення стибію значно знизило опір матеріалу газочутливого шару, що, як відомо, робить сенсор менш чутливим до впливу адсорбційних процесів на його поверхні. Тому цікаво було дослідити характеристики сенсорів, що створені на основі матеріалів Pd/SnO₂ без добавок стибію.

3.3. Фізико-хімічні та сенсорні властивості наноматеріалів на основі Pd/SnO₂

Дослідження матеріалів SnO₂ та Pd/SnO₂ методом TEM показало утворення окремих наночастинок з розміром від 5 до 30 нм (рис.3.16). Середній розмір часток отриманого наноматеріалу SnO₂ та Pd/SnO₂ становить 17 та 14 нм, відповідно [184].

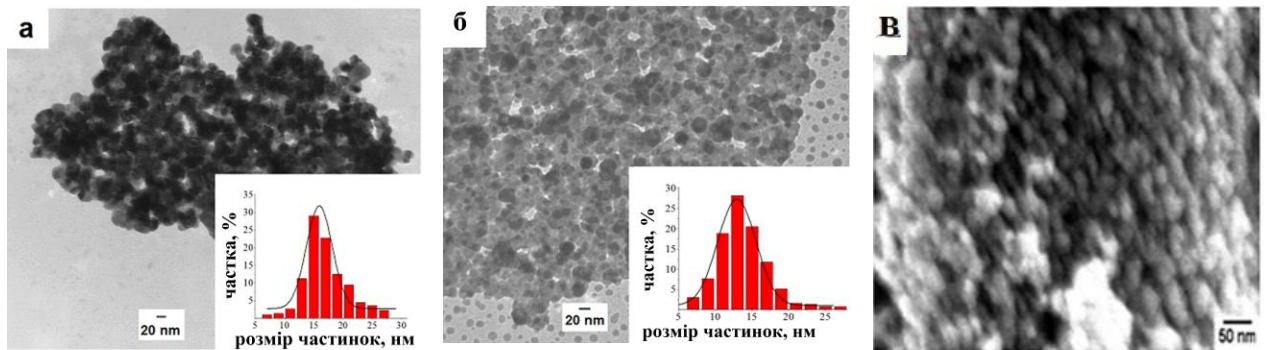


Рис.3.16. TEM мікрофотографія немодифікованого матеріалу(а); TEM (б) та SEM (в) мікрофотографія матеріалу на основі Pd/SnO₂. На вставках наведені гістограми розподілу частинок за розмірами.

Методом РФА встановлено, що отриманий Pd/SnO₂, так як і немодифікований SnO₂, має структуру каситериту (рис.3.17).

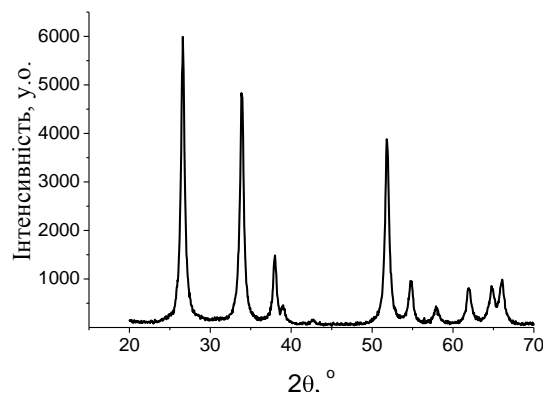


Рис 3.17. Дифрактограма сенсорного матеріалу Pd/SnO₂.

Встановлено, що величина питомої поверхні зразків практично не залежить від концентрації введеного металу і складає 35-39 м²/г [185]. Методом РФЕС показано, що в Pd-вмісних матеріалах Pd перебуває у двох

валентних станах: Pd^0 та Pd^{2+} , які мають енергію зв'язку остовних $3d_{5/2}$ електронів паладію 337,5 і 335,5 еВ, відповідно (рис.3.18, а) [186].

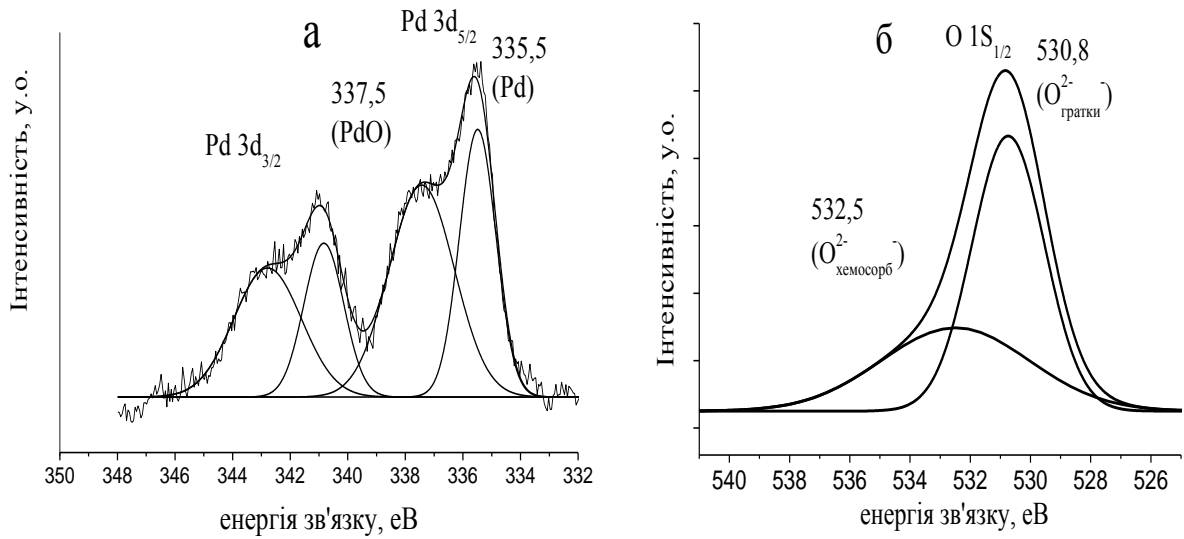


Рис.3.18 . РФЕ спектри сенсорного наноматеріалу на основі Pd/SnO_2 : а – $\text{Pd } 3d_{5/2}$ та $\text{Pd } 3d_{3/2}$ електронів; б – $\text{O } 1s_{1/2}$ електронів.

Встановлено, що кисень перебуває в двох формах, (рис.3.18, б) що відрізняються за енергією зв'язку остовних електронів – кисень ґратки (530,8 еВ) та хемосорбований кисень (532,5 еВ).

На рис. 3.19, 3.20 представлені температурні залежності чутливості і електричного опору на повітрі сенсорів, виготовлених з синтезованого наноматеріалу Pd/SnO_2 , від концентрації введеного в нього паладію

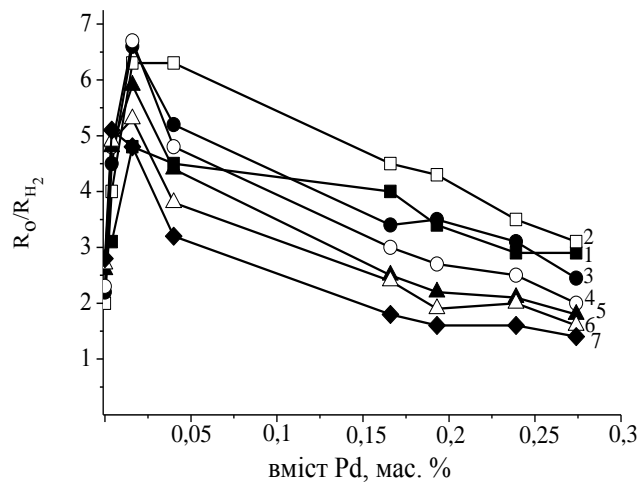


Рис.3.19. Залежність чутливості (R_0/R_{H_2}) сенсорів до 40 ppm H_2 від концентрації введеного в них Pd при різних потужностях нагрівача сенсора: 1 – 0,2 Вт; 2 – 0,25 Вт; 3 – 0,3 Вт; 4 – 0,35 Вт; 5 – 0,4 Вт; 6 – 0,45 Вт; 7 – 0,5 Вт.

Як видно з наведених даних (рис.3.19) чутливість сенсорів до H_2 різко збільшується при додаванні паладію і проходить через максимум для всіх досліджених температур сенсорів [187]. Максимальна чутливість досягається для сенсора, що містить 0,016 мас.% Pd, при 0,35 Вт [188, 189].

Залежність електричного опору на повітрі Pd-вмісних сенсорів від концентрації паладію має складний характер при всіх потужностях нагрівача сенсорів, утворюючи мінімум при низьких концентраціях паладію та широкий максимум при значно вищих концентраціях (рис.3.20).

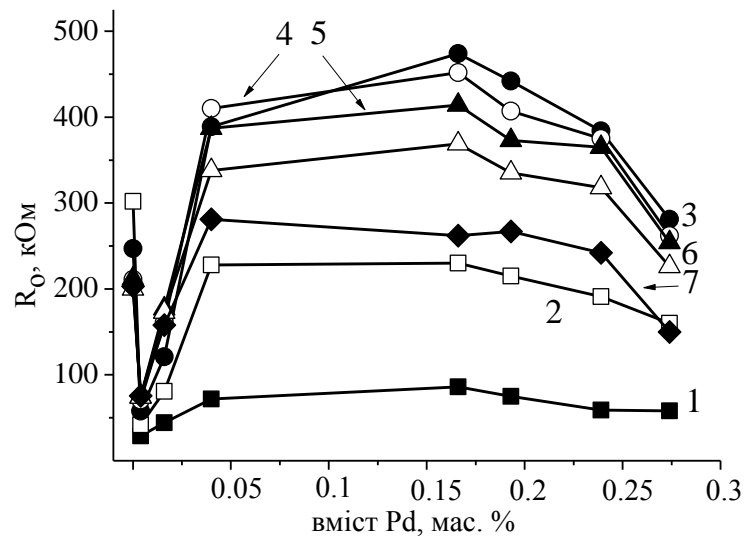


Рис.3.20. Залежність електричного опору сенсорів на повітрі (R_0) від концентрації введеного паладію при різних потужностях нагрівача сенсора: 1 – 0,2 Вт; 2 – 0,25 Вт; 3 – 0,3 Вт; 4 – 0,35 Вт; 5 – 0,4 Вт; 6 – 0,45 Вт; 7 – 0,5 Вт.

Для пояснення одержаних результатів треба врахувати, що взагалі для формування чутливості сенсорів з добавкою металів (їх оксидів) важливим є утворення на газочутливій поверхні спільної границі між активним компонентом і носієм, на якій, зокрема, здійснюється хемосорбція кисню. При додаванні паладію зміна величини R_0 сенсора визначається кількістю кисню, хемосорбованого на спільних границях між активним компонентом і SnO_2 , а величина чутливості визначається зміною кількості цього кисню за

рахунок каталітичної реакції окиснення H_2 , з одного боку, і активністю самого паладію – з іншого боку [190].

При цьому початкове зменшення величини R_0 , що спостерігається для сенсорів з незначними концентраціями введеного паладію, може відбуватись за рахунок утворення при високотемпературному прожарюванні сенсора металічного паладію, який збільшує провідність сенсора (рис.3.20). Але при подальшому збільшенні концентрації паладія, має збільшуватися довжина границь поділу між зернами каталітично-активної добавки Pd/ PdO і SnO_2 , на якій відбувається хемосорбція кисню, і це сприяє збільшенню величини R_0 (рис.3.20), і чутливості сенсорів (рис.3.19).

В області дещо більших концентрацій паладію ($> 0,016$ мас.%) в газочутливому шарі сенсорів за рахунок збільшення кількості хемосорбованого кисню має збільшуватись величина R_0 сенсорів (рис. 3.20) і каталітична активність газочутливого матеріалу з паладієм в реакції окиснення водню [191], що й спостерігається в експерименті (рис. 3.21). При цьому, однак, спостерігається зменшення чутливості сенсорів до H_2 (рис.3.19). Це імовірно може свідчити про те, що на поверхні сенсора реакція окиснення водню зосереджується на паладії, і тим самим перешкоджає водню досягти SnO_2 в газочутливому шарі сенсора.

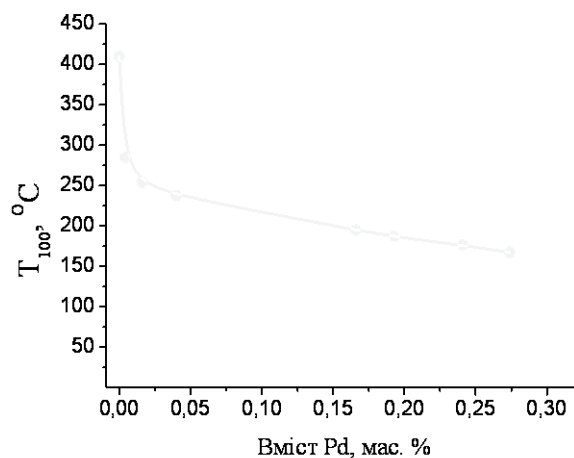


Рис.3.21. Залежність температури повного окиснення 40 ppm водню від вмісту введеного паладію в Pd/SnO₂.

Аналогічний характер зміни сенсорної чутливості та каталітичної активності спостерігається при збільшенні концентрації паладію до 0,16 мас%. Уповільнення зменшення чутливості і каталітичної активності може свідчити про утворення паладійвмісних кластерів на газочутливому шарі сенсора при збільшенні концентрації паладію, що призводить до зменшення кількості хемосорбованого кисню на спільній межі паладію та діоксиду олова. В цих умовах величина R_0 сенсору має визначатись кількістю хемосорбованого кисню на поверхні лише діоксиду олова, що і підтверджується практично сталими величинами електричного опору сенсора в повітрі (рис.3.20).

В області найбільших концентрацій паладію різке зменшення чутливості та електричного опору, ймовірно, обумовлено агрегацією паладійвмісних кластерів, які вкривають поверхню напівпровідника і роблять поверхню основи газочутливого матеріалу сенсора (SnO_2) практично недоступною для водню – чутливість сенсора до водню зменшується і практично зникає при великих концентраціях паладію (рис.3.22, крива 8).

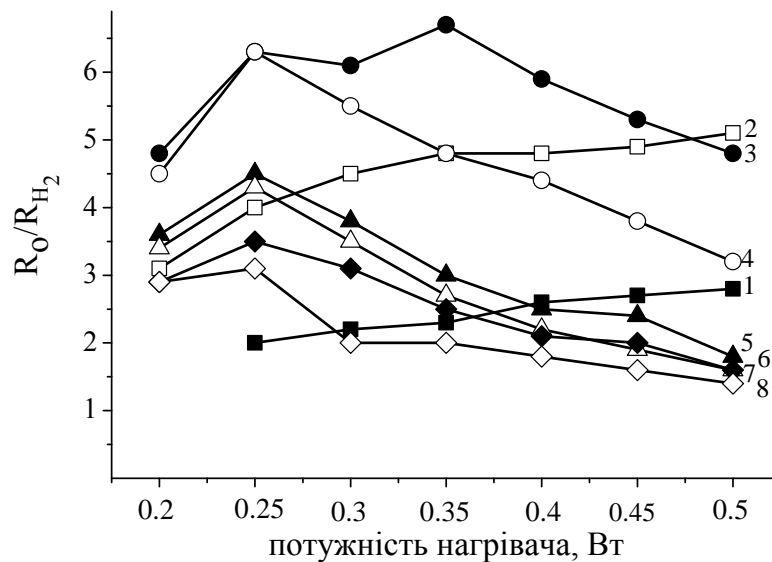


Рис. 3.22. Залежність чутливості до H_2 від потужності нагрівача для сенсорів з різним вмістом паладію: 1 – без паладію; 2 – 0,004 мас.%Pd; 3 – 0,016 мас.% Pd; 4 – 0,04 мас.% Pd; 5 – 0,166 мас.% Pd; 6 – 0,193 мас.% Pd; 7 – 0,239 мас.%Pd; 8 – 0,274 мас % Pd.

Для досліджених сенсорів, що містять більше 0,004 мас.% Pd із збільшенням їх температури (зміни потужності від 0,2 до 0,5 Вт) чутливість і електричний опір на повітрі сенсорів одного складу збільшується і проходить через максимум (рис.3.22, 3.23).

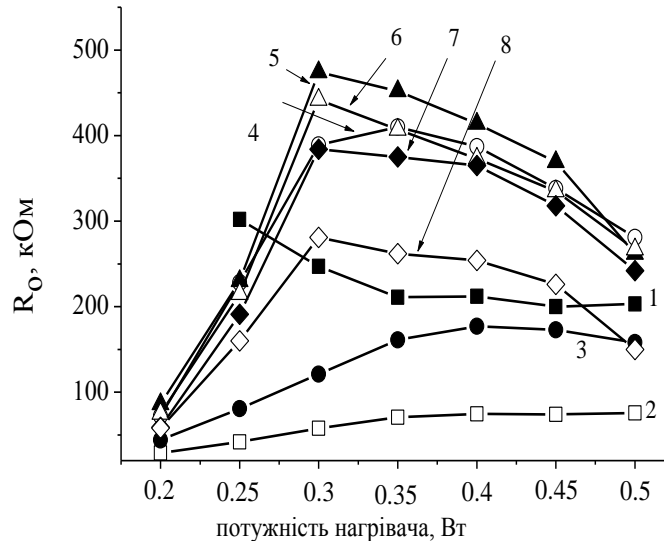


Рис. 3.23. Залежність величини R_0 сенсорів с різним вмістом палладію від температури: 1 – без палладію; 2 – 0,004 мас.% Pd; 3 – 0,016 мас.% Pd; 4 – 0,04 мас.% Pd; 5 – 0,166 мас.% Pd; 6 – 0,193 мас.% Pd; 7 – 0,239 мас.%Pd; 8 – 0,274 мас % Pd.

Така поведінка сенсорів може бути пов'язана з тим, що при підвищенні температури на сенсорному матеріалі, перш за все, відбувається десорбція води і збільшується адсорбція кисневих іонів (O^{2-} і O^-), що обумовлює збільшення величини R_0 сенсорів та їх чутливості [73 – 78]. При досягненні досить високих температур подальше підвищення температури може призводити до десорбції кисню з поверхні [73]. Це узгоджується зі зменшенням електричного опору в повітрі (рис.3.23) і чутливості відповідних сенсорів (рис.3.22).

Для сенсорів, що отримані просочуванням SnO_2 розчинами палладію малих концентрацій (Pd-0,004) на відміну від усіх інших сенсорів з палладієм, чутливість і R_0 не проходять через максимум (рис.3.22, 3.23). Для пояснення цього факту потрібно врахувати, що ці сенсори мають найменше за абсолютною величиною значення R_0 з усіх досліджених сенсорів.

Введеного паладію, ймовірно, вже достатньо, для збільшення провідності сенсора, але ще недостатньо, для того, щоб впливати на провідність за рахунок хемосорбції кисню на границі поділу між зернами активного компоненту і SnO_2 . Тому величина R_0 практично не змінюється з ростом температури сенсора (рис. 3.23).

Таким чином встановлено, що для сенсорів на основі SnO_2 і $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ введення добавок паладію значно підвищує чутливість сенсорів до водню. При цьому для синтезованих нанорозмірних матеріалів на основі Pd/SnO_2 і $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ достатніми для виявлення максимальної чутливості є незначні кількості паладію (0,004 – 0,4 мас. % Pd). Встановлено, що паладій на поверхні газочутливого шару перебуває в двох валентних станах – Pd^0 та Pd^{2+} . Аналіз залежностей чутливості сенсорів та величин їх електричного опору від вмісту паладію при різних температурах та співставлення з каталітичною активністю відповідних матеріалів дозволяє зробити припущення, що в основу формування чутливості сенсорів покладено, з одного боку, хемосорбцію кисню на міжзерновій границі Pd/PdO/SnO_2 , а з іншого – каталітичну реакцію окиснення водню на активному компоненті. Для високих концентрацій внесеного паладію характерні процеси його агрегації, що веде до зменшення кількості хемосорбованого кисню і, відповідно, до зменшення електричного опору. Разом з цим для великих концентрацій паладію спостерігається висока каталітична активність в реакції окиснення водню, що приводить до перебігу реакції виключно на поверхні газочутливого шару сенсора, виключаючи його внутрішній об'єм. Саме ці процеси і обумовлюють екстремальну залежність чутливості сенсорів від концентрації паладію. Співставлення чутливості сенсорів на основі 0,016%Pd/SnO₂ і 0,007%Pd/SnO₂-Sb₂O₅, які проявляють максимальну чутливість до водню, показало, що сенсори без добавок стибію мають вищу чутливість до водню. Низька чутливість сенсорів з добавками стибію обумовлена занадто низьким опором газочутливого шару таких сенсорів, що веде до маскуванню електронних процесів за участю водню.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВ СПІКАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Pd/SnO₂ НА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ, ЩО СТВОРЕНІ НА ЇХ ОСНОВІ

Однією з найважливіших стадій виготовлення сенсорів є процес спікання їх газочутливого шару, який здійснюють при високій температурі в атмосфері повітря після нанесення шару синтезованого напівпровідникового наноматеріалу на керамічну плату сенсора. Основними результатами процесу спікання є утворення міцних контактів між зернами напівпровідникового матеріалу та між шаром наноматеріалу і електричними контактами керамічної плати сенсора. Утворення таких контактів забезпечує провідність газочутливого шару та можливість вимірювання зміни його опору. Крім того, в процесі спікання виникає деяка адгезія газочутливого шару до плати сенсора, що забезпечує механічну міцність сенсора, необхідну для стабілізації параметрів сенсора та можливості його транспортування та функціонування на практиці.

Результати даної роботи, що наведені в розділі 3, були отримані при спіканні сенсорів в режимі 1 (рис.4.1, а), який задовольняв вищевказаним вимогам і який використовувався раніше при створенні сенсорів, газочутливий шар яких мав за основу як мікрокристалічні сенсорні напівпровідникові матеріали [128], так і нанорозмірні [132].

Разом з тим для синтезованих в роботі наноматеріалів було встановлено, що задовільне спікання чутливого шару відбувалося і при меншому часі знаходження сенсора в області високих температур. При цьому досягалась і достатня їх механічна міцність. Крім того, відомо, що тривале перебування наноматеріалу при високих температурах обумовлює збільшення розмірів його частинок і тим самим негативно впливає на

чутливість сенсора. Тому надалі в роботі було досліджено інший режим спікання сенсорів, який дозволяв зменшити негативний вплив високих температур на властивості сенсорів.

4.1. Фізико-хімічні властивості нанорозмірних Pd-вмісних матеріалів на основі SnO₂ та чутливість до H₂ сенсорів, що створені на їх основі

Формування газочутливого шару сенсорів при високих температурах (590 °C) протягом тривалого часу (180 хв) згідно з температурним режимом 1, схема якого наведена на рис. 4.1 (а), забезпечує не лише виникнення контактів між частинками напівпровідника, а може призводити і до збільшення розміру частинок наноматеріалу. Для запобігання укрупнення частинок і для зменшення впливу тривалого перебування сенсора при температурі 590° C було запропоновано температурний режим спікання сенсорів, що передбачав менший час термообробки при високих температурах (режим 2) (рис.4.1, б). Такий режим термообробки матеріалів газочутливого шару сенсорів включав зменшення часу нагрівання при високих температурах (> 450°C, що відповідає кристалізації) з 180 до 80 хв. Для забезпечення належної механічної стійкості було збільшено час перебування матеріалу при температурах нижчих за температуру кристалізації з 90 до 160 хв.

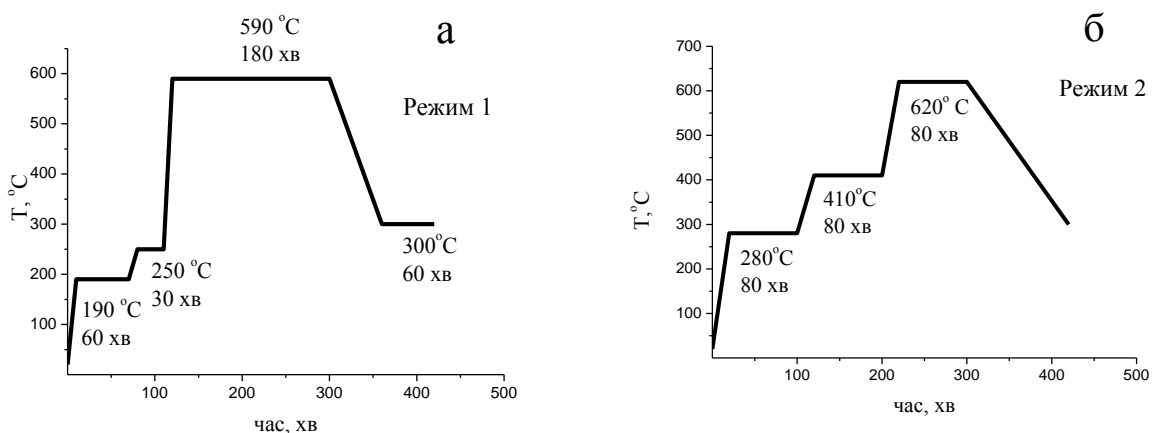


Рис.4.1. Схеми температурного режиму формування газочутливого шару сенсора на основі SnO₂: а – режим 1; б – режим 2.

Аналіз TEM мікрофотографій матеріалів, отриманих за температурним режимом 2 показав, що вони містять частинки менших розмірів (рис. 4.2) – середній розмір частинок модифікованого паладієм діоксиду олова та немодифікованого SnO₂ складає 10 та 11 нм, відповідно. Таке зменшення розмірів частинок синтезованого матеріалу сприяло збільшенню питомої поверхні діоксиду олова до 47 м²/г порівняно з 35 – 39 м²/г для матеріалів, отриманих за температурним режимом 1.

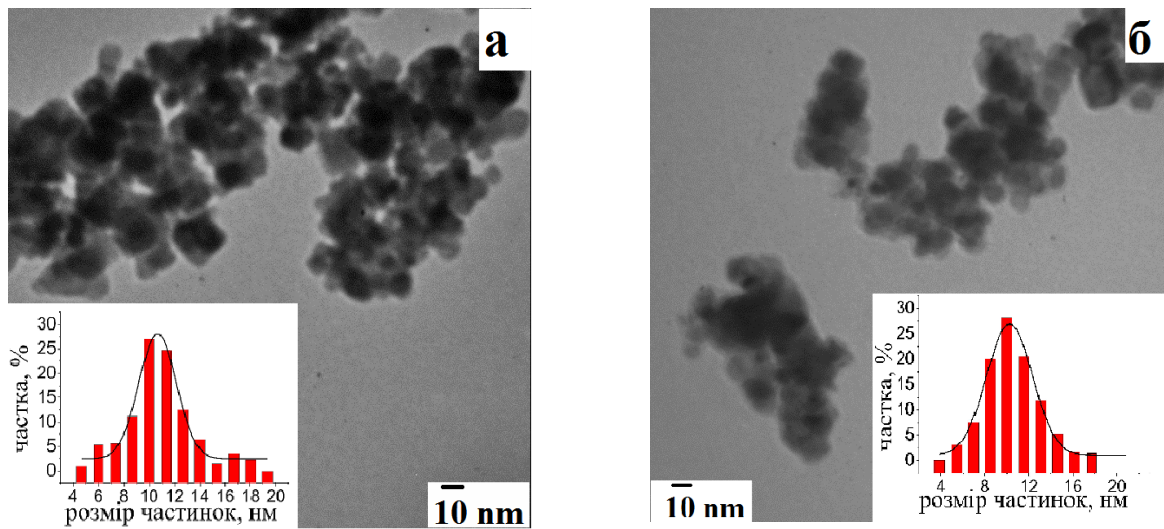


Рис.4.2. TEM мікрофотографії наноматеріалів газочутливого шару сенсорів, що сформовані за температурним режимом 2: а – немодифікованого SnO₂; б – 0,09% Pd/SnO₂.

Згідно з даними РФЕС спектри наноматеріалу Pd/SnO₂, що отримані за режимом 2, містять інтенсивні лінії олова і кисню (рис. 4.3).

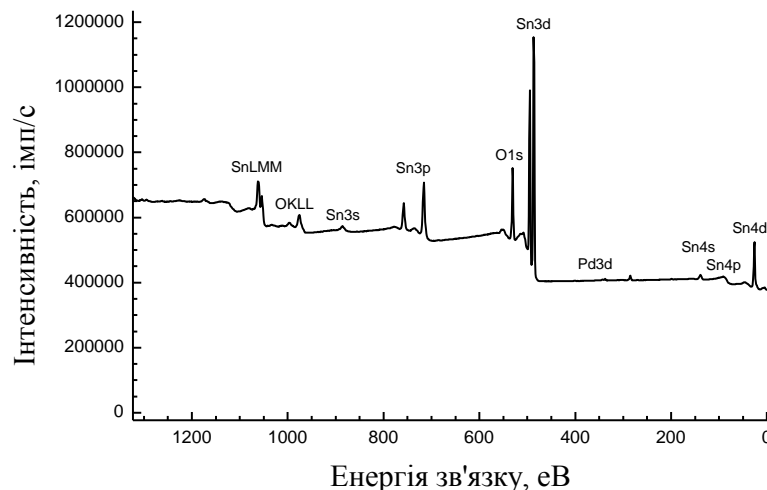


Рис.4.3. Оглядовий РФЕ спектр наноматеріалу на основі 0,09%Pd/SnO₂.

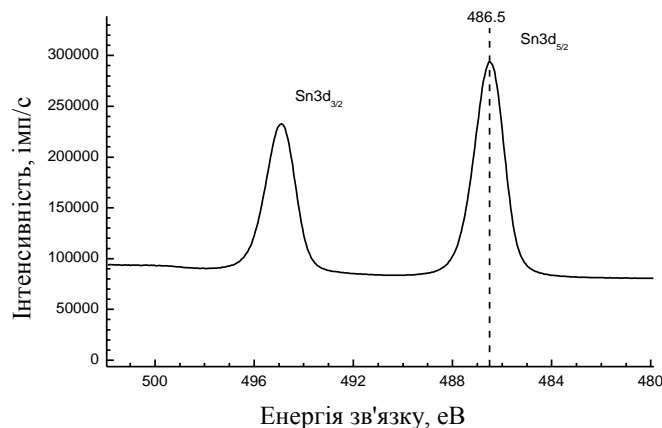
У табл. 4.1 наведені значення концентрацій елементів на поверхні дослідженого зразку, розраховані за спектрами ліній, записаних з високою роздільною здатністю. Як видно з табл. 4.1, поверхневий шар сенсорного наноматеріалу Pd/SnO₂ має значний дефіцит кисню, що, зокрема, може обумовлюватися утворенням змішаних оксидів SnO/SnO₂

Таблиця 4.1

Концентрації елементів у поверхневому шарі сенсорного наноматеріалу Pd/SnO₂ за даними РФЕС

Сенсорний наноматеріал	Вміст, ат. %			
	O	Sn	Pd	Cl
0,09% Pd/SnO ₂	64,9	34,5	0,3	0,4

За РФЕ спектрами 3d електронів олова для наноматеріалу 0,09 мас.% Pd/SnO₂ енергія зв'язку компоненти Sn3d_{5/2} складає 486,5 еВ (рис. 4.4).

Рис.4.4. РФЕС спектр Sn3d електронів матеріалу на основі 0,09% Pd/SnO₂.

Враховуючи виявлену нестехіометрію SnO₂ за даними РФЕ спектрів, незначну відмінність у величинах енергії зв'язку Sn3d_{5/2} електронів в двох ступенях окиснення олова (Sn²⁺ або Sn⁴⁺) [192] та можливість більш достовірного визначення ступеню окиснення олова за Оже-спектрами олова і за спектром його валентної зони, для зразку з 0,09 мас.% Pd було записано SnMNN Оже-спектр (рис. 4.5, а) та спектр валентної зони (рис. 4.5, б). Ці

спектри повністю збігаються відповідно з Оже-спектром для діоксиду олова [192] та зі спектром валентної зони SnO_2 . Це свідчить про те, що в дослідженому наноматеріалі, що отриманий за режимом 2, олово знаходиться в ступені окиснення +4.

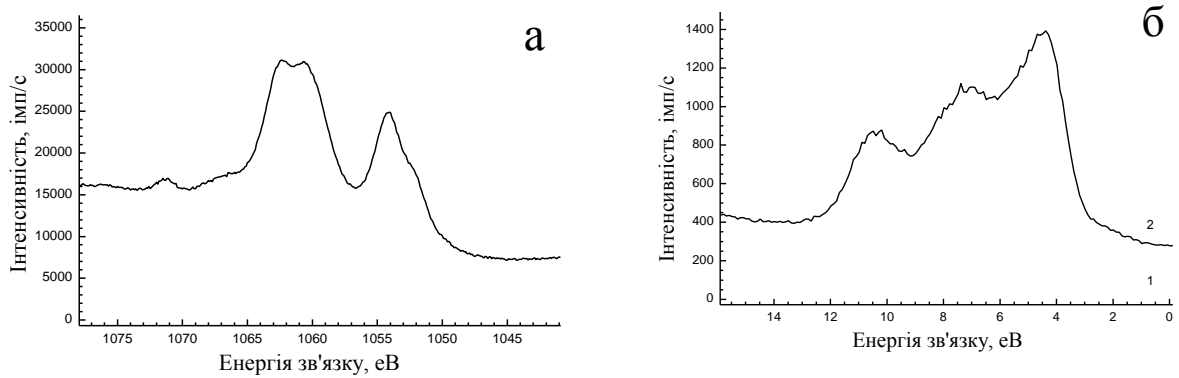


Рис.4.5. Sn MNN Оже-спектр (а) та спектр валентної зони матеріалу (б) на основі 0,09 %Pd/SnO₂.

З рис.4.6 видно, що спектр 2р електронів хлору для дослідженого наноматеріалу має вигляд дублета з енергією зв'язку компоненти С1 2р_{3/2} рівного 198,4 еВ, що характерно для СГ.

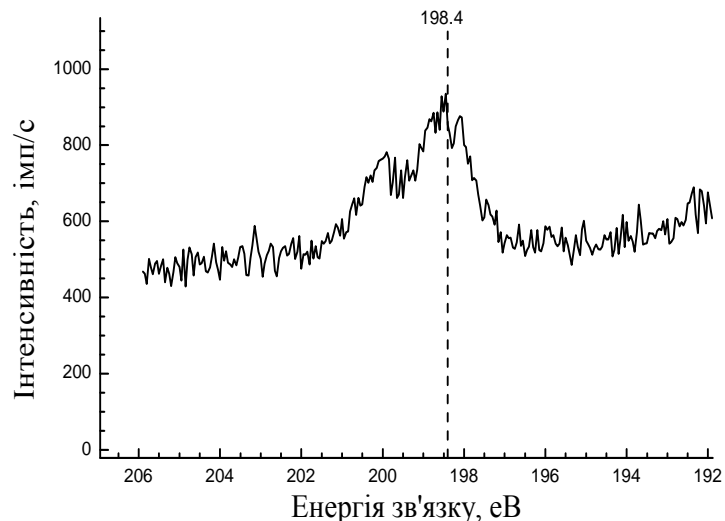


Рис.4.6. РФЕ спектр С1 2р електронів наноматеріалу на основі 0,09%Pd/SnO₂.

На рис. 4.7 наведено РФЕ спектр Pd 3d електронів для наноматеріалу, що містить 0,09 мас.% Pd. У спектрі спостерігається два стани паладію – Pd⁰ та Pd²⁺ – з енергією зв'язку компонент Pd3d_{5/2} електронів, що складають 336,1

і 337,7 eV [193, 194]. Дещо вищі значення енергії зв'язку для паладійвмісних наноматеріалів на основі діоксиду олова можуть бути обумовлені наявністю кластерів паладію та/або його оксиду. Проте в процесі одержання РФЕ спектрів паладію було виявлено, що при зміні часу експозиції досліджуваного зразка, спектр істотно змінює свою форму, що, ймовірно, пов'язано з впливом на нього рентгенівського випромінювання.

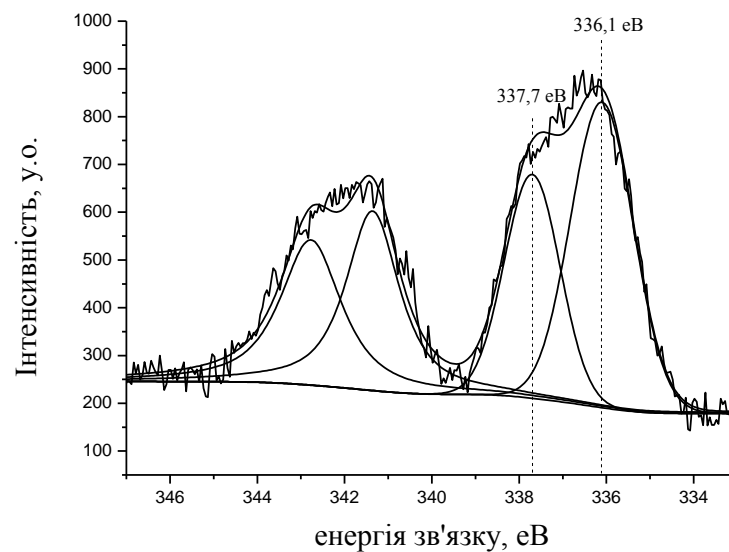


Рис.4.7. РФЕ спектр Pd3d електронів матеріалу на основі 0,09%Pd/SnO₂.

Тому для зразка з 0,09 мас.% Pd було записано спектри Pd3d електронів залежно від часу впливу рентгенівського пучка. Спектри при цьому одержували з такої області зразка, яка раніше не опромінювалась рентгенівським пучком. З отриманих РФЕ спектрів (рис. 4.8) добре видно, що при збільшенні часу опромінювання зразка рентгенівським пучком відбувається збільшення інтенсивності компоненти спектра Pd3d_{5/2} електронів з енергією зв'язку 336,1 eV і зменшення компоненти спектра з енергією зв'язку 337,7 eV, що вказує на те, що поява в спектрі Pd3d_{5/2} електронів компоненти з енергією зв'язку 336,1 eV викликана розкладом сполуки двовалентного паладію, найімовірніше, PdO. При такому розкладі відбувається часткове відновлення паладію, що і пояснює збільшення

інтенсивності компоненти спектра Pd3d_{5/2} електронів з енергією зв'язку 336,1 еВ в РФЕ спектрі.

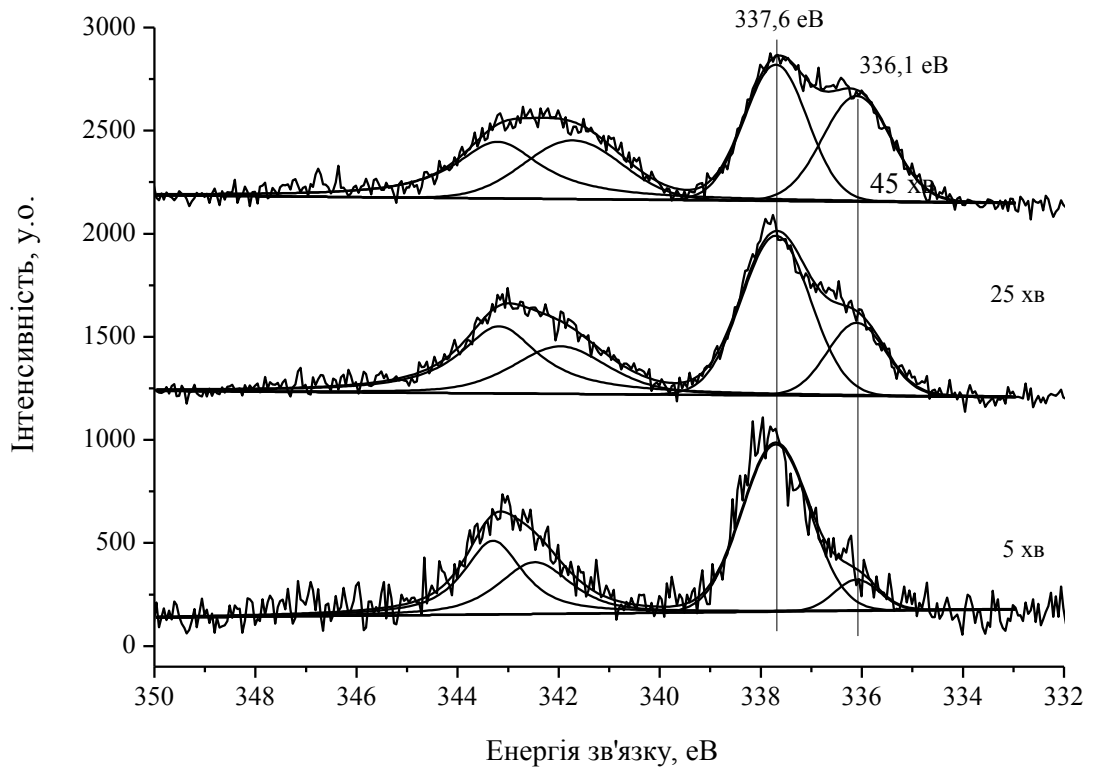


Рис.4.8. РФЕ спектри Pd3d електронів зразка з 0,09 мас.% Pd після опромінювання рентгенівським пучком протягом 5, 25 і 45 хв.

Варто відзначити, що концентрація паладію визначена за методом РФЕС в 2,2 рази більше, ніж визначена за атомно-абсорбційним аналізом, що можна пояснити тим, що при атомно-абсорбційному аналізі визначена концентрація паладію для всього об'єму матеріалу, а метод РФЕС враховує вміст паладію лише у поверхневому шарі. Таким чином, можна припустити, що паладій зосереджується на поверхні матеріалу, зокрема, на міжзеренній границі.

Дослідження електричного опору на повітрі сенсорів, що створені за запропонованим температурним режимом 2, показало, що порівняно з сенсорами, отриманими за режимом 1, величини електричного опору сенсорів на повітрі є вищими (рис.4.9).

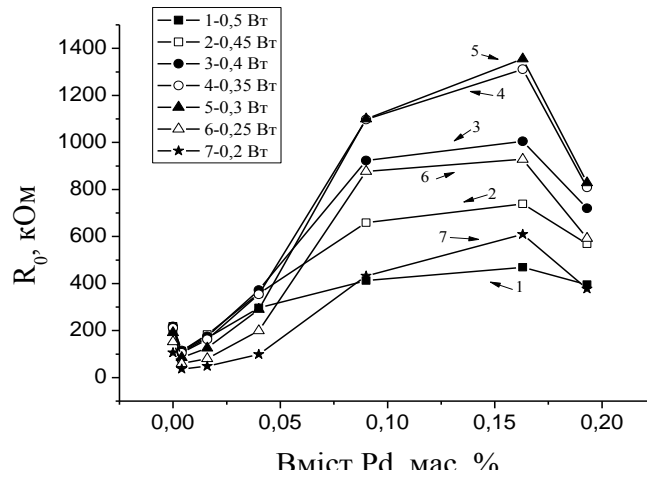


Рис.4.9. Залежність R_0 від вмісту паладію у наноматеріалах Pd/SnO₂, що сформовані за режимом 2, при різних потужностях нагрівача сенсора: 1 – 0,5 Вт; 2 – 0,45 Вт; 3 – 0,4 Вт; 4 – 0,35 Вт; 5 – 0,3 Вт; 6 – 0,25 Вт; 7 – 0,2 Вт.

Збільшення величини електричного опору сенсорів можна пояснити тим, що при зменшенні розміру частинок збільшується довжина спільних границь між зернами SnO₂, на яких відбувається хемосорбція кисню. При цьому залежність електричного опору сенсорів при різних потужностях нагрівача (рис.4.10), як і для сенсорів, що отримані за режимом 1, проходить через максимум, і цей максимум є більш вираженим для сенсорів з великим вмістом паладію (рис.4.10).

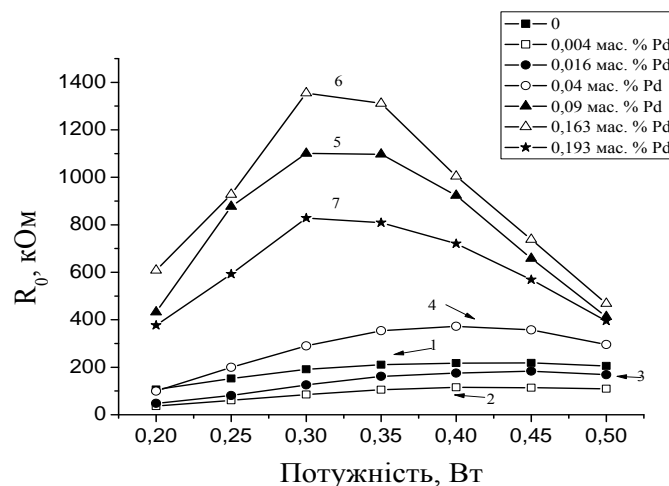


Рис.4.10. Залежність R_0 від потужності нагрівача сенсора для наноматеріалів Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію, що сформовані за режимом 2: 1 – 0 % Pd; 2 – 0,004 % Pd; 3 – 0,016 % Pd; 4 – 0,04 % Pd; 5 – 0,09 % Pd; 6 – 0,163 % Pd; 7 – 0,193 % Pd.

Встановлено, що для сенсорів, отриманих спіканням за режимом 2, введення добавок паладію значно підвищує їх чутливість до 40 ppm водню (рис.4.11). Як видно з рис 4.11, чутливість сенсорів до 40 ppm водню максимальна для сенсорів з концентрацією 0,09 мас.% Pd. Зсув максимуму чутливості сенсорів в область більших концентрацій паладію, порівняно з сенсорами, що отримані за режимом 1, можна пояснити тим, що при зменшенні розмірів частинок збільшується довжина їх спільних границь, і тому більша кількість паладію може знаходитись на них не в агрегованому стані. Для великих концентрацій паладію чутливість до водню стає меншою з тих же причин, що і для сенсорів, отриманих за режимом 1 - внаслідок агрегації кластерів паладію.

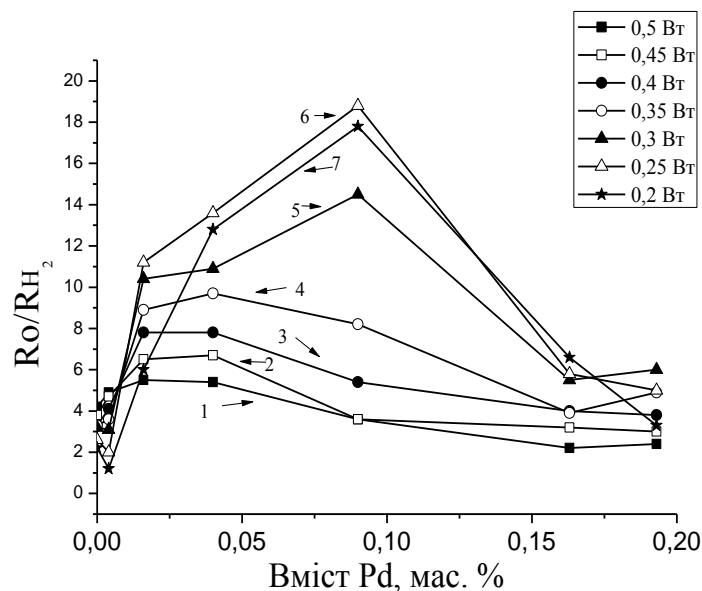


Рис.4.11. Залежність чутливості до 40 ppm H₂ сенсорів на основі Pd/SnO₂, що сформовані за режимом 2, від вмісту паладію при різних потужностях нагрівача сенсора: 1 – 0,5 Вт, 2 – 0,45 Вт, 3 – 0,4 Вт, 4 – 0,35 Вт, 5 – 0,3 Вт, 6 – 0,25 Вт, 7 – 0,2 Вт.

Залежність чутливості сенсорів до 40 ppm водню для наноматеріалів Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію (режим 2) проходить через максимум при 0,25 – 0,3 Вт (рис.4.12), аналогічно до паладійвмісних сенсорів, створених на наноматеріалах з більшим розміром частинок.

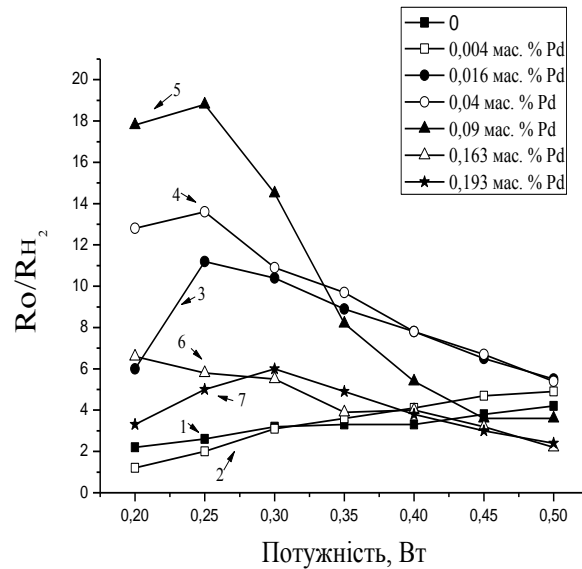


Рис.4.12. Залежність чутливості до 40 ppm водню сенсорів на основі Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію, що сформовані за режимом 2, від потужності їх нагрівача: 1 – 0 % Pd; 2 – 0,004 % Pd; 3-0,016 % Pd; 4 – 0,04 % Pd; 5 – 0,09 % Pd; 6 – 0,163 % Pd; 7 – 0.193 % Pd.

З даних, наведених на рис.4.11 і 4.12 видно, що для сенсорів одного складу, величина температури максимуму чутливості є меншою, ніж величина температури максимуму для електричного опору. Такий зсув температури може бути результатом різних процесів, що впливають на швидкість реакції окиснення H₂ при зниженні температури сенсора. Експериментальні дані показують, що із зменшенням температури (від температури максимуму) зменшується R₀ сенсора, що, ймовірно, пов'язано зі зменшенням кількості кисню на його поверхні. У цих умовах швидкість реакції окиснення водню і, відповідно, чутливість сенсора, мали б зменшитися, якби швидкість окиснення залежала тільки від кількості хемосорбованого кисню. Але експериментальні дані цьому суперечать – чутливість сенсора зростає (рис.4.12). Для розуміння отриманих даних необхідно врахувати, що паладій здатний до диссоціативної хемосорбції водню на своїй поверхні [195,196]. Тому швидкість процесу окиснення H₂ буде визначатися не тільки кількістю хемосорбованого кисню на поверхні,

але і кількістю водню утвореного шляхом диссоціативної хемосорбції на паладію. Відомо, що із зниженням температури механізм окиснення через дисоціацію H_2 стає переважаючим [195]. Саме тому, при зниженні температури сенсора зростає і швидкість реакції і чутливість сенсора, що досягає максимуму при більш низькій температурі (рис. 4,12), ніж для R_0 сенсора (рис. 4.10). Зсув температур максимумів для величин чутливості і R_0 особливо помітний для сенсора найбільш чутливого до водню при низьких температурах (з 0,04 мас.% Pd), для якого збільшення швидкості реакції за рахунок дисоційованого водню, імовірно, стає переважаючим.

Припущення про можливість перебігу каталітичного окиснення водню на сенсорних матеріалах із залученням хемосорбованого кисню та водню з газової фази або водню дисоційованого на поверхні підтверджується даними рис.4.11 і рис.4.12. Дійсно, з рис. 4.12 видно, що зниження температури сенсорів одного складу (до температури максимуму чутливості) викликає збільшення їх чутливості, яке є особливо помітним для сенсорів з порівняно великими концентраціями введеного Pd. Це підтверджує думку про те, що при більш низьких температурах реакція окиснення H_2 на поверхні сенсора перегібає, в основному, із залученням водню, що дисоційований на поверхні Pd (який при його більших концентраціях утворює кластери), а при більш високих температурах – може переважати реакція окиснення водню за ударним механізмом, коли H_2 реагує з хемосорбованим киснем газової фази. За інших рівних умов, перший механізм сприяє більшій швидкості окиснення водню, що і призводить до більшої чутливості сенсора, що спостерігається при більш низьких температурах (рис.4.12). При цьому, зниження електричного опору сенсорів при температурі максимуму чутливості сенсорів з більшим вмістом паладію (0,25 Вт), яке в свою чергу, найімовірніше, є результатом зменшення кількості хемосорбованого кисню при більш низькій температурі сенсорів (рис.4.11), підтверджує зростаючу роль дисоційованого водню в збільшенні швидкості реакції окиснення H_2 , наслідком чого є збільшення чутливості сенсорів (рис. 4.12).

4.1.1. Кінетика гетерогенно-каталітичного окиснення водню на сенсорному наноматеріалі 0,09%Pd/SnO₂ та каталітична активність в реакції окиснення водню сенсорних наноматеріалів на основі Pd/SnO₂

Для встановлення механізму реакції окиснення водню було досліджено кінетику реакції окиснення водню на найчутливішому до 40 ppm H₂ наноматеріалі 0,09 %Pd/SnO₂ при температурах 80, 110, 130 °С та швидкості потоку реакційної суміші $1,67 \cdot 10^{-3}$ л/с (рис. 4.13). Швидкість реакції окиснення H₂ від концентрації водню ($C(\text{H}_2) = 3,88 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) вивчали при сталій концентрації кисню ($C(\text{O}_2) = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const), залежність швидкості реакції від концентрації кисню вивчали змінюючи концентрацію кисню $C(\text{O}_2)$ в діапазоні $2 \cdot 10^{-3} - 8,9 \cdot 10^{-3}$ - моль/л при сталій концентрації водню ($C(\text{H}_2) = 3,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л = const). Вибір для кінетичних досліджень складу реакційних газових сумішей, що містять надлишок кисню ґрунтувався на моделюванні умов функціонування сенсорів, які мають вимірювати мікрокількості водню в атмосфері повітря.

Залежності швидкості реакції окиснення водню на наноматеріалі 0,09%Pd/SnO₂ від концентрації водню наведено на рис. 4.13, а, а від концентрації кисню – на рис.4.13, б.

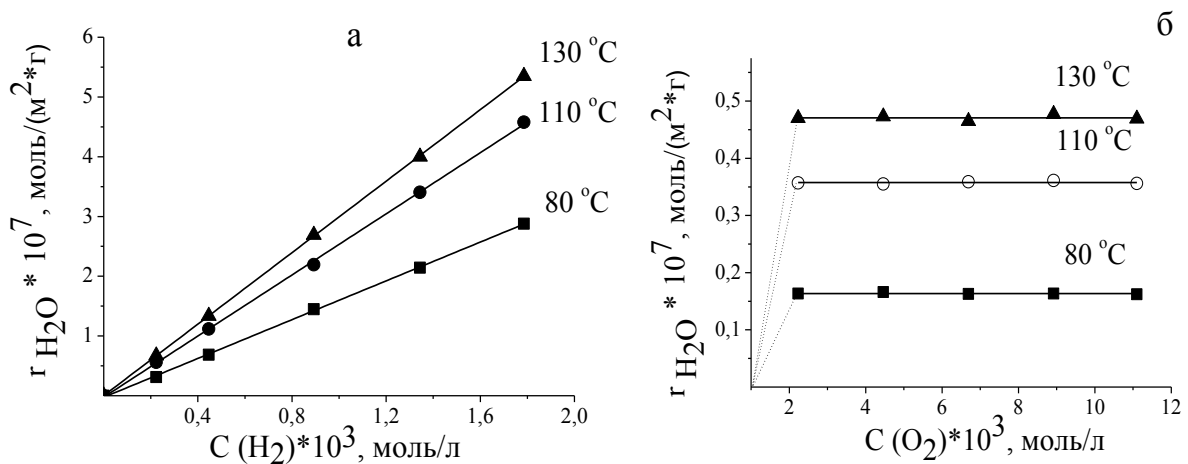
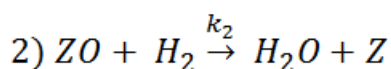
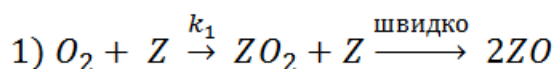


Рис. 4.13. Залежність швидкості реакції окиснення водню на 0,09%Pd/SnO₂: а- від концентрації водню ($C(\text{O}_2) = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const); б – від концентрації кисню ($C(\text{H}_2) = 3,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л = const).

Відсутність залежності швидкості реакції окиснення водню від концентрації кисню у реакційній суміші свідчить про нульовий порядок реакції за киснем для дослідженого матеріалу (рис.4.13, б). Одержані кінетичні залежності швидкості реакції окиснення водню на наноматеріалах Pd/SnO₂ від концентрації реагентів описуються механізмом Лі-Ріділа, за яким водень з газової фази реагує з хемосорбованим на Pd/SnO₂ киснем, і цей процес впливає на чутливість сенсорів:



У відповідності до цієї кінетичної схеми швидкість реакції описується наступним рівнянням:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{H_2}}{k_1 C_{O_2} + 1/2 k_2 C_{H_2}} \quad (4.1)$$

При $k_2 C_{H_2} \ll k_1 C_{O_2}$ (надлишок кисню та великі значення k_1 порівняно з k_2) рівняння (4.1) перетворюється на рівняння :

$$r = k C_{H_2}^1 C_{O_2}^0 \quad (4.2)$$

Таким чином, отримані експериментальні кінетичні дані підтверджують можливість перебігу реакції каталітичного окиснення водню за механізмом Лі-Ріділа [197] при значному надлишку кисню, і вказують на те, що стадія адсорбції кисню не є лімітуючою. Загальна швидкість реакції окиснення водню лімітується стадією взаємодії газоподібного водню з хемосорбованим киснем. В таблиці 4.2 наведено константи швидкості лімітуючої стадії реакції (k_2) та енергії активації реакції окиснення водню для каталізатора з 0,09%Pd/SnO₂.

Таблиця 4.2

Кінетичні дані реакції окиснення водню для 0,09%Pd/SnO₂

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

Таке невелике значення величини E_a для реакції окиснення водню свідчить про легкість взаємодії водню газової фази з хемосорбованим киснем.

Дослідження каталітичної активності матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення водню показало (рис. 4.14), що з підвищенням температури до 100⁰С спостерігається різке збільшення ступеня перетворення водню. При подальшому зростанні температури до 225⁰ С збільшення ступеня перетворення водню дещо уповільнюється, що призводить до появи перегину на температурних залежностях ступеня перетворення (ступінь ХН₂ при цьому сягає 50 – 80%). При вищих температурах (225 – 250 °С) спостерігається подальше під

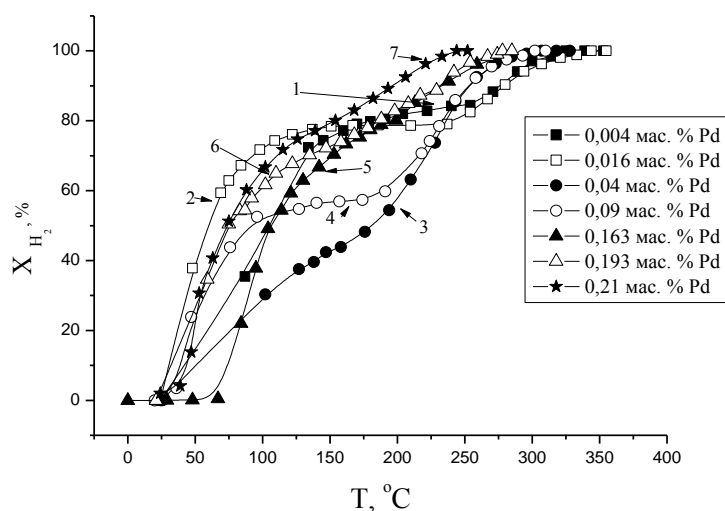


Рис.4.14. Залежність ступеню перетворення водню від температури для каталізаторів Pd/SnO₂ з різним вмістом паладію: 1 – 0,004 % Pd; 2-0,016 % Pd; 3 – 0,04 % Pd; 4 – 0,09 % Pd; 5 – 0,163 % Pd; 6 – 0.193 % Pd; 7 – 0,210 % Pd

Складний хід температурних залежностей ступеня перетворення ХН₂ можна пояснити декількома причинами: існуванням в умовах різних температур реакції паладію у двох валентних станах, можливістю адсорбції кисню на Pd/SnO₂ у воднево-повітряній суміші з утворенням при цьому різних форм хемосорбованого кисню та різної його кількості на поверхні наноматеріалу.

Відомо, що за порівняно низьких температур в присутності газів-відновників, зокрема водню, паладій легко відновлюється до металічного стану [198], а при зростанні температур у воднево-повітряних сумішах може утворюватися оксид паладію. Оскільки оксид паладію виявляє меншу активність в реакції окиснення водню [199], то існування перегину на температурних залежностях ступеня перетворення водню можна пояснити, з одного боку, цим зменшенням активності частинок оксиду паладію, а з другого боку, – збільшенням швидкості реакції під впливом зростаючої температури.

Що стосується хемосорбованого кисню, то для нього відомі активні та неактивні форми, які утворюються і існують в певних температурних інтервалах. При цьому неактивна форма хемосорбованого кисню (O^{2-}) виникає при порівняно високих температурах ($> 200 - 250$ °C). Оскільки активні форми (O_2^- , O_2^{2-} та O^-) хемосорбованого кисню на діоксиді олова [73 – 78] утворюються в інтервалі температур $100 - 200$ °C, де саме і спостерігається сповільнення росту каталітичної активності (рис.4.14), то перегин на залежностях $X_{H_2} = f(T)$ не може бути поясненим появою неактивної форми хемосорбованого кисню. Не може бути причиною сповільнення росту каталітичної активності і кількість хемосорбованого кисню на Pd/SnO_2 оскільки, як показали дані кінетичних досліджень, швидкість реакції окиснення водню на цьому матеріалі не залежить від концентрації кисню в діапазоні температур $60 - 150$ °C.

Тому єдиним поясненням появи перегину на температурних залежностях ступеня перетворення водню, з нашої точки зору, може бути наявність паладію у двох валентних станах в досліджених наноматеріалах, що підтверджується і даними РФЕС.

Слід зауважити, що незалежно від розмірів частинок досліджених наноматеріалів на основі SnO_2 з різним вмістом паладію, їх каталітична активність збільшується із збільшенням вмісту паладію (рис.4.14, а, рис.3.21,

розділ 3). А на залежностях чутливості сенсорів до 40 ppm, що створені на основі цих матеріалів, від вмісту паладію спостерігаються максимуми.

Дійсно, при введенні мікрокількостей паладію до нанорозмірного діоксиду олова збільшується як каталітична активність матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення водню (рис. 3.21), так і чутливість відповідних сенсорів до водню (рис.3.19, 4.11, табл.3.7). З наведених даних видно, що при відносно великих вмістах паладію в Pd/SnO₂ спостерігається подальше збільшення каталітичної активності матеріалів з одночасним зменшенням чутливості сенсорів. Таке збільшення активності пояснює зменшення чутливості сенсорів з таким високим вмістом металу (рис.3.19), оскільки каталітична реакція в цьому випадку зосереджується саме на паладії, що виключає діоксид олова з процесу формування чутливості сенсорів.

4.2. Номінальна статична характеристика перетворення та динамічні характеристики сенсорів на основі Pd/SnO₂ та їх селективність до H₂, CO, CH₄

Для сенсорів, отриманих за двома різними режимами спікання було проведене детальне вивчення їх сенсорних характеристик.

При дослідженні номінальної статичної характеристики перетворення сенсорів (НСХП) для матеріалів на основі Pd/SnO₂ з різними розмірами частинок було встановлено, що провідність сенсорів з більшим розміром частинок (спікання сенсорів за режимом 1) не має лінійної залежності провідності від концентрації водню в діапазоні 2 – 1089 ppm H₂, і має тенденцію до виходу на насичення (рис.4.15, а). Таке насичення вихідного сигналу сенсорів можна пояснити кінцевою величиною поверхні матеріалу та обмеженою кількістю центрів, на яких відбувається адсорбція. Разом з тим, для сенсорів на основі SnO₂ з меншими розмірами частинок (спікання сенсорів за режимом 2) в досліджуваному діапазоні концентрацій водню вихід на насичення величини провідності сенсора практично не спостерігається (рис.4.15, б). Такі характерні залежності провідності від

концентрації водню є схожими незалежно від вмісту паладію в межах кожної з груп сенсорів, що отримані за різними режимами їх спікання (1 та 2). Саме тому детальне дослідження НСХП проводили для найбільш чутливих сенсорів водню, які були отримані за різними режимами спікання.

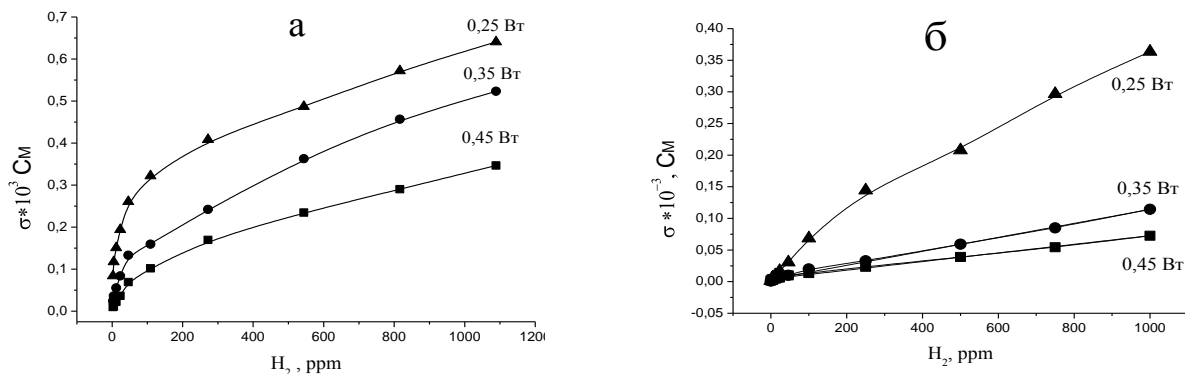


Рис.4.15. Залежність провідності сенсорів: а- на основі SnO_2 з 0,0016 мас.% Pd з розміром частинок 15–17 нм, б – на основі SnO_2 з 0,09 мас.% Pd з розмірами частинок 10–11 нм.

Поява насичення для сенсорів, отриманих за режимом 1, у порівнянні з сенсорами, отриманими за режимом 2, може бути пов'язаною з меншою величиною питомої поверхні газочутливого шару сенсора, що обумовлено більшим розміром частинок матеріалу. Крім того, як видно з рис.4.16 (а, б) із зменшенням температури сенсора область насичення провідності починається при менших концентраціях водню, що пояснюється відносно меншою кількістю активних центрів для хемосорбції кисню, що приймає участь в каталітичній реакції окиснення водню.

Як відомо [19], лінійність НСХП сенсора значно спрощує розробку газо-аналітичного приладу з його використанням. Тому в роботі була зроблена спроба лінеаризації НСХП сенсорів. Зокрема, залежності чутливості сенсорів від концентрації водню представляли у логарифмічних координатах $\lg (R_{H_2}/R_{100H_2}) = f(\lg (C_{H_2}))$, де R_{100H_2} – це електричний опір сенсора у присутності 100 ppm H_2 (рис.4.16). Вибір величини R_{100H_2} замість R_0 пов'язаний з необхідністю створення умов, які можна відтворити при

використанні (зокрема, калібруванні) сенсорів на практиці. Такий підхід використовується також при паспортизації сенсорів.

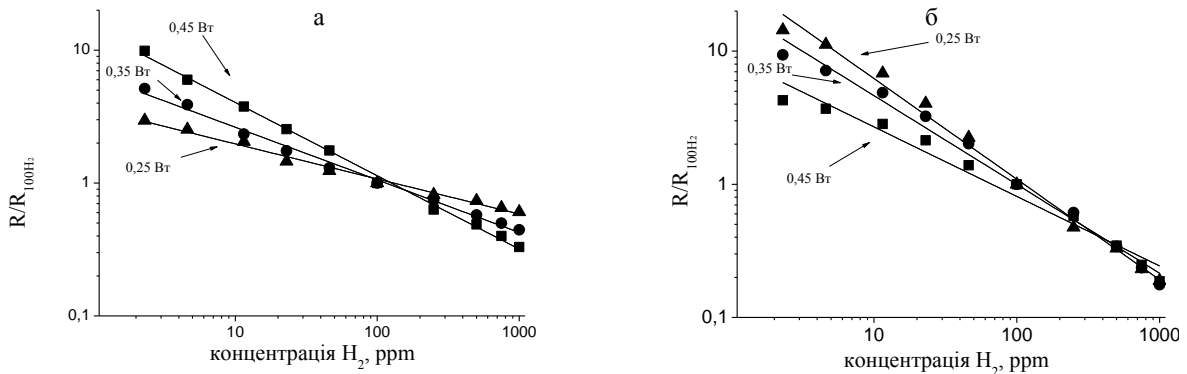


Рис.4.16. Залежність R_{H_2}/R_{100H_2} від концентрації водню для сенсорів на основі: а – 0,016%Pd/SnO₂ (розмір частинок 15 -17 нм), б – 0,09%Pd/SnO₂ (розмір частинок 10 – 11 нм)

Як видно з таблиці 4.3, для сенсорів, що виготовлені за різними температурними режимами спікання, сенсори з 0,016мас.%Pd/SnO₂ і розмірами частинок 15-17 нм мають коефіцієнти кореляції ($R_{кор}$) в логарифмічних координатах R_{H_2}/R_{100} від концентрації водню, близькі до 1, при цьому чутливість до водню цих сенсорів зменшується зі зменшенням потужності нагрівача (при зміні концентрації водню в якості чутливості приймали тангенс кута нахилу ($tg \alpha$) залежності $lg R_{H_2}/R_{100H_2}$ від $lg C_{H_2}$). Сенсори, що мають в своєму складі 0,09 мас.%Pd/SnO₂ з розмірами частинок 10-11, нм мають дещо гірші коефіцієнти кореляції (0,969 – 0,986) за високих потужностей нагрівача, однак при зменшенні потужностей нагрівача зростає чутливість сенсорів і коефіцієнт кореляції складає 0,99. Порівняння чутливості сенсорів з різними розмірами частинок показує, що для сенсорів з меншими частинками величина чутливості є співставною з чутливістю сенсорів на основі матеріалів з більшими розмірами частинок при 0,45 Вт і є набагато більшою при потужностях нагрівача 0,25 і 0,35 Вт (табл.4.3). Це вказує на перспективність застосування матеріалу на основі 0,09 мас.%Pd/SnO₂ для створення високочутливого низькотемпературного сенсору водню.

Таблиця 4.3

Абсолютні значення $\text{tg } \alpha$ та $R_{\text{кор}}$ залежностей R_{H_2}/R_{100} від концентрації H_2 при різних потужностях нагрівача (N) для сенсорів на основі Pd/SnO_2 з різними розмірами частинок

N, Вт	0,09 мас.% Pd/SnO_2 (10 – 11 нм)		0,016 мас.% Pd/SnO_2 (15 – 17 нм)	
	$\text{tg } \alpha$	$R_{\text{кор}}$	$\text{tg } \alpha$	$R_{\text{кор}}$
0,45	0,52	0,969	0,55	0,996
0,35	0,68	0,986	0,40	0,993
0,25	0,76	0,990	0,26	0,988

Дослідження селективності сенсорів до водню в присутності CO та CH_4 проводили шляхом порівняння чутливості сенсорів до індивідуальних газів, та сумішей водень - CO - повітря та водень - CH_4 - повітря різного складу (рис.4.17 – 4.20).

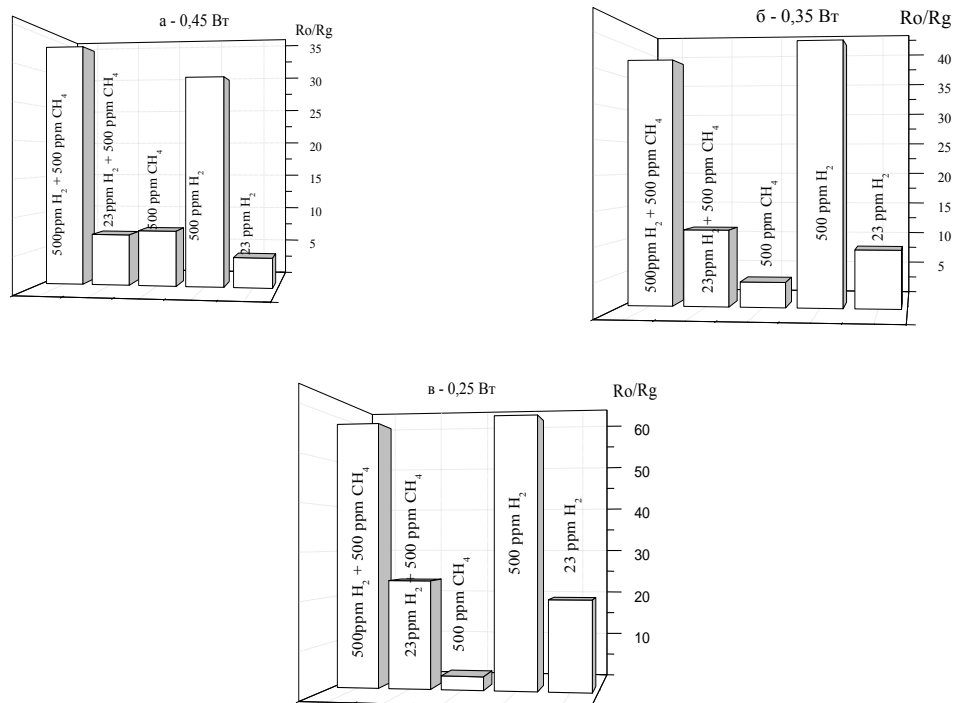


Рис.4.17. Чутливість сенсора, отриманого за режимом 2, до водню (20 ppm, 500 ppm), до метану (500 ppm) та до газових сумішей H_2 - CH_4 -повітря (20 ppm H_2 + 500 ppm CH_4 та 500 ppm H_2 + 500 ppm CH_4) при потужностях нагрівача: а – 0,45 Вт, б – 0,35 Вт, в – 0,25 Вт.

Як видно з рис.4.17, при потужностях нагрівача 0,45 та 0,35 Вт сенсори є відносно селективними до 500 ppm водню в присутності 500 ppm CH_4 , проте для концентрацій водню, що складають 20 ppm присутність метану (500 ppm) в значній мірі впливає на загальну чутливість при 0,45 Вт та 0,35 Вт. В меншій мірі такий вплив спостерігається при потужності нагрівача 0,25 Вт, оскільки в таких умовах чутливість сенсору до метану зменшується, а чутливість до водню збільшується.

Аналогічні результати одержані і для газових сумішей H_2 -CO – повітря((20 ppm H_2 + 500 ppm CO та 500 ppm H_2 + 500 ppm CO) (рис.4.18).

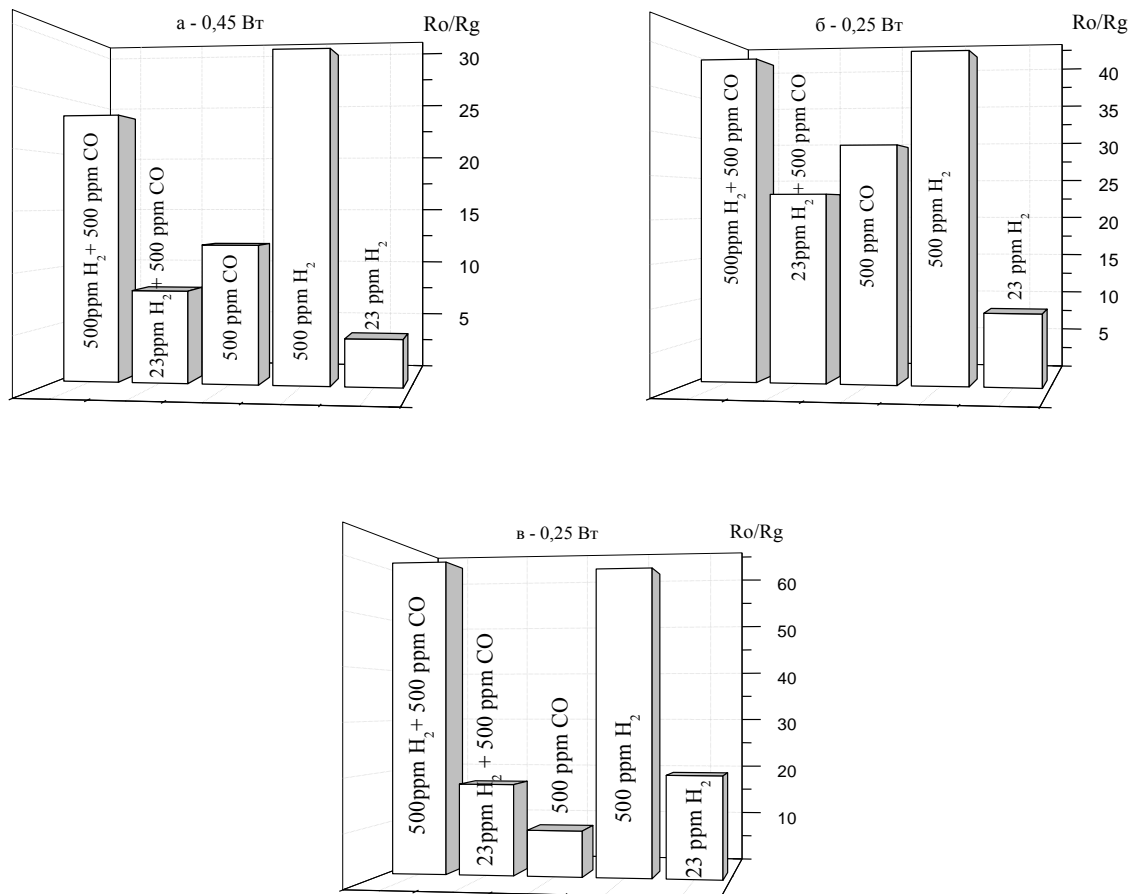


Рис.4.18. Чутливість сенсора, отриманого за режимом 2, до водню (20 ppm, 500 ppm), до CO (500 ppm) та до газових сумішей H_2 -CO-повітря (20 ppm H_2 + 500 ppm CO та 500 ppm H_2 + 500 ppm CO) при потужностях нагрівача: а – 0,45 Вт, б – 0,35 Вт, в – 0,25 Вт.

Як видно з рис.4.18, сенсор має значну чутливість до 500 ppm CO і вона заважає вимірюванню 20 ppm H₂ в присутності 500 ppm CO при потужностях нагрівача 0,45 та 0,35 Вт. При зменшенні потужності нагрівача до 0,25 Вт чутливість сенсора до 500 ppm CO зменшується, і сенсор знову здатний до відносно селективного визначення 20 ppm водню в присутності 500 ppm CO.

Для більш точної оцінки впливу 500 ppm CO та CH₄ на селективність визначення водню, у газових сумішах, що містили 20 та 500 ppm H₂, було розраховано зміну чутливості сенсорів у порівнянні з індивідуальними значеннями чутливості для заданих концентрацій газів (значення R₀/R_g для 20 та 500 ppm H₂ приймалися за 100%). Зміну чутливості сенсорів у газових сумішах різного складу порівняно з чутливістю в індивідуальних газах (20 та 500 ppm H₂) розраховували за формулою:

$$\Delta\gamma = \Delta\left(\frac{R_0}{R_{\text{газ}}}\right) = \frac{\gamma_{\text{газ.сум.}} - \gamma_{20\text{ppmH}_2\text{ або }500\text{ppmH}_2}}{\gamma_{20\text{ppmH}_2\text{ або }500\text{ppmH}_2}} \quad (4.3)$$

Значення зміни величини $\Delta(R_0/R_g)$ наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Зміна значень $\Delta(R_0/R_g)$ чутливості сенсора, створеного за режимом 2, у присутності CO та CH₄

Потужність нагрівача сенсора, Вт	$\Delta(R_0/R_g)$			
	23 H ₂ +500 ppm CH ₄	23 ppm H ₂ + 500 ppm CO	500 H ₂ +500 ppm CH ₄	500 ppm H ₂ + 500 ppm CO
0,45	70,7	95,1	15,2	-19,1
0,35	31,8	161,4	-6,7	-1,5
0,25	19,7	-10,5	-2	3

Як видно з даних табл. 4.4, для концентрацій водню 20 ppm селективне визначення в присутності 500 ppm CO або CH₄ можливе лише при потужності нагрівача 0,25 Вт (при цій потужності чутливість до 40 ppm водню близька до максимальної). А вплив 500 ppm метану зменшується при зниженні потужності нагрівача з 0,45 Вт до 0,25 Вт від 70,7 до 19,7 %. Вплив присутності 500 ppm CO при детектуванні 20 ppm водню максимально проявляється при 0,35 Вт, і змінює чутливість сенсору на 161% оскільки саме при цій температурі (0,25 Вт) досягається максимальна чутливість до 500

ppm CO. При вимірюванні концентрацій водню (500 ppm) співрозмірних з концентраціями метану та CO, вплив останніх на зміну чутливості сенсора є відносно невеликим, і для потужностей 0,35 та 0,25 Вт складає менше 10 %, що вказує на селективність сенсору до водню в цих температурних умовах.

Аналогічне дослідження чутливості сенсорів до 20 та 500 ppm H₂ в присутності 500 ppm CO або CH₄ проводилось і для найактивнішого паладійвмісного сенсора, виготовленого за режимом 1 (рис.4.19, 4.20, табл. 4.5).

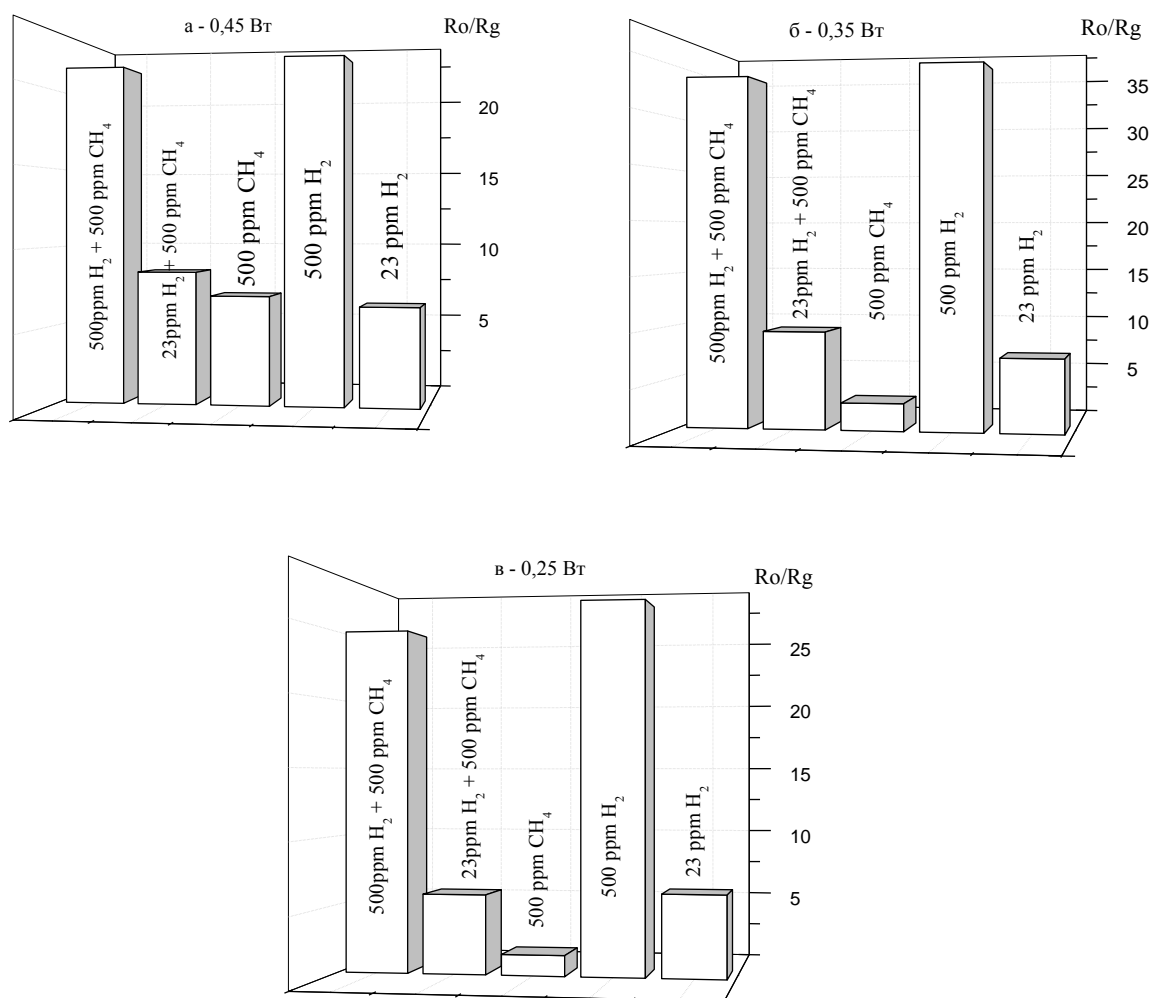


Рис.4.19. Чутливість сенсора, отриманого за режимом 1, до H₂ (20 ppm, 500 ppm), до CH₄ (500 ppm) та до газових сумішей H₂-CH₄-повітря (20 ppm H₂ + 500 ppm CH₄ та 500 ppm H₂ + 500 ppm CH₄) при потужностях нагрівача: а – 0,45 Вт, б – 0,35 Вт; в – 0,25 Вт.

Як видно з рис.4.19, цей сенсор в присутності 500 ppm метану, як і сенсор, виготовлений за режимом 2, має значний вплив на чутливість до 20 ppm водню, який зменшується зі зменшенням потужності нагрівача. Для 500 ppm H_2 присутність 500 ppm метану зумовлює зміну чутливості лише в діапазоні 2,3 – 7,4 % (табл.4.5), що вказує на селективність вимірювання водню в цих умовах.

В присутності 500 ppm CO сенсор, створений за режимом 1, порівняно з сенсором, що виготовлений за режимом 2, проявляє кращу селективність до 20 ppm водню у присутності 500 ppm CO (рис.4.20), при цьому зміна чутливості сенсора для потужностей нагрівача 0,35 та 0,25 Вт менше 10 % (табл. 4.5).

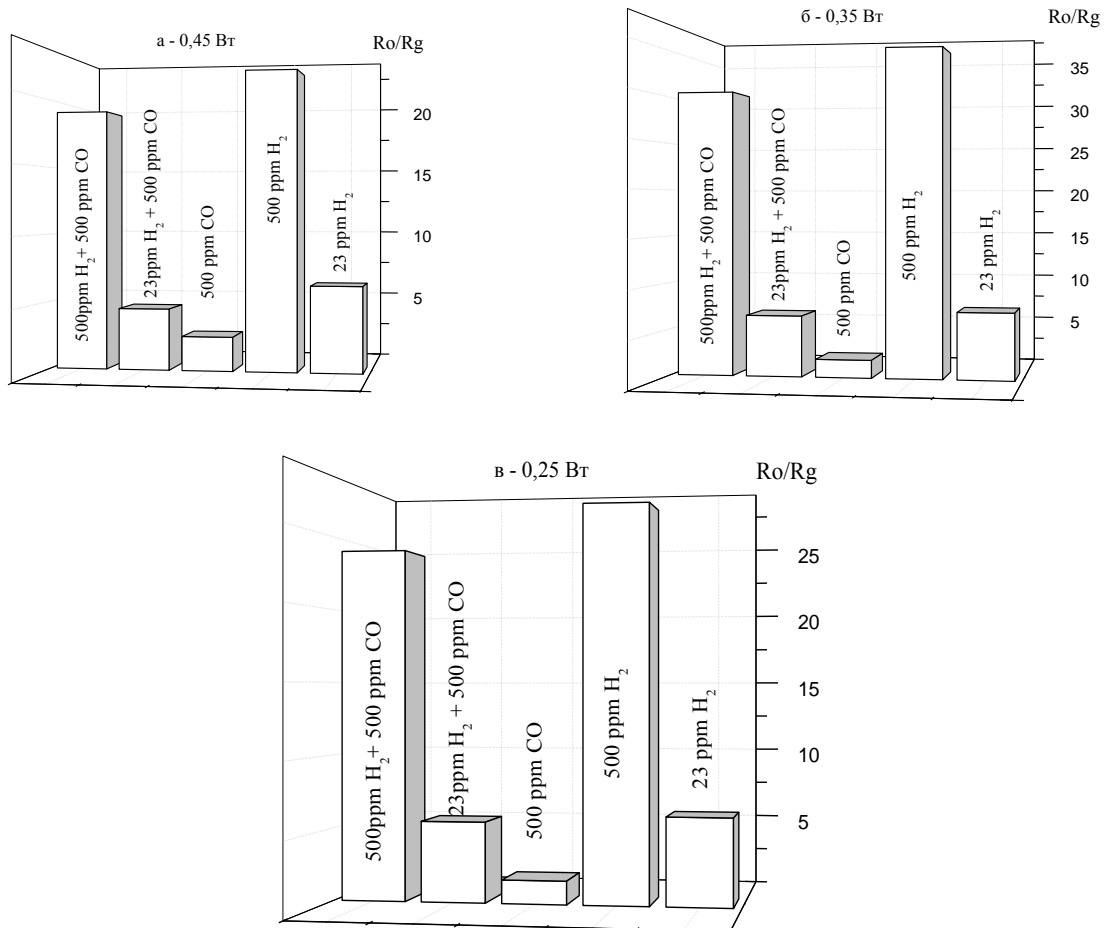


Рис.4.20. Чутливість сенсора, отриманого за режимом 1, до водню (20 ppm, 500 ppm), до CO (500 ppm) та до газових сумішей H_2 –CO–повітря (20 ppm H_2 + 500 ppm CO та 500 ppm H_2 + 500 ppm CO) при потужностях нагрівача: а – 0,45 Вт, б – 0,35 Вт, в – 0,25 Вт.

Таблиця 4.5

Зміна значень $\Delta(R_o/R_g)$ чутливості сенсора, створеного за режимом 1, у присутності CO та CH₄

Потужність нагрівача сенсора, Вт	$\Delta(R_o/R_g)$			
	20 H ₂ +500 ppm CH ₄	20 ppm H ₂ + 500 ppm CO	500 H ₂ +500 ppm CH ₄	500 ppm H ₂ + 500 ppm CO
0,45	33,3	-28,6	-2,3	-13,2
0,35	32,4	8,5	-2,9	-12,9
0,25	-13,3	-8,3	-7,4	-11,1

Як видно з даних, наведених в таб.4.5, при визначенні низьких концентрацій водню (20 ppm) як в присутності 500 ppm CO, так і в 500 ppm метану сенсор проявляє найбільшу селективність до водню при порівняно низьких температурах. При визначенні співставних концентрацій водню та метану (500 ppm) селективність до водню стає кращою. Проте в присутності 500 ppm CO сенсор, створений за режимом 1, порівняно з сенсором, що виготовлений за режимом 2, має більші відхилення в зміні чутливості, які складають (-11 %) – (-13,2 %) порівняно з (-1,5 % -3 %), відповідно.

Таким чином, отримані результати показали, що для сенсорів на основі Pd/SnO₂, отриманих за режимом 1 та 2, спостерігається задовільна селективність до водню як у присутності метану, так і CO при низьких потужностях нагрівача сенсора.

Дослідження динамічних характеристик сенсорів на основі Pd/SnO₂ показало, що оптимальні сенсори, отримані за режимами спікання 1 та 2 мають однаково хорошу швидкодію – значення часу $t_{0.9}$ та $t_{0.1relax}$ при 0,35 Вт складають, відповідно 3 і 7 сек (табл. 4.6, рис. 4.21).

Як видно з даних наведених в табл. 4.6, паладійвмісні сенсори, створені за режимами 1 та 2, мають співставні $t_{0.9}$ для однакових концентрацій введеного паладію, що складають від 3 до 5 сек для концентрацій паладію 0,016 – 0,193 мас. %. Значення $t_{relax 0.1}$ для сенсорів такого складу, що одержані за режимом 1, дорівнюють 7-8 сек, а для сенсорів, отриманих за режимом 2, 7-13 сек. Варто зауважити, що для цих сенсорів з розмірами

частинок 10-11 нм, на відміну від сенсорів з частинками 15-17 нм, характерне незначне зростання величин $t_{\text{relax } 0.1}$, що може бути пов'язане із більшою величиною їх питомої поверхні.

Таблиця 4.6

Час швидкодії сенсорів на основі SnO_2 з добавками паладію, створених за різними режимами їх спікання при потужності нагрівача 0,35 Вт

Вміст Pd, мас %	Режим 1 (15-17 нм)		Режим 2 (10-11 нм)	
	$t_{0.9}$	$\tau_{\text{relax } 0.1}$	$t_{0.9}$	$\tau_{\text{relax } 0.1}$
0,004	12	11	8,5	20
0,016	3	7	4	12
0,04	4	8	5	8
0,09	—	—	3	7
0,166	3	8	4	12
0,193	3	7	4	13
0,239	5	8	—	—
0,274	13	9	—	—

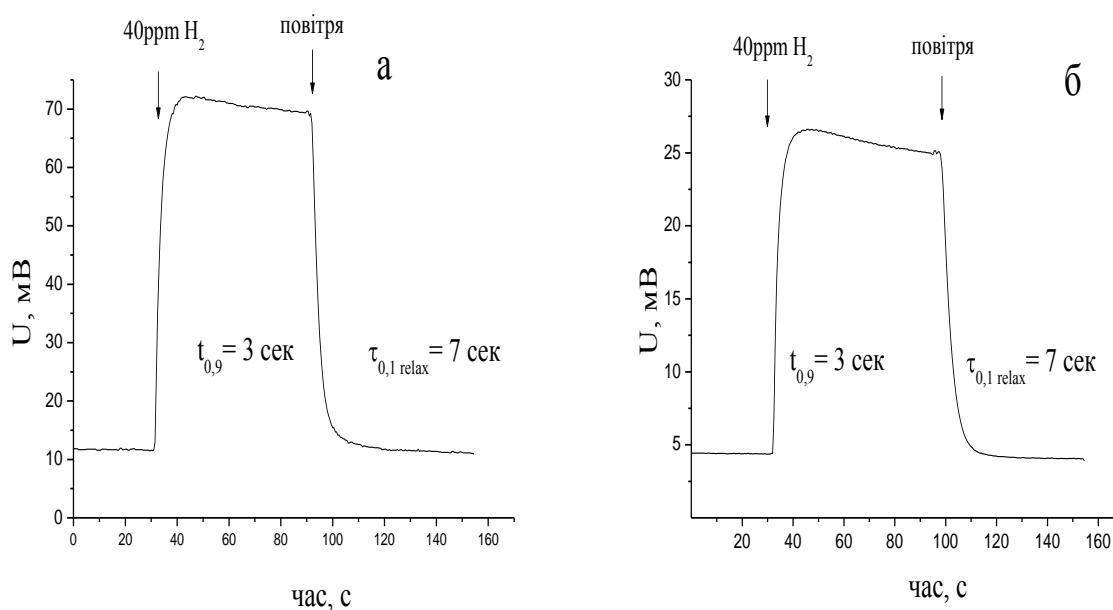


Рис.4.21. Швидкодія сенсорів 0,016%Pd/SnO₂ (режим 1) (а) та 0,09%Pd/SnO₂ (режим 2) (б) в 40 ppm H₂ при потужності 0,35 Вт.

Дослідження динамічних характеристик найбільш чутливого сенсору 0,09 %Pd/SnO₂, створеного за режимом 2, показало, що такий сенсор навіть за низької потужності (0,1 Вт) має досить хороші значення $t_{0,9}$ та $t_{\text{relax}0,1}$. – 9 та 17 сек, відповідно (рис.4.22).

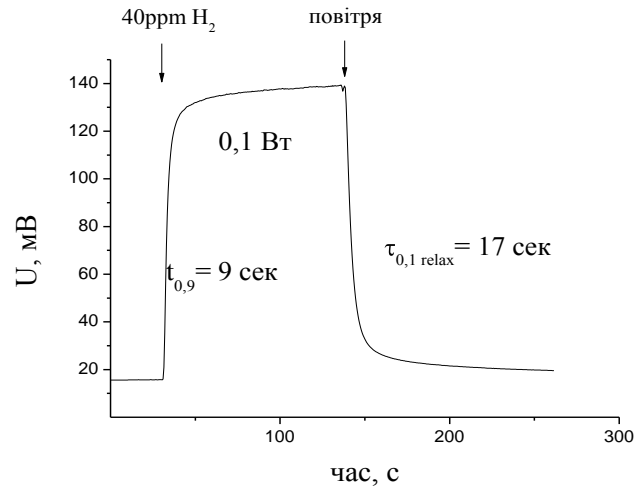


Рис.4.22. Швидкодія сенсора 0,09%Pd/SnO₂ в 40 ppm H₂ при потужності 0,1 Вт.

Таким чином, порівняння характеристик сенсорів, які створені за двома режимами спікання та мають різні розміри частинок, показало, що введення добавок паладію робить сенсори чутливими до водню в широкому діапазоні його концентрацій (2 – 1089 ppm). При цьому залежність зміни провідності сенсорів, що створені на основі матеріалів сформованих в різних режимах спікання, має дещо різний характер, що може бути обумовленим різною довжиною спільних границь, на яких відбувається хемосорбція кисню. Незалежно від розмірів частинок і вмісту Pd матеріали на основі Pd/SnO₂ проявляють відносну селективність до 500 ppm H₂ в присутності 500 ppm CO та CH₄. Також сенсори мають однаково хорошу швидкодію – значення часу $t_{0,9}$ та $t_{0,1\text{relax}}$ при 0,35 Вт, які для найчутливіших сенсорів складають, відповідно 3 і 7 сек [200, 201], а найчутливіший сенсор на основі 0,09%Pd/SnO₂ має гарну швидкодію навіть при потужності нагрівача, яка складає 0,1 Вт. Таким чином динамічні характеристики створених сенсорів (швидкодія і час релаксації) кращі за переважну більшість існуючих світових аналогів.

4.3. Стабільність роботи сенсорів на основі Pd/SnO₂

Дослідження стабільності сенсорів при їх довготривалій роботі проводили протягом 6 місяців на стенді, який дозволяв одночасно забезпечити живлення 4 сенсорів і вимірювати електричний опір кожного з них. Сенсори знаходилися в робочому температурному режимі в атмосфері навколишнього повітря щодня протягом 9 год. Перед вимірюванням величини електричного опору сенсорів на повітрі R_0 на сенсори один раз на тиждень протягом 30 хв подавалося чисте повітря, а для вимірювання величини чутливості сенсорів $\gamma = R_0/R_r$ один раз на місяць протягом 5 хв на сенсори подавалася воднево-повітряна суміш з концентрацією водню 40 ppm.

Стабільність роботи сенсорів оцінювали за величиною відносної зміни основних характеристик сенсора (ΔR_0 , $\Delta \gamma$, $\Delta R_{\text{газ}}$) з часом його роботи.

Зокрема, величину відносної зміни електричного опору сенсора на повітрі (ΔR_0) визначали за формулою:

$$\Delta R = \frac{(R_{oi} - R_{0 \text{ поч}})}{R_{0 \text{ поч}}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

де R_{oi} – значення електричного опору сенсора на повітрі в i -ий день вимірювання, R_0 – початкове значення опору сенсора на повітрі в перший день його тестування.

Величину відносної зміни чутливості сенсора ($\Delta \gamma$) визначали за формулою:

$$\Delta \gamma = \frac{(\gamma_{oi} - \gamma_{0 \text{ поч}})}{\gamma_{0 \text{ поч}}} \cdot 100\% \quad (4.5)$$

де γ_i - значення чутливості сенсора в i -тій день вимірювання, $\gamma_{\text{поч}}$ - значення чутливості сенсора в перший день вимірювання.

Величину відносної зміни електричного опору сенсора в аналізованій воднево-повітряній суміші, що містить 40 ppm H₂ ($\Delta R_{\text{газ}}$), визначали за формулою:

$$\Delta R_{\text{газ}} = \frac{(R_{\text{газ},i} - R_{\text{газ},\text{поч}})}{R_{\text{газ},\text{поч}}} \cdot 100\% \quad (4.6)$$

де $R_{\text{газ}}$ – значення величини електричного опору сенсора в присутності 40 ppm водню в i -тому вимірюванні протягом дня, $R_{\text{газ.поч}}$ – значення величини електричного опору сенсора в перший день вимірювання сенсором 40 ppm водню.

На рис.4.23 наведені дані зміни величини R_0 сенсорів S1 і S2, створених на основі немодифікованого діоксиду олова (рис. 4.23, криві 1, 2), і сенсорів S3 і S4, розроблених на основі SnO_2 , модифікованого паладієм (рис.4.22, криві 3, 4), що отримані протягом 6 місяців їх роботи. Видно, що величини R_0 для сенсорів S1 і S2 істотно зменшуються в перший місяць їх роботи, хоча надалі вони проявляють достатню стабільність. При цьому на відміну від сенсорів без добавок паладію, для сенсорів S3 і S4, виготовлених на основі Pd/SnO_2 , величини R_0 виявилися стабільними протягом усього періоду їх досліджень, включаючи перший місяць роботи сенсорів (рис.4.23, криві 3, 4).

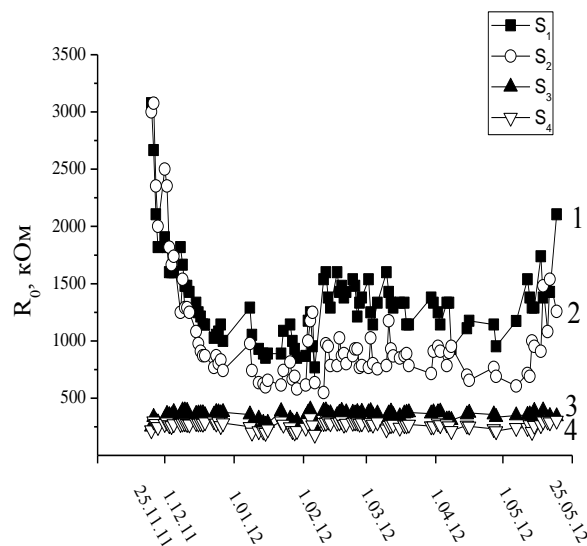
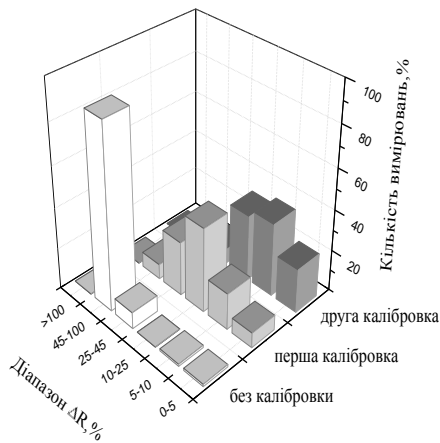


Рис.4.23. Зміна величини електричного опору сенсорів на повітрі R_0 протягом 6 місяців роботи сенсорів, створених на основі SnO_2 (S1 і S2) та Pd/SnO_2 (S3 і S4).

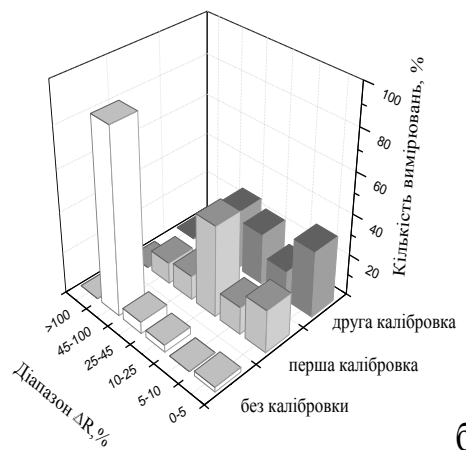
Експериментально встановлено, що для всіх сенсорів величини їх електричного опору на повітрі в часі змінюються синхронно (рис.4.23). Це свідчить не про зміну індивідуальних властивостей сенсорів, а про вплив загальних для всіх сенсорів зовнішніх умов досліджень (температура

навколишнього середовища, вологість), які в умовах експерименту не були постійними.

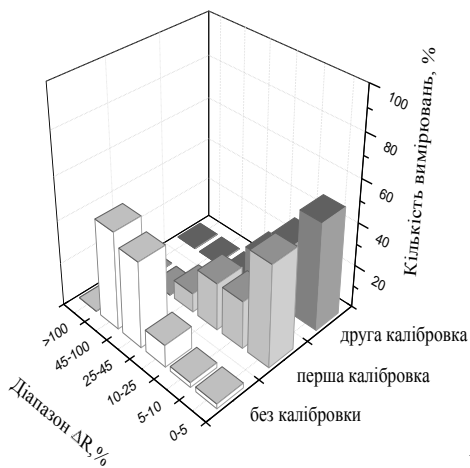
Оцінка відносних змін величин електричного опору ΔR_0 з часом роботи для всіх досліджених сенсорів показала, що вони змінюються симбатно величинам R_0 . При цьому за весь період роботи відносна кількість вимірювань величини електричного опору на повітрі для немодифікованих паладієм сенсорів S1 і S2 з великою величиною ΔR_0 (від 45 до 100%) досягає 90% і всі вони, в основному, припадають на перший місяць роботи сенсорів (рис.4.24, а).



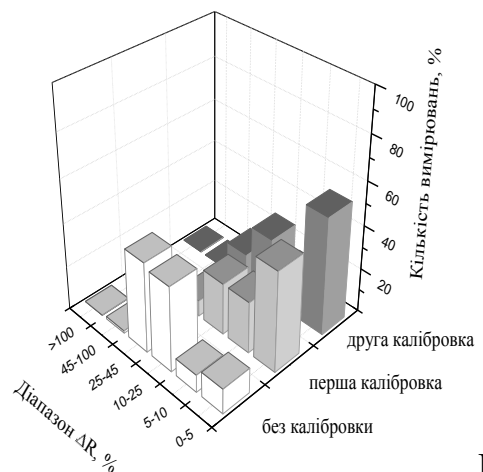
а



б



в



г

Рис.4.24. Залежність кількості вимірів (%) величини ΔR_0 із заданим діапазоном її зміни (%) від числа калібрувань для сенсорів на основі SnO_2 - S1 (а) і S2 (б) і для сенсорів на основі Pd / SnO_2 - S3 (в) і S4 (г).

При цьому для сенсорів S1 і S2 відносна кількість вимірювань з меншими ΔR_0 (до 25%) досягає лише 2 і 5%, відповідно. Для сенсорів S3 і S4, що створені на основі Pd/SnO₂, величина опору на повітрі за весь період їх роботи змінюється в меншій мірі: в порівнянні з немодифікованими сенсорами відносна кількість вимірювань величини R_0 з великими відносними змінами (від 45 до 100%) зменшується з часом роботи для сенсора S3 (60,6%) і повністю відсутній для сенсора S4 (рис.4.24). При цьому одночасно збільшується частка вимірювань з меншою величиною ΔR_0 (до 25%), яка досягає 15 і 57% для сенсорів S3 і S4, відповідно.

Як відомо, на практиці для забезпечення заданої похибки вимірювання концентрації аналізованого газу, прилади на основі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів періодично калібрують. На рис.4.24 наведено дані щодо впливу калібрування на величину ΔR_0 для всіх сенсорів проведеного через один місяць їх роботи, протягом котрого для сенсорів на основі SnO₂ спостерігалася значна зміна величин R_0 і проведеного через 2,5 місяці роботи сенсорів. Величини R_0 в день калібрування приймалися як початкові для розрахунку відносних змін величин ΔR_0 при подальшій роботі сенсорів. З рис. 4.24 (а-г) видно, що перше калібрування, проведене через 1 місяць зменшує відносну кількість вимірювань з великими величинами відносних змін електричного опору ΔR_0 , як для сенсорів на основі модифікованого паладієм SnO₂, так і для немодифікованого. При цьому внесок вимірювань з малими значеннями ΔR_0 (до 10%) для сенсорів S1 та S2 на основі немодифікованого SnO₂ (рис. 4.24, а, б) становить 24 та 33%, відповідно, а для сенсорів на основі Pd/SnO₂ (S3 та S4) досягає 70% (рис. 4.24, в, г). Друге калібрування сенсорів, проведене через наступні 2,5 місяці, привело до подальшого збільшення вкладу вимірювань з величинами ΔR_0 до 10%. Зокрема, для сенсорів S2 і S1 без добавок паладію цей внесок становить 46 та 57%, відповідно, а для сенсорів S4 і S3 з добавками паладію - 71 та 82%, відповідно. Отримані дані вказують на те, що модифіковані паладієм сенсори є більш стабільними в часі і проведення калібрування при використанні

сенсорів на практиці дозволить проводити більш точні вимірювання концентрації водню у повітрі. На нашу думку, більш висока стабільність сенсорів, отриманих з нанорозмірного діоксиду олова, модифікованого паладієм, обумовлюється стабілізуючою роллю паладію, який може перешкоджати агрегації наночастинок SnO_2 на поверхні газочутливого шару сенсора [202].

Експериментально встановлено, що за 6 місяців їх роботи жоден з сенсорів, отриманих як з модифікованого паладієм матеріалу, так і з немодифікованого, не втратив своєї чутливості (рис.4.25), що вказує на їх високу стабільність [203].

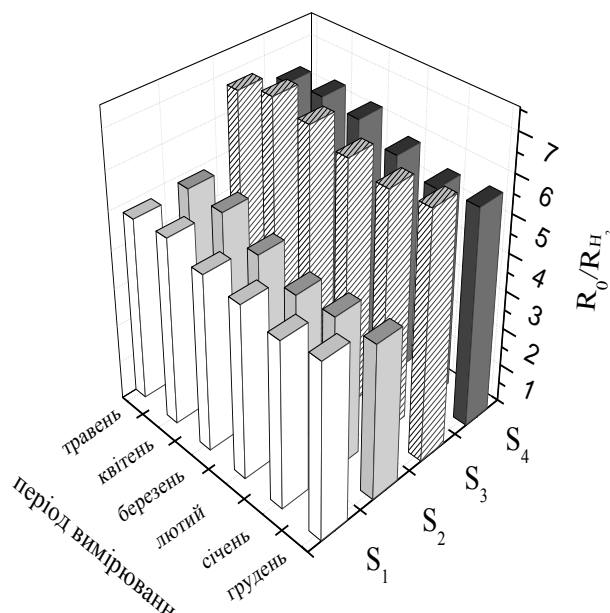


Рис.4.25. Зміна величини чутливості до 40 ppm водню сенсорів, створених на основі SnO_2 (S1 і S2) і на основі Pd/SnO_2 (S3 і S4), протягом 6 місяців їх роботи.

Встановлено, що протягом півроку випробувань сенсорів величина їх чутливості була практично постійною (рис.4.25), як для сенсорів на основі Pd/SnO_2 , так і для сенсорів без добавок паладію. Для останніх, на відміну від величини R_0 , яка досить сильно змінюється протягом першого місяця їх

роботи (рис.4.24), початкова сталість величини γ досягалося синхронністю змін R_0 і $R_{\text{газ}}$, що встановлено експериментально [170].

Оцінку стабільності роботи сенсорів протягом дня проводили на сенсорах S2 і S4, розраховуючи величини відносної зміни $\Delta R_{\text{газ}}$ і $\Delta \gamma$ при періодичній подачі (1 раз в 30 хв) на них воднево-повітряної суміші з концентрацією водню 40 ppm.

Таблиця 4.7

Відносні зміни опору ($\Delta R_{\text{газ}}$) і чутливості ($\Delta \gamma$) у присутності 40 ppm водню протягом дня роботи сенсорів S2 (на основі SnO_2) і S4 (на основі Pd/SnO_2)

Номер вимірювання	Сенсор S2 на основі SnO_2		Сенсор S4 на основі Pd/SnO_2	
	$\Delta R_{\text{газ}}$	$\Delta \gamma$	$\Delta R_{\text{газ}}$	$\Delta \gamma$
1	0	0	0	0
2	0	2,7	-2,0	2,7
3	2,4	0	3,9	0
4	-0,8	5,4	2,9	4,1
5	0	2,7	3,9	2,7
6	0	5,4	2,0	3,5
7	0	5,4	-1,0	5,4
8	-3,4	8,1	-1,0	4,1
9	4,7	2,7	-3,1	2,7
10	6,1	5,4	-2,1	4,3
11	5,4	4,1	-2,1	4,1
12	10,2	2,7	-2,1	2,7
13	8,9	2,7	-2,1	2,7
14	11,5	0	-2,1	0
15	8,2	5,1	-2,1	3,8
16	10,2	-2,7	-1,0	-2,7
17	10,9	5,4	-2,1	4,1
18	10,9	-4,5	-2,1	-2,7
19	8,2	0	-2,1	0
20	11,5	0	0	0

Як видно з таблиці 4.6, для сенсора з паладієм величина $\Delta R_{\text{газ}}$ перебувала, в основному, в межах $-3,1\% \div +3,9\%$, а $\Delta \gamma$ - в межах від $-2,7\%$ до

+ 5,4%. Для сенсора без паладію величина $\Delta R_{\text{газ}}$ знаходилась в діапазоні від - 3,4% до + 11,6%, а $\Delta \gamma$ - від -4,6 до + 8,1%. Отримані дані вказують на достатню стабільність протягом дня величин $R_{\text{газ}}$ і γ як для модифікованих, так і немодифікованих паладієм сенсорів водню. При цьому, як видно з табл. 4.6, величини $\Delta R_{\text{газ}}$ і $\Delta \gamma$ для сенсорів, модифікованих паладієм, знаходяться в більш вузькому діапазоні значень.

Таким чином, створені на основі нанорозмірних матеріалів SnO_2 і Pd/SnO_2 адсорбційно-напівпровідникові сенсори водню мають стабільні характеристики, що робить можливим їх подальше застосування в приладах для визначення вмісту водню в повітрі.

РОЗДІЛ 5

ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ SnO₂ І Pd/SnO₂ В ІМПУЛЬСНОМУ ТЕМПЕРАТУРНОМУ РЕЖИМІ ЇХ ЖИВЛЕННЯ

Однією з найважливіших характеристик сенсорів, які необхідні для їх широкого практичного застосування в портативних газоаналітичних приладах, є величина їх енергоспоживання. Зменшення енергоспоживання сенсора можна досягти, зокрема, створенням певного оптимального складу газочутливого шару сенсора, що дозволяє відчувати аналізований газ при якомога нижчій температурі, мініатюризацією конструкції сенсорів або застосуванням режиму їх імпульсного нагрівання [204].

Кожний з наведених підходів має свої недоліки. Для сенсорів, чутливих до водню при порівняно низьких температурах, коли досягається максимальне енергозбереження, характерні низька чутливість, незадовільна швидкодія та значний вплив параметрів оточуючого середовища на характеристики сенсора [205]. Мініатюризація конструкції сенсорів значно здорожчує їх вартість, особливо при порівняно невеликих об'ємах виробництва сенсорів. Всіх цих недоліків позбавлений режим імпульсного нагрівання сенсорів.

Функціонування сенсора в імпульсному режимі нагрівання передбачає періодичну подачу живлення певної потужності та тривалості на нагрівач сенсора, що є рівнозначним дії певного температурного імпульсу, з фіксацією при цьому зміни провідності сенсора. Величина зменшення енергоспоживання сенсора в цьому випадку буде пропорційною відношенню часу охолодження сенсора до часу його нагрівання.

Однією з особливостей роботи сенсора в імпульсному температурному режимі його живлення є складний вплив температурного імпульсу на його провідність внаслідок дуже малої інерційності сенсора,

обумовленої, перш за все, малими його розмірами (1,8·1,8·0,3 мм). Крім цього, складний характер зміни провідності сенсора обумовлюється також особливостями перебігу каталітичних реакцій за участю хемосорбованого кисню та газу-аналіту, які можуть перебігати на поверхні сенсора при різкій зміні його температури.

Природно, що визначення оптимального співвідношення між часом нагрівання та часом охолодження сенсора може забезпечити ефективне енергозберігаюче функціонування сенсора в імпульсному температурному режимі їх живлення.

Слід зазначити, що використання імпульсного температурного режиму живлення сенсора, окрім суттєвого зменшення його енергоспоживання, може підвищити селективність визначення газів, максимум чутливості до яких знаходиться при різних температурах [206].

5.1. Вивчення впливу зміни параметрів температурного імпульсу на характеристики сенсорів на основі Pd/SnO₂

Для встановлення оптимальних значень величини температурного імпульсу та його тривалості при функціонуванні сенсора в імпульсному температурному режимі живлення в роботі досліджували можливість досягнення стаціонарного значення провідності сенсорів в атмосфері повітря при кімнатній температурі і потужностях температурних імпульсів в діапазоні 0,1 – 0,5 Вт різної тривалості. В експерименті вивчали зміну провідності сенсорів на основі SnO₂ та Pd/SnO₂.

Встановлено, що для сенсорів на основі немодифікованого SnO₂ при різних величинах потужностей температурних імпульсів (0,35 – 0,5 Вт) та тривалості імпульсу 15 сек профілі кривих зміни провідності сенсорів мають форму гострих асиметричних піків різної висоти (рис. 5.1), що свідчить про неможливість досягнення в таких умовах сталого значення величини провідності сенсорів.

Збільшення тривалості температурного імпульсу до 1 хв та збільшення часу охолодження сенсора до кімнатної температури до 1 хв також не приводить до встановлення сталого значення провідності сенсора на основі немодифікованого SnO_2 навіть при високих потужностях температурного імпульсу (0,5 Вт), як це видно з рис.5.2 (а).

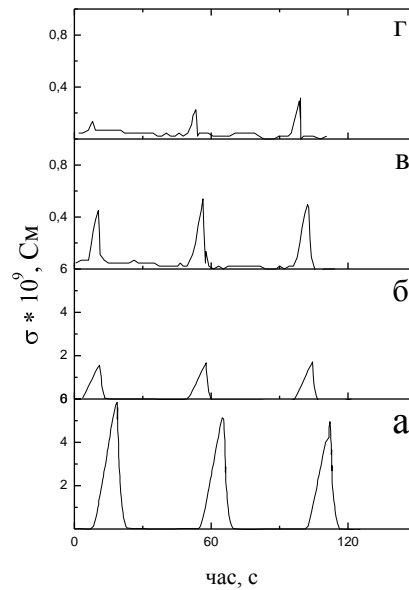


Рис.5.1. Профіль зміни провідності сенсора на основі немодифікованого SnO_2 в імпульсному температурному режимі його живлення при різних потужностях температурного імпульсу: а – 0,5 Вт, б – 0,45 Вт, в-0,4 Вт, г-0,35 Вт.

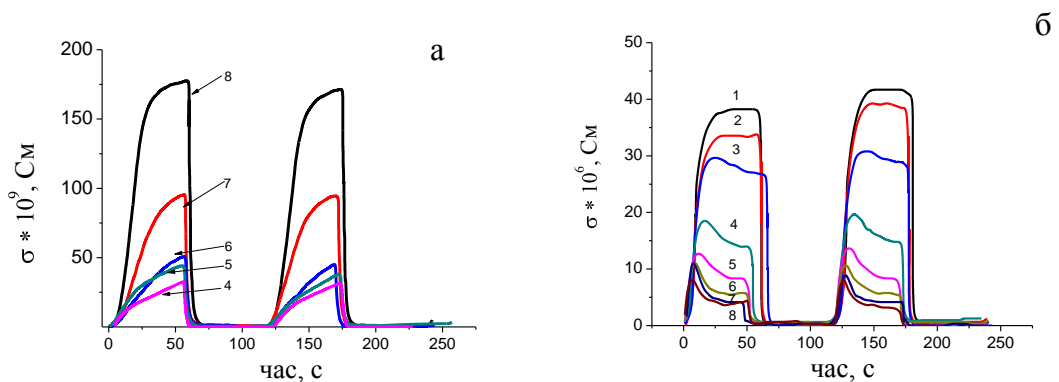


Рис. 5.2. Зміна провідності сенсора на основі немодифікованого SnO_2 (а) та Pd/SnO_2 (б) в імпульсному температурному режимі живлення при різних потужностях температурного імпульсу тривалістю 1 хв: 1 - 0,15 Вт; 2 - 0,2 Вт; 3 - 0,25 Вт; 4 - 0,3 Вт; 5 - 0,35 Вт; 6 - 0,4 Вт; 7 - 0,45 Вт; 8 - 0,5 Вт.

В той же час для сенсорів на основі Pd/SnO₂ досягається практично стале значення провідності у повітрі при всіх досліджених потужностях температурного імпульсу, як під час дії на сенсор температурного імпульсу тривалістю в 1 хв, так і при його охолодженні до кімнатної температури протягом 1 хв (рис.5.2, б). При цьому час встановлення цього сталого значення провідності при подачі температурного імпульсу складає тільки 15 - 25 сек незалежно від величини температурного імпульсу, як видно з рис. 5.2 (а, б), для сенсорів на основі SnO₂ і Pd/SnO₂ спостерігається відтворюваність їх параметрів як при нагріванні сенсорів, так і при їх охолодженні, що вказує на стабільність характеристик сенсорів при функціонуванні їх в імпульсному температурному режимі живлення.

Слід відзначити, що на відміну від сенсорів на основі SnO₂ для сенсорів, які містять паладій (рис.5.2, б) при їх нагріванні в імпульсному режимі при потужностях температурного імпульсу від 0,25 до 0,5 Вт спостерігається невеликий початковий сплеск провідності сенсора, що може обумовлюватися змінами валентного стану паладію в системі Pd/PdO під дією температури та кисню повітря. Природно, що такий вплив буде більш помітним при збільшенні абсолютної величини температурного імпульсу, що і спостерігається експериментально (рис.5.2, б).

Для визначення оптимальної тривалості дії температурного імпульсу при роботі сенсора в імпульсному температурному режимі живлення досліджували швидкодію та час релаксації сенсора на основі Pd/SnO₂ в стаціонарному режимі його нагрівання при різних потужностях його нагрівача в присутності газо-повітряної суміші з 40 ppm H₂ (рис.5.3). З рис.5.3 видно, що швидкодія сенсора ($t_{0,9}$) та час його релаксації ($\tau_{rel0.1}$) залежить від температури (потужності нагрівача) сенсора і сягає приблизно 5 сек при 0,45 - 0,5 Вт. Слід при цьому відмітити, що швидкодія сенсора насправді є ще меншою, оскільки $t_{0,9}$ включає в себе час, необхідний для заміщення газом-аналітом повітря у вимірювальній камері сенсора.

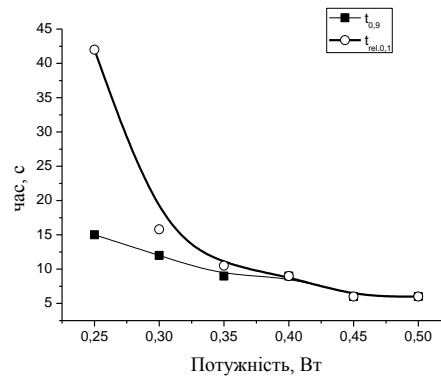


Рис.5.3. Залежність швидкодії ($t_{0,9}$) та часу релаксації ($\tau_{rel0.1}$) сенсора на основі Pd/SnO₂ від потужності нагрівача сенсора у газо-повітряній суміші (40 ppm H₂) в стаціонарному режимі його нагрівання.

На основі отриманих даних тривалість температурного імпульсу було обрано в діапазоні від 5 до 15 сек, як таку, що для паладійвмісного сенсора дозволяє досягати стаціонарних значень провідності при дії температурного імпульсу. Крім того, для запобігання впливу зміни температури оточуючого повітря на характеристики сенсорів, їх охолодження здійснювали не до кімнатної температури, а до температури 80 – 100°C, що відповідало потужності нагрівача сенсора 0,05 Вт. Час охолодження сенсора в режимі імпульсного нагрівання обмежили тривалістю в 30 сек, тому що він задовольняє умові повернення провідності сенсора до початкового стану у повітрі після дії газу, що аналізується, а подальше збільшення цього часу є недоцільним, оскільки це буде погіршувати можливість швидкої діагностики витоків вибухонебезпечних газів при застосуванні сенсора на практиці.

На рис. 5.4 наведено дані зміни провідності в атмосфері повітря сенсора з 0,016 мас. % Pd в імпульсному температурному режимі живлення з обраними параметрами тривалості температурного імпульсу та охолодження та для різних значень абсолютної величини цього імпульсу. Як видно з рис. 5.4 (а), залежності зміни провідності сенсорів з добавками паладію проходять через максимум під час дії температурного імпульсу при потужностях 0,35 – 0,5 Вт (вставки на рис.5.4, а, б). В той же час під час дії температурного імпульсу з потужністю 0,3 Вт яскраво вираженого максимуму на залежності

провідності від часу не спостерігається (рис 5.4, б). А при подальшому зменшенні потужності температурного імпульсу (0,25 – 0,1 Вт) під час його дії спостерігається лише збільшення провідності сенсора.

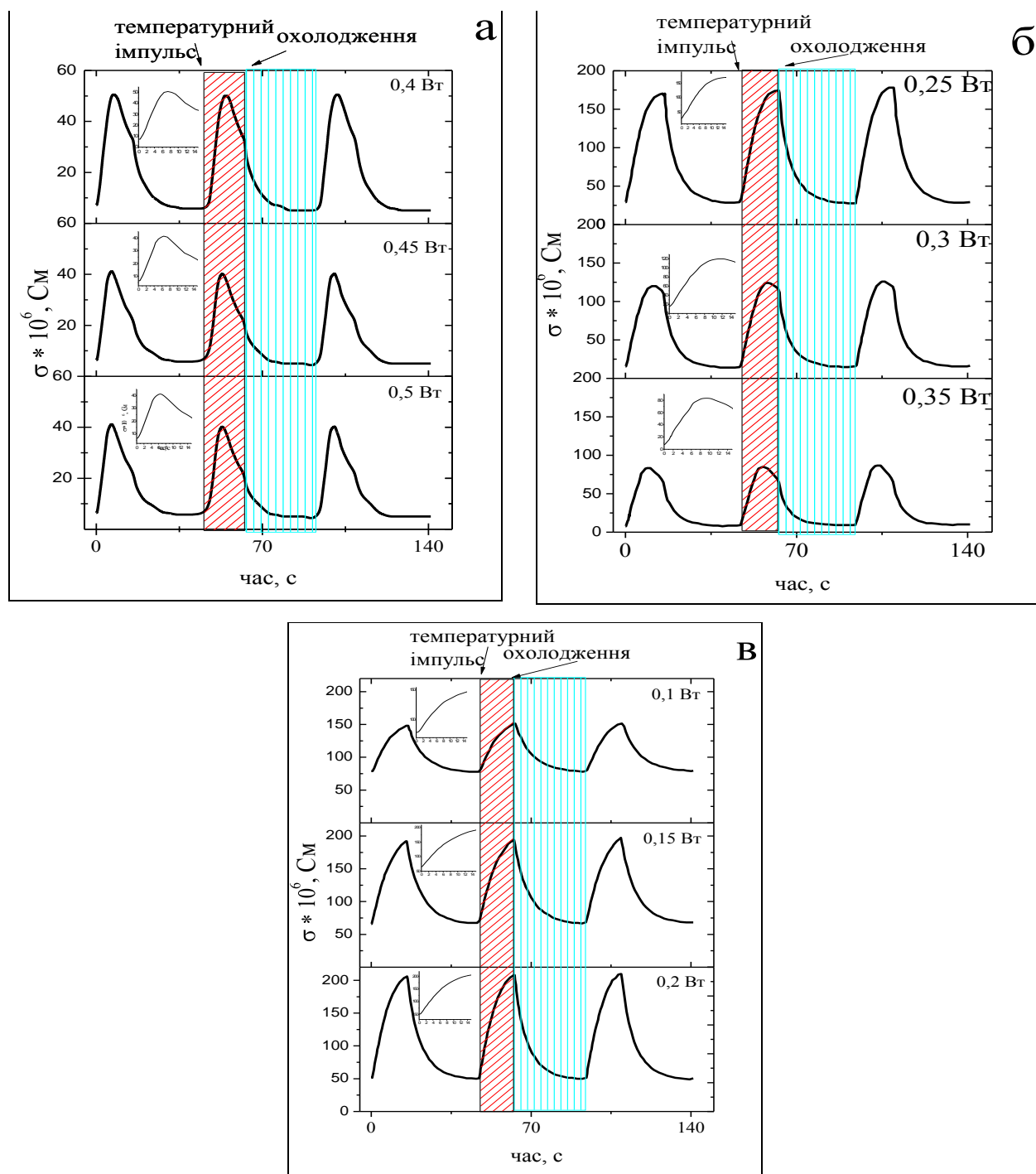


Рис.5.4. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітрі в імпульсному температурному режимі живлення сенсора при подачі температурного імпульсу різної потужності: а – 0,5 ; 0,45; 0,4 Вт; б – 0,35; 0,3; 0,25 Вт; в – 0,2; 0,15; 0,1 Вт (на вставках зображені збільшені ділянки залежностей зміни провідності при дії температурного імпульсу).

Для кожної з досліджених потужностей температурного імпульсу максимум провідності, вірогідно, визначається, з одного боку, впливом імпульсу, який змінює температуру сенсора і тим самим впливає на зміну провідності сенсора-напівпровідника, а з другого - процесами адсорбції-десорбції кисню на поверхні сенсора та наявністю двох валентних станів каталітично активного паладію в системі Pd/PdO, що узгоджується з даними РФЕС для нанорозмірного Pd/SnO₂. Як видно з рис.5.4, при зниженні величини температурного імпульсу максимум провідності, який спостерігається, має тенденцію до зменшення, що можна пояснити відносно меншим впливом при нижчій температурі зазначених вище процесів на провідність сенсора.

Розглянемо детальну зміну провідності сенсора в атмосфері повітря при подачі температурного імпульсу величиною 0,45 Вт (рис.5.5).

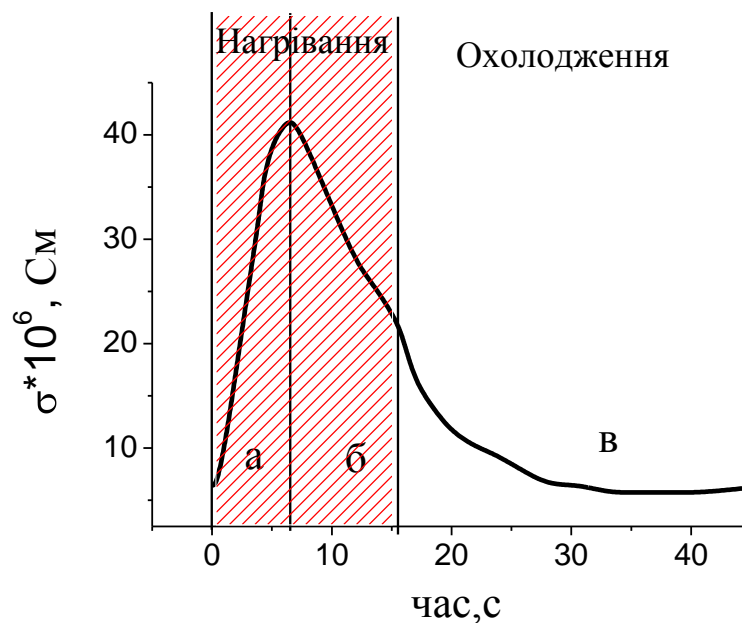


Рис.5.5. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітрі в режимі імпульсного нагрівання сенсора при подачі температурного імпульсу потужністю 0,45 Вт (а, б – ділянки, що відповідають нагріванню сенсора, ділянка в – його охолодженню).

Збільшення провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ на початку дії температурного імпульсу (рис.5.5, ділянка а), як і у випадку сенсора на

основі немодифікованого SnO_2 , обумовлене зростанням провідності напівпровідника із збільшенням температури [188]. Крім того, коли температура сенсора сягає $250 - 300^\circ\text{C}$ може, як відомо, відбуватися хемосорбція кисню [73 –78], яка може приводити до зменшення провідності сенсора (рис.5.5, ділянка б). Одночасно з цим, при досягненні високих температур, можливе окиснення Pd до PdO, що також сприяє зменшенню провідності сенсора. Сукупність вищезазначених процесів обумовлює наявність максимуму провідності під час нагрівання сенсора.

Для потужностей, що менші за 0,3 Вт, сенсором не досягається температура, достатня для окиснення паладію до PdO (або для хемосорбції кисню), і тому провідність сенсора зростає протягом всього часу дії температурного імпульсу як це видно з рис.5.4 (в). При припиненні дії температурного імпульсу закономірним є зменшення провідності сенсора, що і спостерігається в експерименті (рис.5.4 (а-в), рис. 5.5(в)).

Для з'ясування впливу хемосорбції кисню на провідність сенсора на основі Pd/SnO₂ досліджували роботу сенсора в режимі його імпульсного нагрівання в атмосфері азоту. Для цього сенсор попередньо прогрівали в атмосфері азоту протягом години при 0,5 Вт до встановлення сталого значення провідності сенсора. Як видно з рис.5.6, при роботі сенсора як в атмосфері азоту, так і в атмосфері повітря (рис. 5.4) на кривих зміни провідності сенсора спостерігається максимум. Проте цей максимум не так яскраво виражений як при роботі в імпульсному режимі живлення в атмосфері повітря і характерний лише для високих потужностей імпульсу – 0,40 – 0,5 Вт. Оскільки наявність такого максимуму суперечить запропонованій вище моделі, було проведено хроматографічне дослідження балонного азоту і встановлено, що він містить близько 1000 ppm кисню. Таким чином навіть незначні кількості кисню за відсутності газів-відновників можуть в значній мірі впливати на провідність сенсорного матеріалу.

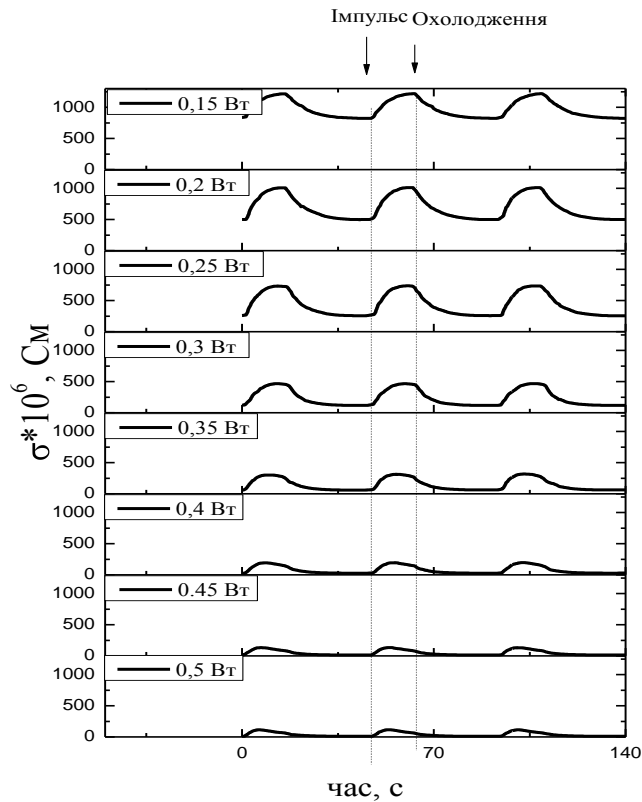


Рис.5.6. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в атмосфері азоту в імпульсному температурному режимі живлення сенсора при подачі температурного імпульсу різної потужності.

Для сенсорів при всіх досліджуваних потужностях температурних імпульсів спостерігається відтворюваність зміни їх провідності. Але, враховуючи складний характер зміни провідності та відсутність в деяких випадках можливості досягнення сталого значення цієї провідності, для оцінки параметрів сенсорів в імпульсному їх роботі було обрано величину максимального значення електричного опору, яка спостерігається при дії температурного імпульсу (R_{\max}) та величину мінімального значення електричного опору сенсора при охолодженні сенсора, коли потужність нагрівача зменшувалась до 0,05 Вт ($R_{0,05}$).

Дослідження зміни опору сенсора при різних потужностях температурного імпульсу показало, що при збільшенні величини імпульсу електричний опір сенсора на основі Pd/SnO₂, як у випадку R_{\max} , так і для $R_{0,05}$ зростає (рис. 5.7). Таке зростання пов'язано із збільшенням кількості

хемосорбованого кисню при підвищенні температури в обох випадках. Як видно з рис. 5.7, обидві криві мають S-подібний характер з перегином, що відповідає потужності температурного імпульсу 0,25 – 0,35 Вт, і може свідчити про різке збільшення кількості хемосорбованого кисню в газочутливому шарі сенсора при цих температурах. Набагато більша величина опору сенсора $R_{0,05}$ порівняно з величиною R_{\max} , яка спостерігається для всіх потужностей температурного імпульсу від 0,3 до 0,5 Вт, пов'язана, в першу чергу, з впливом температури сенсора – при зменшенні температури опір сенсора зростає. Чим вища величина температурного імпульсу, тим більшою є різниця між величиною $R_{0,05}$ і R_{\max} завдяки більшій кількості хемосорбованого кисню, що залишається на поверхні сенсора при його охолодженні до 0,05 Вт. Як видно з рис. 5.7, при малих потужностях величини $R_{0,05}$ і R_{\max} співставні, що вірогідно пов'язано перш за все із близькими значеннями температур при нагріванні і охолодженні сенсора при дії температурного імпульсу і, крім того, при таких низьких температурах практично не відбувається хемосорбція кисню на поверхні сенсора.

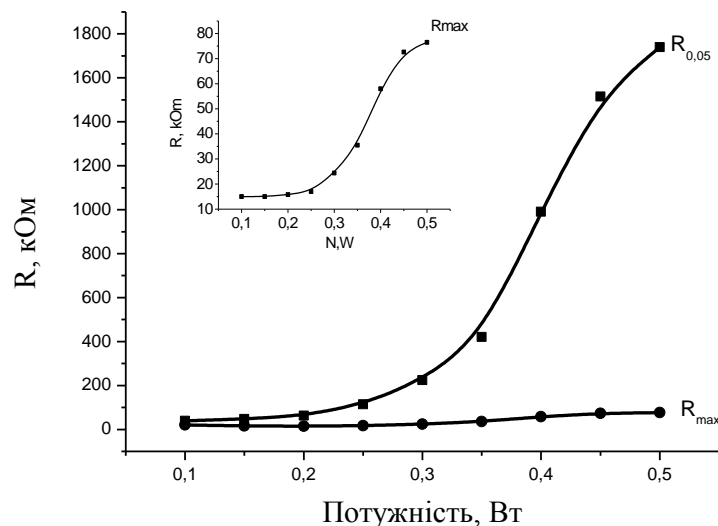


Рис.5.7. Залежності величин електричного опору $R_{0,05}$ та R_{\max} на повітрі сенсора на основі Pd/SnO₂ від величини температурного імпульсу (на вставці зображена збільшена початкова ділянка залежності зміни електричного опору R_{\max} при дії температурного імпульсу).

Слід зауважити, що значення величин $R_{0,05}$ значно більші за значення R_{max} , і для пояснення такої значної різниці в величинах електричного опору можна запропонувати наступну модель його зміни при зростанні температури. Електричний опір сенсора, з одного боку, задається опором діоксиду олова, як напівпровідника, а з другого - домішковою провідністю каталітично-активних добавок та хемосорбцією кисню. При зменшенні температури опір діоксиду олова, як напівпровідника, буде зменшуватись, в той же час процеси хемосорбції кисню, та зміщення рівноваги в бік утворення оксиду паладію будуть збільшувати опір. При охолодженні сенсора опір діоксиду олова, як напівпровідника, буде зростати, а опір, що був обумовлений хемосорбцією кисню лишатиметься практично незмінним, при цьому, в атмосфері повітря за відсутності газів-відновників та низьких температур, переважаючою формою каталітичної добавки буде оксидна форма. Таким чином, при швидкому охолодженні сенсора, значення його опору для низької температури буде значно вищим, ніж для низької температури. При потужностях температурних імпульсів менших за 0,3 Вт, не досягаються температури при яких відбувається значна хемосорбція кисню, тому при охолодженні сенсора при таких потужностях не спостерігатиметься значного внеску в опір за рахунок хемосорбції кисню з одного боку, а з іншого – чим менша різниця температур сенсора – тим меншою буде зміна в його провідності, що і спостерігається в експерименті.

На рис.5.8 наведені залежності величини $R_{0,05}$ сенсора в атмосфері повітря і азоту від величини потужності (N) температурного імпульсу. Як видно з рис. 5.8, на залежності $R_{0,05} = f(N)$ для сенсора в атмосфері повітря, на відміну від азоту, при 0,3 Вт спостерігається перегин, що може свідчити про значну хемосорбцію кисню за цих температур. Оскільки механізм формування чутливості сенсорів передбачає взаємодію газу-аналіту з хемосорбованим киснем, а кількість цього кисню збільшується при потужностях імпульсу, більших за 0,35 Вт, то на основі отриманих даних можна спрогнозувати, що чутливість до газів, що аналізуються, зокрема,

водню, має бути вищою для порівняно високих потужностей температурного імпульсу (більше ніж 0,35 Вт).

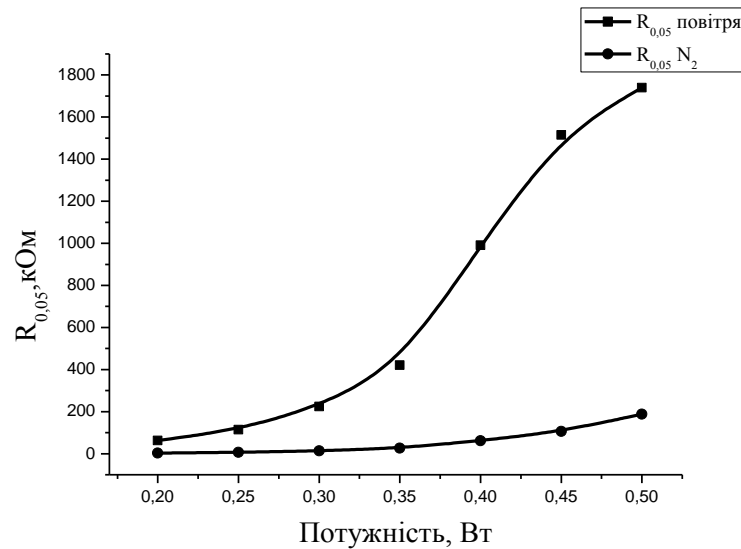


Рис.5.8. Залежність $R_{0,05}$ для сенсора на основі Pd/SnO₂ від величини потужності температурного імпульсу.

Температурні умови роботи сенсора в імпульсному режимі їх живлення мають залежати не тільки від величини температурного імпульсу, а й від величини залишкової потужності сенсора. Тому були проведені дослідження впливу величини цієї залишкової потужності на сенсорі на зміну його провідності під дією температурного імпульсу. Встановлено, що при дії імпульсу, що складає 0,45 Вт, та при зміні величини залишкової потужності на нагрівачі сенсора (від 0,05 до 0,40 Вт) характер зміни провідності сенсора відрізняється (рис.5.9). Як видно з рис.5.9, оптимальною є зміна провідності для сенсора при малих значеннях залишкової потужності (0,05 Вт та 0,1 Вт), коли сигнал сенсора після дії температурного імпульсу “повертається” до початкового стану. Дійсно, при більших значеннях величини залишкової потужності (починаючи від 0,2 Вт) вихідний сигнал сенсора не набуває сталого значення після дії імпульсу і плавно зростає до моменту подачі наступного температурного імпульсу, причому це зростання сигналу є тим більшим, чим меншою є задана залишкова потужність нагрівача сенсора.

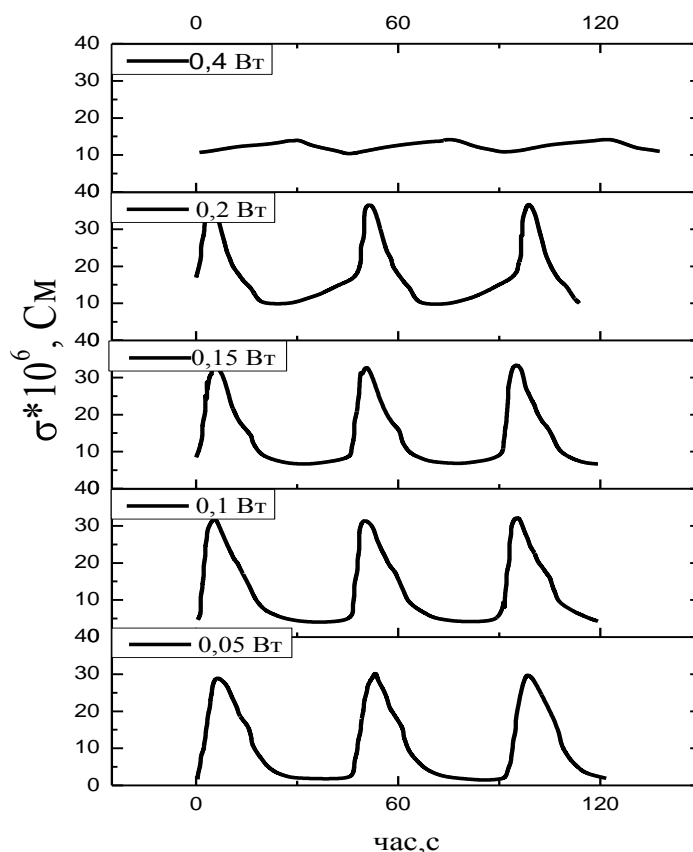


Рис.5.9. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітрі імпульсному режимі живлення сенсора при подачі температурного імпульсу 0,45 Вт і різних залишкових потужностях.

Як видно з рис.5.9, при залишковій потужності 0,4 Вт вихідний сигнал сенсора зовсім не набуває сталих значень після дії імпульса, тому для підтримання температури сенсора вище оточуючої, коли він знаходиться в стані очікування наступного температурного імпульсу, оптимальною слід вважати потужність нагрівача сенсора 0,05 Вт.

Дослідження роботи сенсора в імпульсному режимі його живлення (при тривалості імпульсу напротязі 15 сек, залишковій потужності 0,05 Вт і часу охолодження 30 сек) в присутності 40 ppm водню у повітрі, показало, що зміна провідності сенсора в цих умовах має більш складний вигляд, ніж в атмосфері повітря.

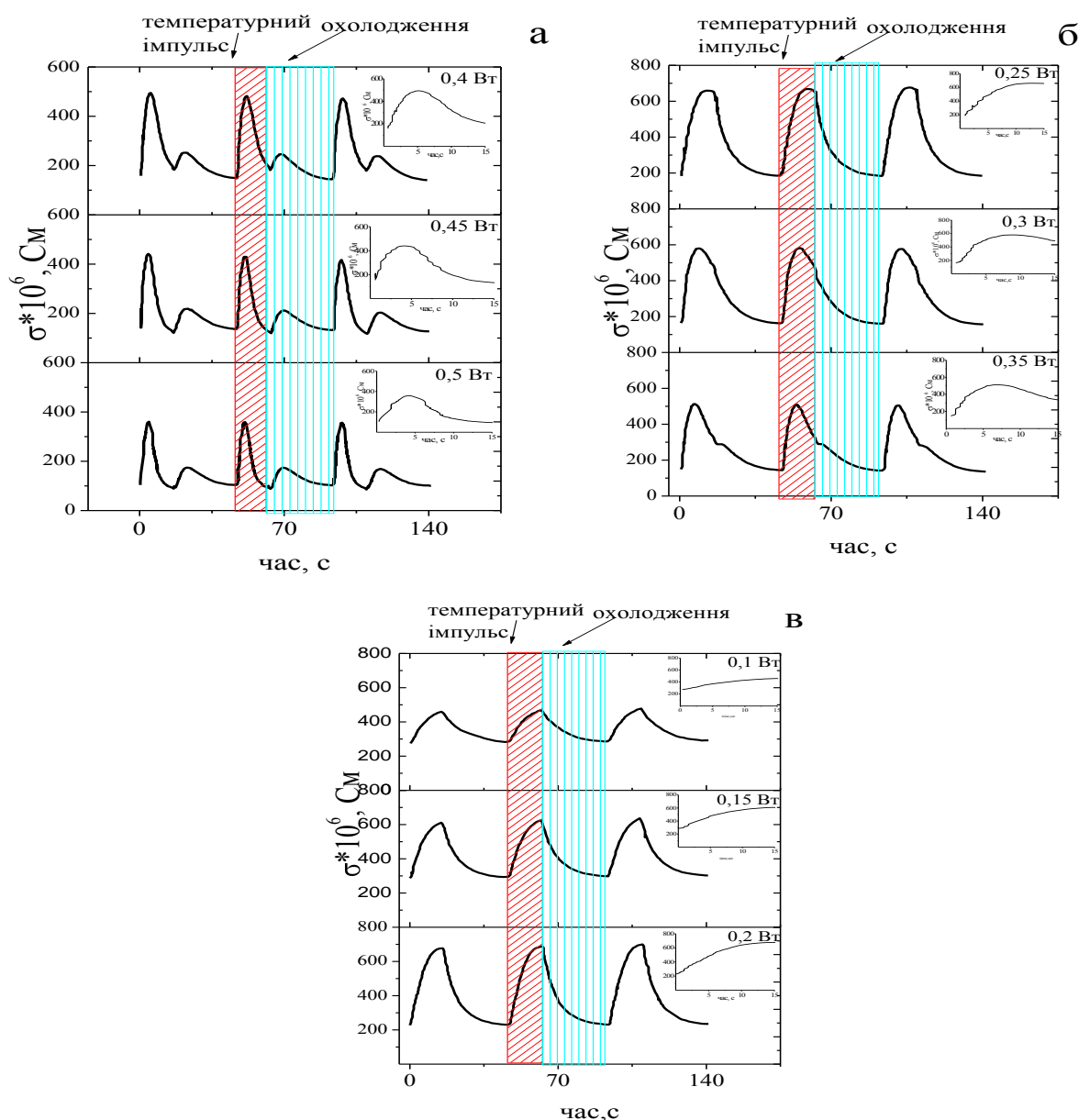


Рис.5.10. Зміна провідності сенсора в присутності 40 ppm H_2 з часом в імпульсному режимі живлення сенсора на основі Pd/SnO_2 при дії температурного імпульсу різної потужності (на вставках зображені збільшені ділянки зміни провідності з часом при дії температурного імпульсу).

Зокрема, для сенсора характерним є наявність другого максимуму провідності (рис. 5.10), який припадає на період охолодження сенсора. При цьому наявність такого максимуму характерна для високих потужностей температурних імпульсів (0,35 – 0,5 Вт). При зменшенні потужності температурного імпульсу інтенсивність другого максимуму зменшується і зникає при 0,3 Вт.

Розглянемо детально зміну провідності сенсора в присутності 40 ppm водню при подачі імпульсу потужністю 0,45 Вт (рис.5.11). Відмінність ходу кривої провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ у присутності H₂ (рис.5.11) у порівнянні з ходом кривої провідності в повітрі (рис.5.5) можна пояснити тим, що наявність водню зміщує рівновагу в сорбційних процесах за участю кисню та впливає на стан каталітично активної добавки Pd/PdO. На початковій ділянці, що відповідає початку дії температурного імпульсу (рис.5.11 а) зі зростанням температури зростатиме і провідність сенсора (типова поведінка для напівпровідника). Окрім цього, збільшуватиметься також і швидкість реакції окиснення водню хемосорбованим киснем та швидкість реакції відновлення PdO до Pd, що сприяє зростанню провідності сенсора

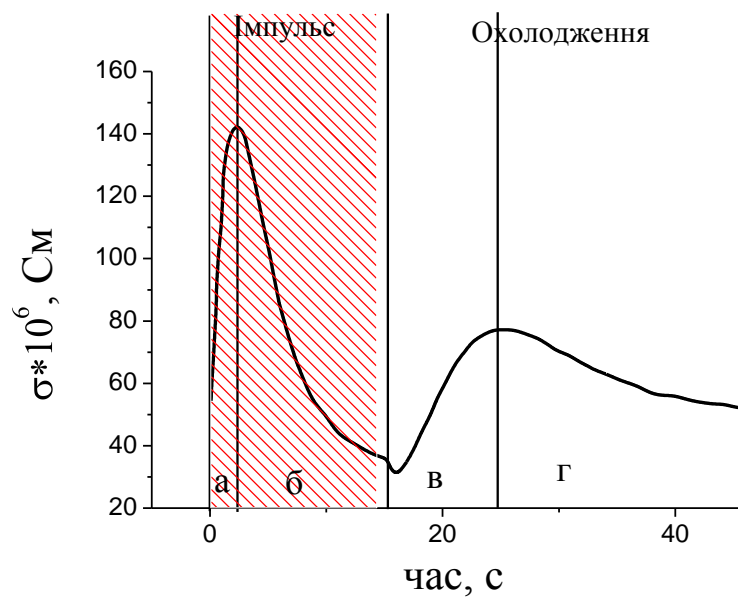


Рис.5.11.Зміна провідності сенсора в присутності 46 ppm H₂ в режимі імпульсного нагрівання сенсора на основі Pd/SnO₂ при дії температурного імпульсу потужністю 0,45 Вт.

При досягненні достатньо високої температури (рис.5.11, ділянка б) більш інтенсивно може відбуватись хемосорбція кисню, і рівновага в реакції відновлення оксиду паладію можливо починає зміщуватись в бік утворення оксиду паладію. За рахунок цього може також зменшуватись швидкість реакції окиснення водню, що сприятиме зменшенню провідності сенсора за

рахунок меншої кількості електронів, що повертаються в зону провідності напівпровідника. Як видно з рис.5.11 (ділянка в) при припиненні дії температурного імпульсу спочатку спостерігається збільшення провідності сенсора. Це обумовлено, перш за все, відновленням оксиду паладію до металічного паладію в присутності водню, який, як відомо [207] здатен відновлювати оксид паладію за низьких температур. Цей процес буде збільшувати провідність сенсора, що і спостерігається в експерименті (рис.5.11, ділянка в). Природно, що при подальшому зменшенні температури сенсора процес відновлення PdO буде згасати і нарешті провідність сенсора почне зменшуватись за рахунок напівпровідникових властивостей сенсора – провідність сенсора зменшується із зменшенням температури сенсора (рис.5.11, ділянка г).

Дослідження впливу тривалості температурного імпульсу на провідність сенсора показало, що для потужностей 0,45 та 0,35 Вт при зменшенні часу температурного імпульсу від 15 до 5 сек змінюється і величина провідності сенсора як в атмосфері повітря (рис.5.12 а, б), так і в присутності 40 ppm водню (рис.5.13 а, б).

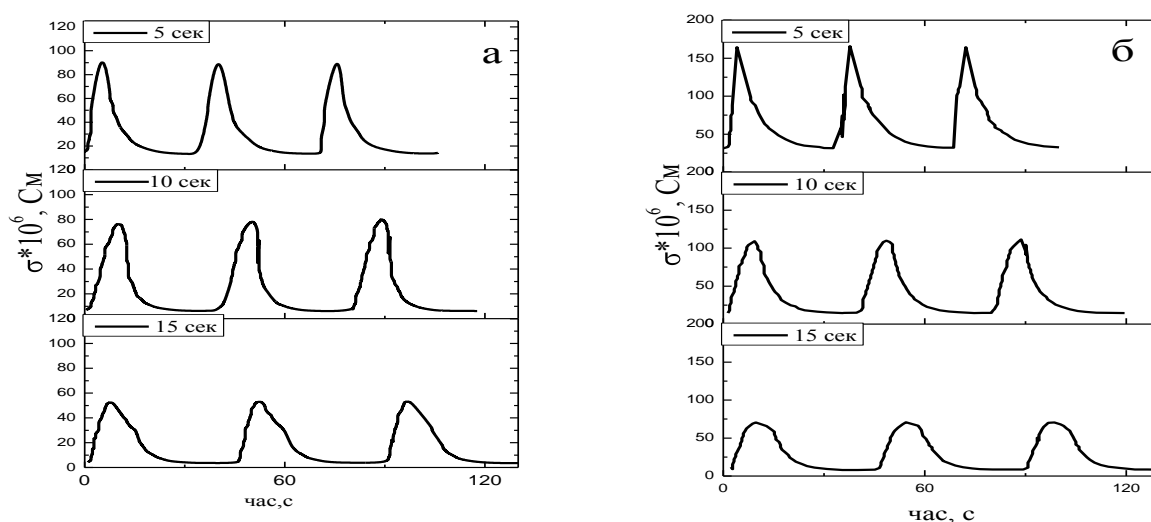


Рис.5.12. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітрі під дією температурних імпульсів потужністю 0,45 Вт (а) та 0,35 Вт (б) різної тривалості (5, 10, 15 с).

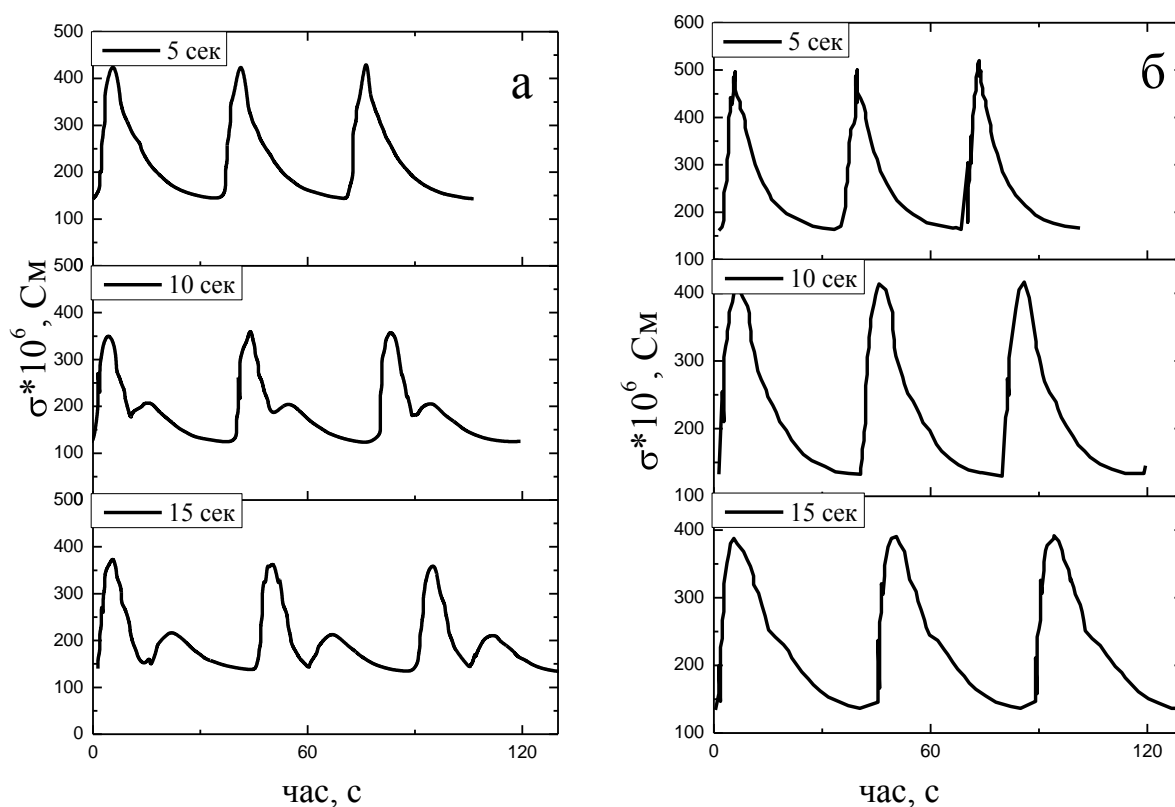


Рис.5.13. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в присутності 40 ppm H₂ при періодичній дії температурних імпульсів потужністю 0,45 Вт (а) та 0,35 Вт (б) різної тривалості (5, 10, 15 с).

Як видно з рис.5.12, 5.13, при зменшенні тривалості температурного імпульсу від 15 до 5 сек для потужностей 0,35 і 0,45 Вт провідність сенсора в атмосфері повітря зростає. В той же час, для сенсорів в атмосфері воднево-повітряної суміші (40 ppm H₂) при тривалості імпульсу 10-15 сек і величині потужності 0,45 Вт, окрім деякого зростання провідності, спостерігається зменшення величини другого максимуму. Причому при дії температурного імпульсу протягом 5 сек другий максимум провідності сенсора взагалі зникає, що свідчить про неможливість досягнення в цих умовах температури, необхідної для його появи (як і у випадку зменшення величини температурного імпульсу).

5.2. Дослідження функціонування сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітряно-водневій суміші в імпульсному температурному режимі живлення

Дослідження функціонування сенсора на основі Pd/SnO₂ в повітряно-водневих сумішах з різним вмістом водню (2 – 1089 ppm H₂) в імпульсному режимі його живлення (потужність імпульсу – 0,45 Вт, тривалість імпульсу – 15 сек) показало, що сенсор має стабільний відгук на H₂ для всіх досліджених концентрацій водню вже у другому циклі нагрівання, як це показано на рис.5.14 для повітряно-водневої суміші з 40 ppm H₂, при цьому цей відгук не залежить від моменту подачі аналізованого газу (на початку дії імпульсу, в середині його дії або в кінці дії імпульсу) (рис.5.14). Така незалежність є дуже важливою властивістю сенсора, яка дозволяє достовірно вимірювати концентрацію водню у повітрі в реальних умовах експлуатації, коли концентрація H₂ може з'явитись у повітрі в любий проміжок часу імпульсного режиму роботи сенсора.

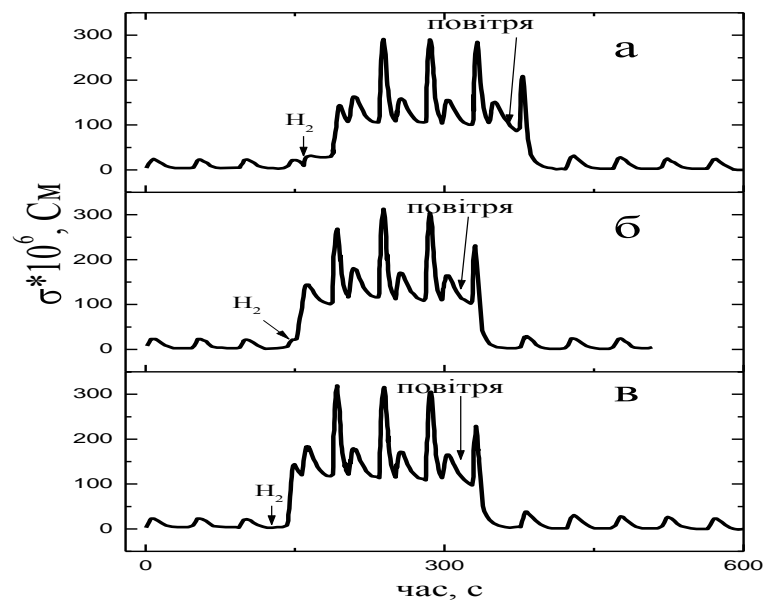


Рис.5.14. Вплив моменту часу надходження водню на сенсор при періодичній дії температурних імпульсів в атмосфері повітря на зміну провідності сенсора: а – в кінці дії імпульсу; б – в середині дії імпульсу; в – на початку дії імпульсу (потужність імпульсу - 0,45 Вт, тривалість імпульсу – 15 сек).

З рис.5.14 видно, що при переході від повітря до повітряно-водневої суміші, стаціонарний сигнал сенсора, як це встановлено для концентрації 40 ppm H_2 , при функціонуванні сенсора в імпульсному режимі живлення, досягається починаючи лише з другого циклу нагрівання. Таке явище можна пояснити тим, що різка зміна температури сенсора за рахунок температурного імпульсу потребує певного часу для встановлення температурної рівноваги на поверхні сенсора, яка, в свою чергу, буде впливати на встановлення рівноваги процесів за участю водню і кисню повітря, які перебігають на поверхні сенсора у присутності водню, як це зазначається вище (див.стор.135).

При переході від повітряно-водневої суміші до повітря, як це видно з рис.5.14, стаціонарний сигнал сенсора в атмосфері повітря також встановлюється лише після другого температурного імпульсу. Для визначення того, чи не визначається такий характер зміни провідності сенсора впливом залишкової концентрації водню в камері сенсора, був проведений спеціальний експеримент. Зокрема, час перебування сенсора при низькому енергоспоживанні (0,05 Вт) подовжили до 1 хв, через 20 сек на сенсор впродовж 30 сек подавали повітряно-водневу суміш з 1089 або 40 ppm водню (рис.5.15, а,б), а за 10 секунд до дії температурного імпульсу на сенсор знову подавали повітря. Як бачимо з рис.5.15 (а), продування камери сенсора на протязі 10 сек дозволяє повністю замінити газове середовище навколо сенсора – ніяких сторонніх піків при подальшій дії температурного імпульсу не спостерігається, як для малої концентрації H_2 (40 ppm), так і для достатньо великої (1089 ppm H_2). Саме тому, поява піку провідності, показаного на рис.5.15 (позначений зірочкою), означає вплив на провідність сенсора, не залишкової концентрації водню у камері сенсора, а, можливо, зміни співвідношення різних форм паладію в системі Pd/PdO на поверхні сенсора. На користь цього свідчить також встановлений експериментально факт, що кількість температурних імпульсів, які необхідні для повернення сенсора в початковий стан після дії повітряно-водневої суміші, залежить від

електричної потужності імпульсу і ця кількість температурних імпульсів є тим меншою, чим більшою є потужність імпульсу. Це узгоджується з припущенням, що час, необхідний для встановлення рівноваги процесів, які перебігають на поверхні сенсора в режимі його імпульсного нагрівання, має бути тим меншим, чим більшою буде температура сенсора.

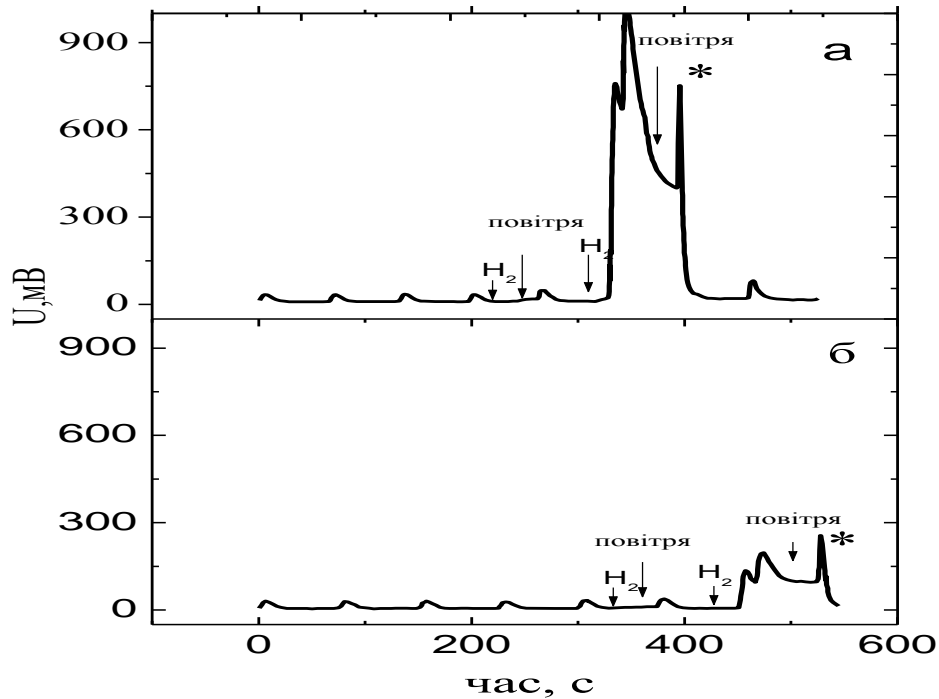


Рис.5.15. Залежність вихідного сигналу сенсора при поперемінній подачі водню та повітря за низької температури сенсора (в періоді між імпульсами): а – 1000 ppm H_2 б – 40 ppm H_2 .

Дослідження роботи сенсора при тривалості температурного імпульсу лише на протязі 5 сек показало, що при подачі 40 ppm водню і потужностях температурного імпульсу 0,35 та 0,45 Вт (рис.5.16 а, б) встановлення постійного значення провідності сенсора вимагає збільшення кількості температурних циклів нагрівання–охолодження і тому, як це видно з рис. 5.16 (а,б) спостерігається дрейф значень провідності сенсора в присутності водню та утруднене повернення її до початкових значень в присутності повітря. Вірогідно, короткий час дії температурного імпульсу (5 сек) має такий же вплив на встановлення рівноваги на поверхні сенсора, як і

зменшена потужність температурного імпульсу, яка, як показано вище, збільшує час встановлення рівноважного значення провідності сенсора.

Збільшення тривалості дії температурного імпульсу від 5 сек до 10 сек в незначній мірі зменшує кількість циклів нагрівання–охолодження для встановлення початкових значень сигналу сенсора на повітрі та стаціонарних значень величини провідності в 1089 ppm H₂.

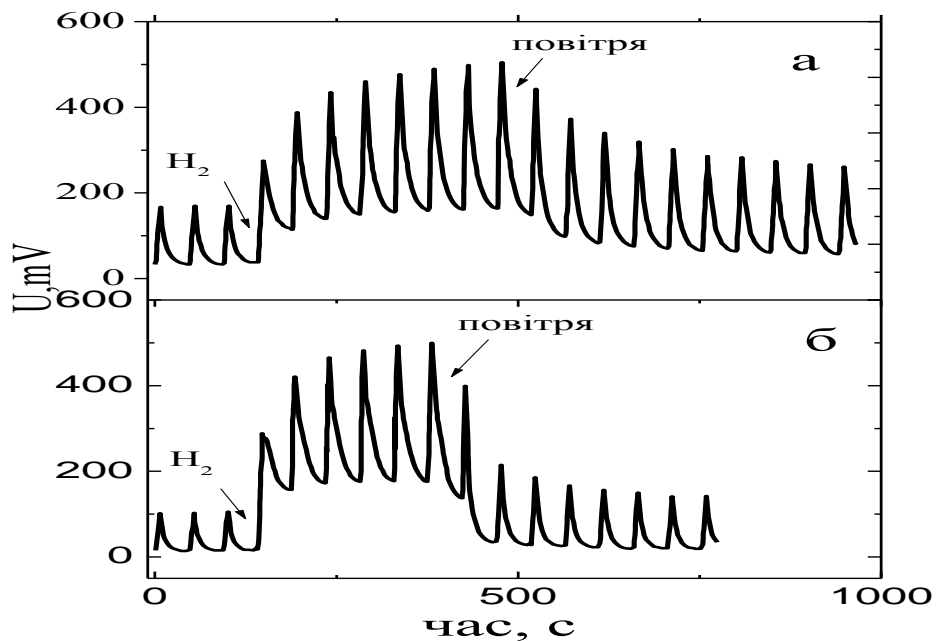


Рис. 5.16. Залежність вихідного сигналу сенсора в 40 ppm H₂ для температурного імпульсу тривалістю 5 сек при різних потужностях температурного імпульсу: а – 0,35 Вт ; б – 0,45 Вт.

Таким чином, вивчення впливу тривалості імпульсу показало, що оптимальний режим імпульсного нагрівання сенсорів забезпечується при потужності імпульсу 0,35 і 0,45 Вт та тривалості імпульса 15 сек.

Для практичного застосування сенсорів важливою є незалежність сигналу сенсорів для даної концентрації водню від попереднього стану сенсора. Тому було досліджено вплив великої концентрації водню (1089 ppm), яку вимірювали сенсором на зміну величини сигналу сенсора при наступних вимірах заданої концентрації водню (40 ppm) з відомою величиною сигналу сенсора (рис.5.17). Для цього на сенсор спочатку

подавали задану концентрацію водню (40 ppm), вимірювали величину сигналу сенсора, потім подавали велику концентрацію водню (1089 ppm) і знову подавали на сенсор задану концентрацію водню. Результати наведені на рис. 5.17.

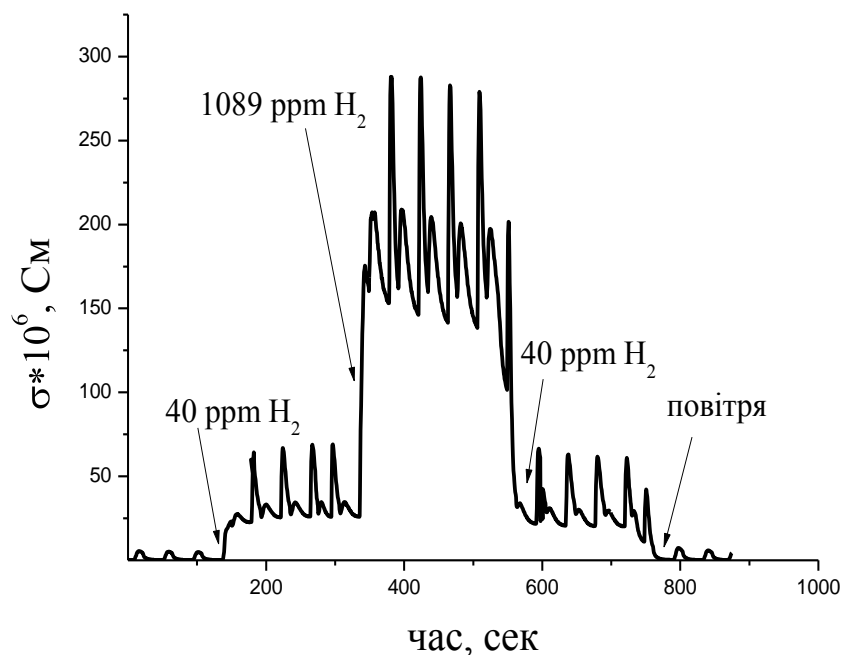


Рис.5.17. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ при послідовній подачі 40 - 1089 - 40 ppm водню в імпульсному режимі роботи сенсора.

Як видно з рис.5.17, величина провідності сенсора у присутності 40 ppm H₂ практично не змінилась після дії 1089 ppm H₂, що вказує на стабільність вимірювання певної концентрації водню незалежно від попередніх вимірювань сенсором великих концентрацій H₂.

Дослідження функціонування сенсора в режимі імпульсного нагрівання (потужність імпульса 0,45 Вт) при різних концентраціях водню показало, що сенсорний відгук спостерігається в широкому інтервалі концентрацій водню - від 2 до 1089 ppm і він зростає із зростанням концентрації H₂ (рис.5.18).

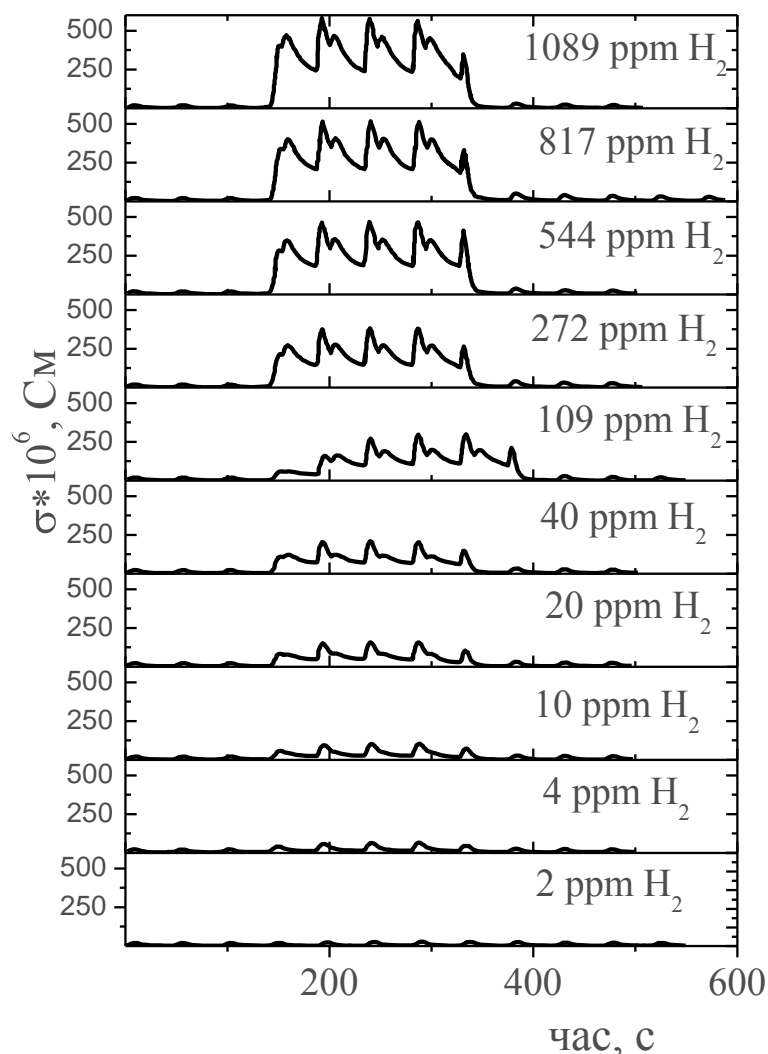


Рис.5.18. Зміна провідності сенсора при періодичній дії температурного імпульсу в повітряно-водневих сумішах з різною концентрацією водню (потужність температурного імпульсу 0,45 Вт, тривалість імпульсу 15 сек, тривалість охолодження 30 сек).

При цьому, як це видно з наведених даних, можна помітити зростання величини другого максимуму провідності по відношенню до 1-го при збільшенні концентрації водню, що може опосередковано вказувати на більш інтенсивне відновлення оксиду паладію до металічного паладію в цих умовах. При потужності температурного імпульсу 0,35 Вт (рис.5.19) другий максимум провідності є нерозділеним, меншим за інтенсивністю і фактично виглядає як плече першого максимуму провідності. Такий характер зміни

провідності є природним з точки зору припущення щодо зміни валентного стану нанесеного паладію в Pd/SnO_2 в режимі імпульсного нагрівання сенсорів.

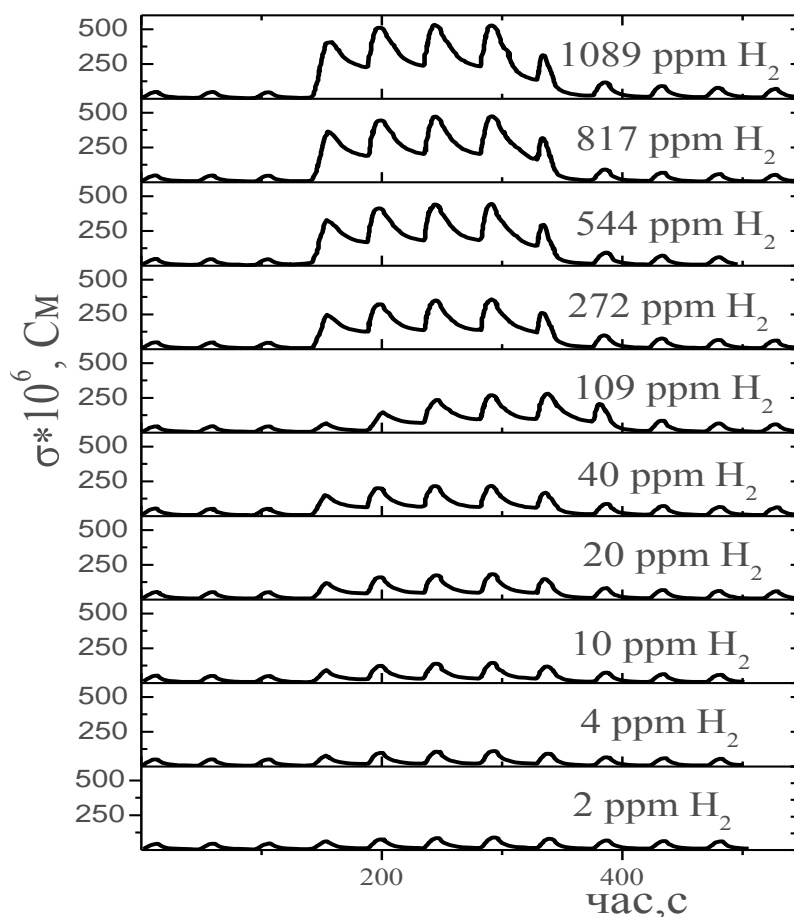


Рис.5.19. Зміна провідності сенсора при періодичній дії температурного імпульсу в повітряно-водневих сумішах з різною концентрацією водню (потужність температурного імпульсу 0,35 Вт, тривалість імпульсу 15 сек, тривалість охолодження 30 сек).

Для обраних умов режиму імпульсного нагрівання сенсора (потужність імпульсу – 0,45 Вт, тривалість дії імпульсу – 15 сек, тривалість охолодження – 30 сек, залишкова потужність – 0,05 Вт) досліджували відтворюваність зміни провідності сенсора при безперервній роботі сенсора впродовж 11 год в атмосфері повітря. При цьому на сенсор з періодичністю 1 раз на годину подавалась повітряно-воднева суміш з 40 ppm H_2 . Стабільність роботи

сенсора оцінювали зміною його провідності в присутності водню протягом 11 год порівняно з початковими значеннями провідності в таких же умовах при першому включенні сенсора. Мірою відтворюваності провідності сенсора приймали величину відхилення значення провідності сенсора, яке оцінювали за формулою:

$$s = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

де s - відхилення від початкового значення провідності; σ_i - значення провідності при i -тому вимірюванні; σ_0 - початкове значення провідності.

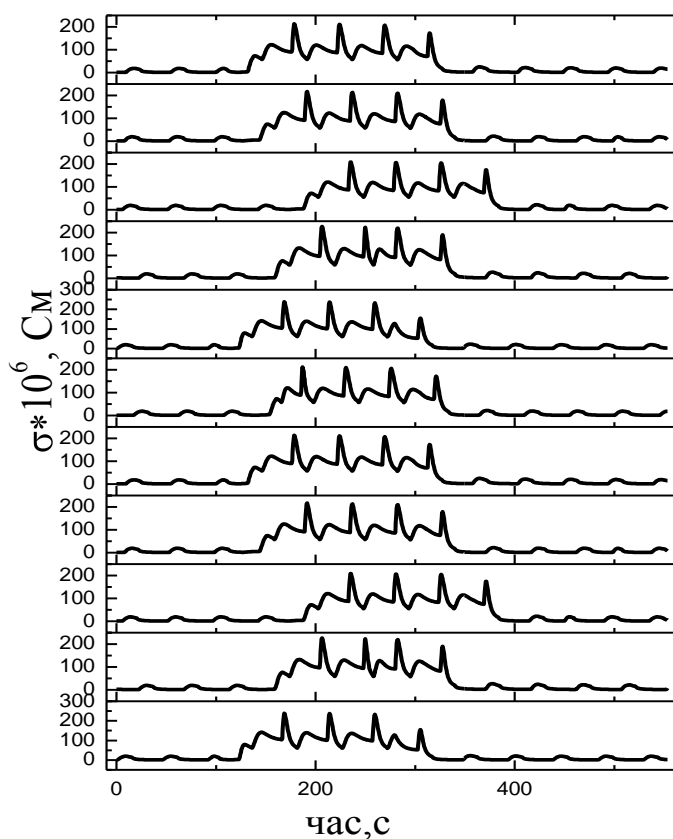


Рис.5.20. Зміна провідності сенсора в режимі його імпульсного живлення при дослідженні безперервної роботи сенсора протягом 11 год.

Як видно з рис. 5.20 та табл. 5.1, для паладійвмісного сенсора протягом 11 год його роботи сигнали сенсора на повітрі та в 40 ppm H₂ є стабільними;

максимальне відхилення значення провідності сенсора від початкового складає від -7,5 до +7,9%.

Таблиця 5.1

Відхилення від початкового значення провідності сенсора для 40 ppm H_2 в імпульсному режимі безперервної роботи протягом 11 год

Номер вимірювання	s, %
1	–
2	-3,8
3	-3,3
4	1,4
5	-0,9
6	-6,5
7	-1,4
8	-7,5
9	-4,7
10	6,5
11	7,9

Для порівняння роботи сенсора в стаціонарному режимі живлення його нагрівача та в імпульсному режимі живлення в якості величини чутливості сенсора використовували відношення значення електричного опору у газо-повітряній суміші з різними концентраціями водню (R_s) до величини електричного опору сенсора у газо-повітряній суміші з певною (109 ppm H_2) концентрацією водню (R_{109}); представлення чутливості як відношення R_s/R_{109} використовується зазвичай при паспортизації сенсорів для застосування їх на практиці в газоаналітичних приладах, тому що значення опору в газі з певною концентрацією (в нашому випадку R_{109}) є більш сталою величиною, ніж значення опору сенсора в повітрі (R_o), склад якого на практиці може змінюватись.

При такому підході порівняння чутливості сенсорів в імпульсному (потужність імпульсу 0,35, 0,45 Вт) та стаціонарному режимі нагрівання показало (потужність нагрівача сенсора 0,35, 0,45 Вт), що для однакових потужностей імпульсу та нагрівача сенсора, чутливості сенсора до водню в досліджених умовах є співставними (рис.5.21).

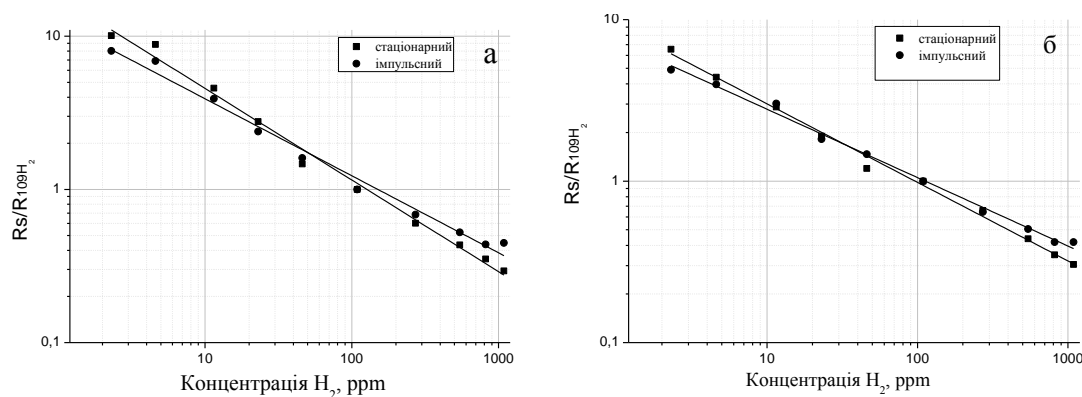


Рис.5.21. Залежність відношення R_s/R_{109H_2} від концентрації H_2 для стаціонарного та імпульсного режиму живлення сенсора при різних потужностях нагрівача: а – 0,45 Вт; б – 0,35 Вт.

Таким чином, при збереженні чутливості сенсорів в широкому діапазоні концентрацій водню (2 – 1089 ppm H_2) функціонування сенсорів на основі Pd/SnO₂ в режимі імпульсного нагрівання при обраних тривалості імпульсу 15 сек і часу охолодження 30 сек, дозволила зменшити енергоспоживання сенсора в 2,5 рази при потужності температурного імпульсу 0,45 Вт і в 2,3 рази при потужності 0,35 Вт.

5.3. Селективне визначення H_2 в присутності CO та CH₄ при функціонуванні сенсора в імпульсному температурному режимі

Відомо, що максимальна чутливість напівпровідникового сенсора до різних газів досягається, як правило, при різних температурах. Разом з тим, температурний інтервал чутливості цих газів зазвичай знаходиться у досить вузькому діапазоні температур за рахунок чого при вимірюванні одного з газів в присутності інших може спостерігатися їх вплив на чутливість щодо даного газу. Тому в стаціонарному режимі живлення нагрівача сенсора (при сталій його температурі) не можна забезпечити необхідну селективність

визначення водню в присутності інших газів-відновників (наприклад CO) [207]. В той же час режим імпульсного нагрівання забезпечує наявність різних температур сенсора, які в сукупності здатні забезпечити чутливість до різних газів, тому цікаво було дослідити в цих умовах можливість селективного визначення водню в присутності CO та метану. Це є важливим для визначення, наприклад, витоків синтез-газу, який отримують паровою конверсією метану чи його парціальним окисненням і співвідношення CO до H_2 варіюється при цьому від 1:1 до 1:3.

На рис. 5.22 наведені дані по зміні провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в сумішах повітря з 1000 ppm CO, 1000 ppm CH₄ та 40 ppm H₂ в режимі імпульсного нагрівання сенсора (потужність імпульсу 0,45 Вт).

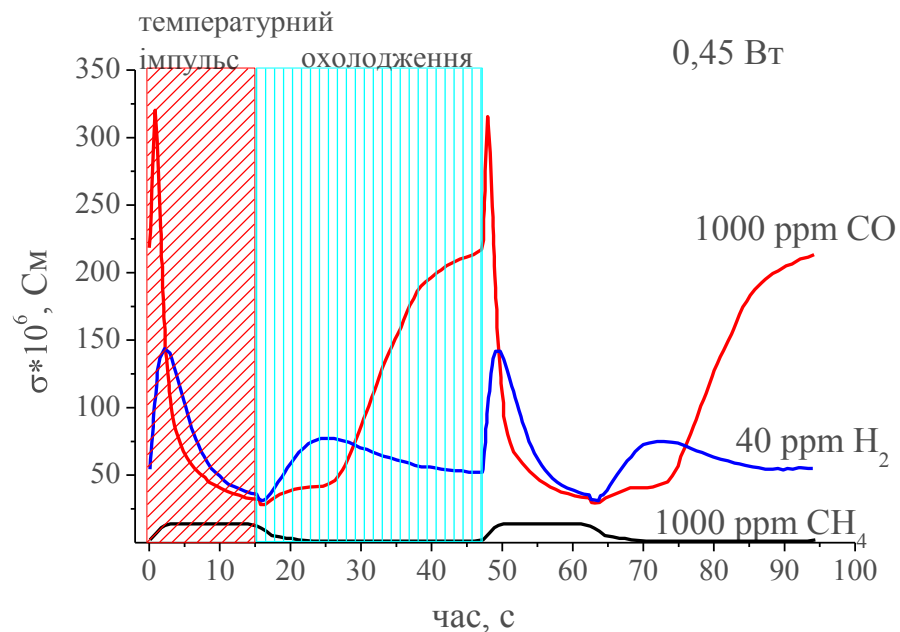


Рис.5.22. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ при імпульсному режимі живлення при подачі температурного імпульсу (0,45 Вт) в сумішах повітря з 1000 ppm CO, 1000 ppm CH₄ та 40 ppm H₂.

Як видно з рис.5.22, в присутності 1000 ppm метану для сенсора Pd/SnO₂ характерні значно нижчі значення провідності, ніж при роботі в 1000 ppm CO або 40 ppm H₂. При охолодженні провідність сенсора в метановій суміші плавно зменшується до значень співставних зі значеннями провідності сенсора в повітрі. З нашої точки зору, присутність метану (менше

1000 ppm) в суміші його з воднем не буде заважати вимірюванню водню, оскільки величина провідності сенсора для 40 ppm H_2 є набагато більшою, ніж у 1000 ppm метану.

Зміна провідності сенсора в присутності 1000 ppm CO (рис.5.22) порівняно зі зміною провідності сенсора в 40 ppm водню має певні відмінності, зокрема, в присутності H_2 провідність сенсора проходить через максимум, а в присутності CO спостерігається плавний ріст провідності сенсора до часу подачі наступного температурного імпульсу. Як видно з рис.5.22, для кожного з аналізованих газів характерним є наявність індивідуального профілю зміни провідності сенсора, за якими можна ідентифікувати аналізований газ. Для визначення концентрацій газів, що аналізуються в імпульсному режимі живлення сенсора можна використовувати як максимальні значення провідності сенсора в певних проміжках часу зміни провідності, так і оцінювати швидкість та характер зміни цієї провідності, знаходячи тангенс кута нахилу кривої провідності в різних проміжках часу.

Зокрема, для дослідження селективності сенсорів щодо водню в присутності CO були виготовлені газові суміші, які містили 20 ppm H_2 + 500 ppm CO, де кількість H_2 значно менша, ніж CO та 500 ppm CO + 500 ppm H_2 , що є аналогом складу синтез-газу, в якому водень та CO знаходяться в однакових кількостях. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ в режимі імпульсного нагрівання сенсора в газових сумішах 500 ppm CO + 500 ppm H_2 (а) та 20 ppm H_2 + 500 ppm CO (б) при 0,45 Вт наведено на рис.5.23. Як видно з рис.5.23 (а), для суміші 500 ppm CO + 500 ppm H_2 результуюча провідність в інтервалі часу 16-18 сек має хід, аналогічний до ходу кривої провідності у присутності 500 ppm H_2 , а в інтервалі часу 30 –35 сек хід кривої провідності є аналогічним для суміші повітря з 500 ppm CO (рис.5.23, а). При зменшенні в суміші концентрації водню до 20 ppm, аналогічність зміни провідності щодо водню та CO зберігається (рис.5.23, б). Тому було запропоновано метод ідентифікації газу-аналіту за характером зміни кривої провідності сенсора в

різних інтервалах часу, а саме за тангенсом кута нахилу кривої провідності в певний інтервал часу.

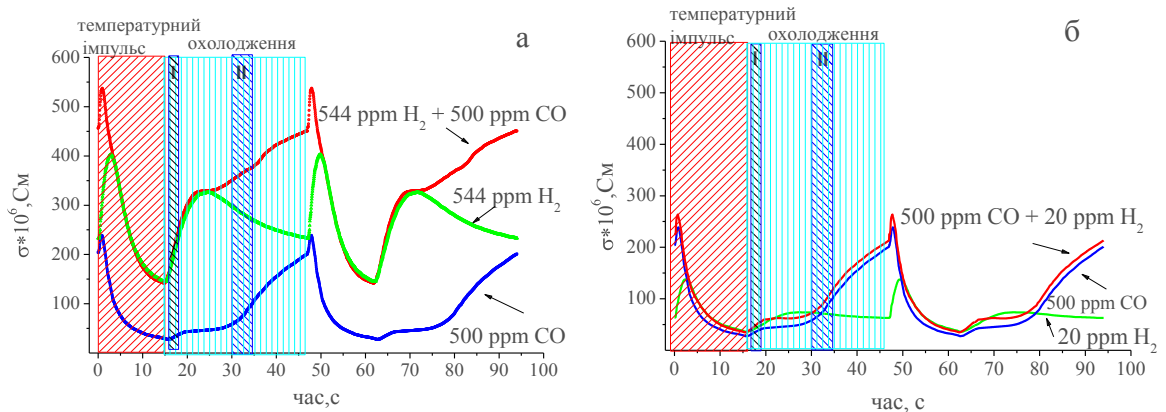


Рис.5.23. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ при імпульсному режимі живлення сенсора (потужність імпульсу 0,45 Вт) в повітряних сумішах 500 ppm CO + 500ppm H₂ (а) та 20 ppm H₂+500 ppm CO (б).

Як видно з рис. 5.23, при потужності імпульсу 0,45 Вт в інтервалі часу 16 – 18 сек, тангенс кута нахилу кривої зміни провідності для сумішей водню і СО визначається наявним у суміші воднем, а в інтервалі часу 30 – 35 сек, в присутності 20 ppm водню тангенс кута нахилу кривої провідності є таким же, як і в 500 ppm СО. При збільшенні концентрації водню (500 ppm), в інтервалі часу 30 – 35 сек, тангенс кута нахилу кривої провідності для суміші має вже проміжне значення між значенням тангенсу кутів нахилу провідності для 500 ppm H₂ та 500 ppm СО (табл.5.2). Таким чином сенсор є селективним до водню ($C_{\text{H}_2} \geq 20 \text{ ppm}$) в присутності СО в інтервалі часу зміни провідності 16 – 18 сек, і є селективним до СО (500 ppm СО) в присутності 20 ppm H₂ при зміні провідності інтервалі часу 30 – 35 сек.

Для визначення концентраційних діапазонів водню і СО, в яких зберігається селективність до цих газів, було вивчено роботу сенсора для сумішей СО - водень, що містили різну концентрацію водню (2 – 500 ppm H₂) при сталій концентрації СО (500 ppm) і потужностях температурного імпульсу 0,45 та 0,35 Вт (рис.5.24 та 5.25).

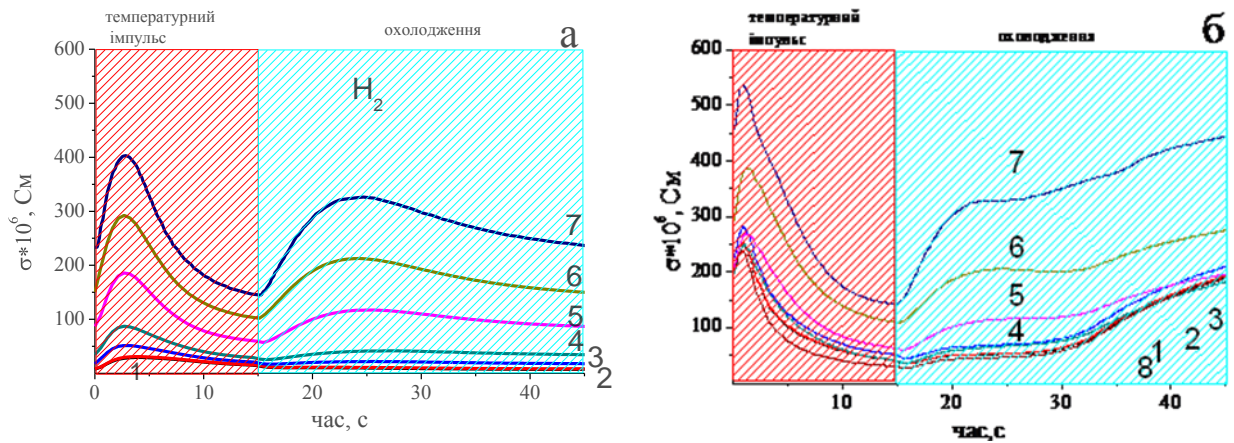


Рис.5.24. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ при імпульсному режимі його живлення (потужність імпульсу 0,45 Вт) в присутності різних концентрацій водню (а): 1 – 2 ppm; 2 – 4 ppm; 3 – 10 ppm; 4 – 20 ppm; 5 – 100 ppm; 6 – 250 ppm; 7 – 500 ppm та (б) – в суміші водню (1 – 7) з 500 ppm CO, 8 – 500 ppm CO (без водню).

Як видно з рис. 5.24, для більшості з досліджених сумішей водню з CO, що містять понад 20 ppm H₂ в інтервалі часу (16-18 сек) спостерігається така ж зміна провідності, як і у воднево-повітряних сумішах з відповідними концентраціями водню – тангенси кута нахилу кривих провідності практично не відрізняються (табл.5.2). А в інтервалі часу (30-35 сек) зміна провідності сумішей водню (менше 20 ppm) з 500 ppm CO аналогічна до зміни провідності в 500 ppm CO - тангенси кута нахилу кривих провідності близькі за величиною (табл.5.2).

Таблиця 5.2

Значення тангенсів кута нахилу кривих зміни провідності у повітряних сумішах H₂ та CO різного складу для сенсора з 0,016 мас. % Pd при температурному імпульсі 0,45 Вт

Склад газо-повітряної суміші	tg α	tg β
	16-18 сек	30-35 сек
2 ppm H ₂	-0,4	-0,2

Продовження таблиці 5.2

Склад газо-повітряної суміші	$\text{tg } \alpha$ 16-18 сек	$\text{tg } \beta$ 30-35 сек
2 ppm H ₂ +500 CO ppm	4,5	9,6
4 ppm H ₂	-0,4	-0,2
4 ppm H ₂ +500 CO ppm	4,5	9,6
10 ppm H ₂	0,7	-0,3
10 ppm H ₂ +500 CO ppm	5,7	9,6
20 ppm H ₂	6	-0,5
20 ppm H ₂ +500 CO ppm	6,3	7,9
109 ppm H ₂	10,6	-2,2
109 ppm H ₂ +500 CO ppm	11	5,6
272 ppm H ₂	20,9	-4,1
272 ppm H ₂ +500 CO	19,7	5
544 ppm H ₂	34,6	-5,8
544 ppm H ₂ +500 CO	33,8	5,6
500 CO	4,9	9,7

Результати наведені в табл. 5.2, показують, що в інтервалі часу 16-18 сек сенсор є селективним до водню в присутності 500 ppm CO, починаючи від концентрацій 20 ppm H₂, а в часовому інтервалі 30-35 сек сенсор є відносно селективним до CO, а присутності водню з концентраціями меншими за 20 ppm і є абсолютно селективним до CO при концентраціях водню менших ніж 11,5 ppm ($\text{tg } \alpha = 9,6$).

При зменшенні потужності температурного імпульсу до 0,35 Вт, зміна провідності сенсора відбувається так, як показано на рис.5.25.

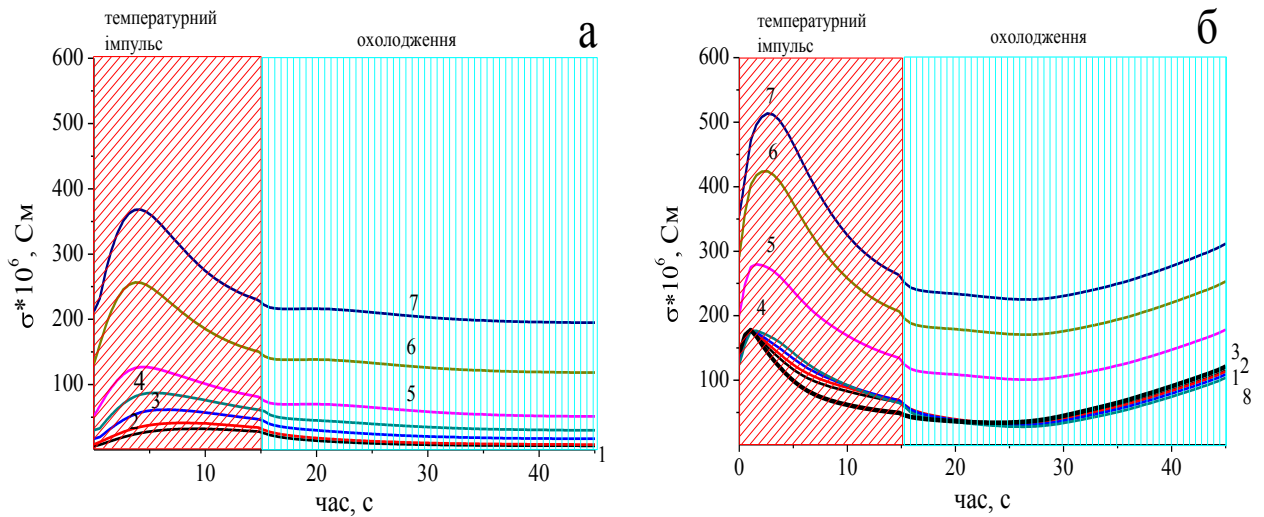


Рис.5.25. Зміна провідності сенсора на основі Pd/SnO₂ при імпульсному режимі його живлення (потужність імпульсу 0,35 Вт) в присутності різних концентрацій водню (а): 1 – 2 ppm; 2 – 4 ppm; 3 – 10 ppm; 4 – 20 ppm; 5 – 100 ppm; 6 – 250 ppm; 7- 500 ppm та (б) – в суміші водню (1 – 7) з 500 ppm CO, 8 – 500 ppm CO (без водню).

Як видно з табл. 5.3, при потужності температурного імпульсу 0,35 Вт в інтервалі часу 16 – 18 сек сенсор не є селективним до водню, як це було для потужності імпульса 0,45 Вт. Проте в інтервалі часу 30 – 35 сек сенсор є практично селективним до CO навіть тоді, коли концентрація водню в суміші з CO сягає 544 ppm.

Як видно з даних табл.5.3., зменшення потужності температурного імпульсу до 0,35 Вт призвело до втрати селективності до водню в дослідженому діапазоні його концентрацій, але забезпечило селективність вимірювання CO в присутності навіть 544 ppm водню. Природно, що цьому сприяла відсутність другого максимуму на кривій зміні провідності сенсора, який зникає із зменшенням потужності температурного імпульсу (рис. 5.24 (а), рис.5.25 (а)).

Таким чином, якщо сенсор має “слідкувати” за присутністю CO у повітряній суміші його з воднем, слід використовувати імпульсний режим

нагрівання сенсора з потужністю імпульсу 0,35 Вт. І, навпаки, для “слідкування” за воднем, потужність імпульса має складати 0,45 Вт.

Таблиця 5.3

Значення тангенсів кута нахилу кривих зміни провідності у повітряних сумішах H_2 та CO різного складу для сенсора з 0,016 мас. % Pd при температурному імпульсі 0,35 Вт

Склад суміші	tg α 16-18 сек	tg β 30-35 сек
2 ppm H_2	-2.5	-0.2
2 ppm H_2 +500 CO	-4.5	3.8
4 ppm H_2	-2.7	-0.3
4 ppm H_2 +500 CO	-4.6	3.7
10 ppm H_2	-2.5	-0.4
10 ppm H_2 +500 CO	-4.6	3.6
20 ppm H_2	-2.5	-0.6
20 ppm H_2 +500 ppm CO	-4.4	3.4
109 ppm H_2	-0.6	-0.8
109 ppm H_2 +500 ppm CO	-2.6	3.4
272 ppm H_2	-0.6	-0.9
272 ppm H_2 +500 ppm CO	-2.8	3.6
544 ppm H_2	-0.6	-0.9
544 ppm H_2 +500 ppm CO	-2.9	3.8
500 ppm CO	-1.9	4

Слід зазначити, що одночасне використання двох сенсорів на основі Pd/SnO₂, один з яких має потужність 0,35 Вт, а другий – 0,45 Вт, дозволить

визначити селективно наявність водню та CO, в крайньому разі, у тих концентраційних діапазонах цих газів, що досліджувались в роботі.

Порівняння селективності сенсорів на основі Pd/SnO₂ в стаціонарному та імпульсному режимі їх роботи показало, що сенсори проявляють співставну селективність до водню в цих режимах, але на відміну від стаціонарного режиму, при функціонуванні сенсора при імпульсному нагріванні (0,35 Вт) CO можна вимірювати селективно.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено чотирьохстадійний температурний режим формування нано-розмірного SnO_2 (8 нм) з оптимальними сенсорними характеристиками та запропоновано температурні умови створення сенсорів на основі наноматеріалів SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{Pd/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ та Pd/SnO_2 .

2. Виявлено, що наноматеріали Pd/SnO_2 порівняно з SnO_2 мають значно вищу активність в реакції окиснення H_2 . Встановлено, що кінетичні залежності швидкості реакції окиснення H_2 на Pd/SnO_2 від концентрації реагентів описуються механізмом Ілі-Ріділа, за яким водень з газової фази реагує з хемосорбованим на Pd/SnO_2 киснем і цей процес впливає на чутливість сенсорів.

3. Встановлено, що залежності чутливості до 40 ppm H_2 від вмісту паладію для сенсорів на основі Pd/SnO_2 , які створені за різними температурними режимами, мають екстремальний характер, що обумовлюється зміною кількості хемосорбованого кисню та швидкістю каталітичного окиснення H_2 на поверхні газочутливого шару сенсора. Максимальні чутливості до H_2 мають сенсори 0,016%Pd/SnO₂ і 0,09%Pd/SnO₂, що створені на основі SnO_2 з середніми розмірами частинок 14 та 10 нм, відповідно.

4. Показано, що сенсори створені на основі наноматеріалів Pd/SnO_2 є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях нагрівача, здатні визначати мікроконцентрації H_2 в широкому діапазоні (від 2 до 1089 ppm), є стабільними та швидкодіючими ($\tau_{0,9}$ – 3 сек, $\tau_{\text{рел}}$ – 7 сек).

5. Розроблено методику функціонування сенсорів на основі наноматеріалів Pd/SnO_2 в імпульсному режимі їх живлення та встановлено оптимальні параметри роботи сенсорів в цих умовах. Показано, що порівняно із стаціонарним режимом роботи сенсорів при потужності імпульса 0,45 Вт, їх енергоспоживання зменшується в 2,5 рази при збереженні високої чутливості сенсорів до водню.

6. Методом РФЕС виявлено, що у поверхневому шарі синтезованих сенсорних наноматеріалів Pd/SnO₂-Sb₂O₅ та Pd/SnO₂ паладій перебуває у валентних станах Pd⁰ та Pd²⁺, а кисень – у вигляді хемосорбованого кисню O_{хем.} та кисню, що входить до кристалічної ґратки діоксиду олова (O_{оксид.}). Складний характер зміни провідності сенсорів при заміні атмосфери повітря на газо-повітряну суміш обумовлений існуванням в цих умовах різних валентних станів паладію (Pd⁰ та Pd²⁺) та впливом температури сенсора, що змінюється при функціонуванні його в імпульсному режимі живлення.

7. Показано, що при імпульсному режимі живлення сенсорів на основі Pd/SnO₂ у присутності H₂, CO або CH₄ для них характерні різні індивідуальні профілі зміни провідності на основі яких запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій водню (> 20 ppm H₂) в присутності надлишку CO та селективного визначення концентрації CO у присутності водню (< 500 ppm H₂).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wang L. ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection / L. Wang, Y. Kang, X. Liu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Т. 162. – №. 1. – С. 237–243.
2. Chung M. G. Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene / M. G. Chung, D. H. Kim, H. M. Lee [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Т. 166. – С. 172-176.
3. Lin S. A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays / S. Lin, Li D., J. Wu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Т. 156. – №. 2. – С. 505–509.
4. Suriano D. A portable gas sensor system for air quality monitoring / D. Suriano, G. Cassano, M. Penza // *Sensors and Microsystems*. – Springer International Publishing. – 2014. – С. 155–158.
5. Nguyen L. Q. Enhancement of NH₃ gas sensitivity at room temperature by carbon nanotube-based sensor coated with Co nanoparticles / L. Q. Nguyen, P. Q. Phan, H. N. Duong [et al.] // *Sensors*. – 2013. – Т. 13. – №. 2. – С. 1754–1762.
6. Wang X. C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers / X. Wang, M. Zhao, F. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2013. – Т. 39. – №. 3. – С. 2883–2887.
7. Sharma A. SnO₂ thin film sensor with enhanced response for NO₂ gas at lower temperatures / A. Sharma, M. Tomar, V Gupta // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Т. 156. – №. 2. – С. 743–752.
8. Mastelaro V. R. Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films / V. R. Mastelaro, S. C. Zilio, L. F. da Silva [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Т. 181. – С. 919–924.
9. Kudo H. Fiber-optic biochemical gas sensor (bio-sniffer) for sub-ppb monitoring of formaldehyde vapor / H. Kudo, X. Wang, Y. Suzuki [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Т. 161. – №. 1. – С. 486–492.

10. Gutmacher D. Gas sensor technologies for fire detection / D. Gutmacher, U. Hoefler, J. Wöllenstein // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Т. 175. – С. 40–45.
11. Mazloomi K. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges / K. Mazloomi, C. Gomes // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Т. 16. – №. 5. – С. 3024–3033.
12. Teichmann D. A future energy supply based on liquid organic hydrogen carriers (LOHC) / D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – Т. 4. – №. 8. – С. 2767–2773.
13. Chiu W. C. Hydrogen production from an ethanol reformer with energy saving approaches over various catalysts / W. C. Chiu, R. F. Horng, H. M. Chou // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Т. 38. – №. 6. – С. 2760–2769.
14. Lee D. H. Toward a clean energy economy: With discussion on role of hydrogen sectors / D. H. Lee, C. P. Hung // *international journal of hydrogen energy*. – 2012. – Т. 37. – №. 20. – С. 15753–15765.
15. Hu Y. P. Hydrogen generation from hydro-ethanol reforming by DBD-plasma / Y. Hu, G. Li, Y. Yang [et al.] // *international journal of hydrogen energy*. – 2012. – Т. 37. – №. 1. – С. 1044–1047.
16. Hübert T. Hydrogen sensors—a review / T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Т. 157. – №. 2. – С. 329–352.
17. Датчики: Справочное пособие / В.М. Шарапов, Е.С. Полищук, Н.Д. Кошевой, Г.Г. Ишанин, И.Г. Минаев, А.С. Совлуков. – Москва: Техносфера, 2012. – 624 с.
18. Liu Y. A highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition / Y. Liu, E. Koen, M. Liu // *Chemistry of materials*. – 2005. – Т. 17. – №. 15. – С. 3997–4000.
19. Богуславский М. Г., Цейтлин Я.М. Приборы и методы точных измерений длины и углов. М.:Изд-во стандартов, 1976. 247 с.

20. Han C. H. Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor / C. H. Han, D. W. Hong, I. J. Kim [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – T. 128. – №. 1. – C. 320–325.
21. Simon I. Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications / I. Simon, M. Arndt // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2002. – T. 97. – C. 104–108.
22. Korotcenkov G. Review of electrochemical hydrogen sensors / G. Korotcenkov, S. D. Han, J. R. Stetter // *Chemical reviews*. – 2009. – T. 109. – №. 3. – C. 1402–1433.
23. Chou Y. I. Study on Pd functionalization of microcantilever for hydrogen detection promotion / Y. I. Chou, H. C. Chiang, C. C. Wang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – T. 129. – №. 1. – C. 72–78..
24. Perrotton C. A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance / C. Perrotton, R. J. Westerwaal, N. Javahiraly [et al.] // *Optics express*. – 2013. – T. 21. – №. 1. – C. 382–390.
25. Phan D. T. Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst / D. T. Phan, G. S. Chung // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – T. 161. – №. 1. – C. 341–348.
26. Garraud A. Thermal stability of Pt/Cr and Pt/Cr₂O₃ thin-film layers on a SiN_x/Si substrate for thermal sensor applications / A. Garraud, P. Combette, A. Giani // *Thin Solid Films*. – 2013. – T. 540. – C. 256–260.
27. Lu C. High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO₂ film on anodic aluminum oxide / C. Lu, Z. Chen // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – T. 140. – №. 1. – C. 109–115.
28. Rajoua K. Electronic and mechanical antagonist effects in resistive hydrogen sensors based on Pd@Au core-shell nanoparticle assemblies prepared by Langmuir–Blodgett / K. Rajoua, L. Baklouti, F. Favier // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119. – №. 18. – C. 10130–10139.

29. Hazra A. Studies on a resistive gas sensor based on sol–gel grown nanocrystalline p-TiO₂ thin film for fast hydrogen detection / A. Hazra, S. Das, J. Kanungo [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – T. 183. – C. 87–95.
30. De Luca L. Hydrogen sensing characteristics of Pt/TiO₂/MWCNTs composites / L. De Luca, A. Donato, S. Santangelo [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – T. 37. – №. 2. – C. 1842–1851.
31. Safavi A. Fabrication of a room temperature hydrogen sensor based on thin film of single-walled carbon nanotubes doped with palladium nanoparticles / A. Safavi, N. Maleki, M. M. Doroodmand // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2013. – T. 8. – №. 5. – C. 717–730.
32. Lange U. Hydrogen sensor based on a graphene–palladium nanocomposite / U. Lange, T. Hirsch, V. M. Mirsky [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2011. – T. 56. – №. 10. – C. 3707–3712.
33. Chung M. G. Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration / M. G. Chung, D. H. Kim, D. K. Seo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – T. 169. – C. 387–392.
34. Anand K. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite / K. Anand, O. Singh, M. P. Singh [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – T. 195. – C. 409–415.
35. Al-Mashat L. Electropolymerized polypyrrole nanowires for hydrogen gas sensing / L. Al-Mashat, C. Debiemme-Chouvy, S. Borensztajn [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116. – №. 24. – C. 13388–13394.
36. Li W. Polyaniline–chitosan nanocomposite: high performance hydrogen sensor from new principle / W. Li, D. Jang, S. An [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – T. 160. – №. 1. – C. 1020–1025.
37. Eranna G. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review / G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala [et al.] // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2004. – T. 29. – №. 3–4. – C. 111–188.

38. Kiasari N. M. Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire / N. M. Kiasari, S. Soltanian, B. Gholamkhash [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2012. – T. 182. – C. 101–105.
39. Righettoni M. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemoresistive gas sensors / M. Righettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis // *Materials Today*. – 2015. – T. 18. – №. 3. – C. 163–171.
40. Petrila I. Humidity sensor applicative material based on copper-zinc-tungsten spinel ferrite / I. Petrila, F. Tudorache // *Materials Letters*. – 2013. – T. 108. – C. 129–133.
41. Tripathi A. Resistive type moisture sensor based on WO_3 nanomaterial / A. Tripathi, V. Tripathi, N. Pandey [et al.] // *Sensors & Transducers*. – 2012. – T. 143. – №. 8. – C. 152.
42. Izu N. Application of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ for resistive-type SO_2 sensors / N. Izu, G. Hagen, D. Schönauer [et al.] // *Sensors*. – 2011. – T. 11. – №. 3. – C. 2982–2991.
43. Tricoli A. Semiconductor gas sensors: dry synthesis and application / A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49. – №. 42. – C. 7632–7659.
44. Nag P. Hydrogen sensing properties of antimony doped tin dioxide based taguchi type gas sensor: Effect of palladium / P. Nag, P. S. Devi // *Physics and Technology of Sensors (ISPTS), 2015 2nd International Symposium on*. – IEEE, 2015. – C. 224–229.
45. Malyshev V. V. SnO_2 -based thick-film-resistive sensor for H_2S detection in the concentration range of 1–10 mg m^{-3} / V. V. Malyshev, A. V. Pislyakov // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – T. 47. – №. 1. – C. 181–188.
46. Russo P. Room-temperature hydrogen sensing with heteronanostructures based on reduced graphene oxide and tin oxide / P. Russo, N. Donato, S. Leonardi [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – №. 44. – C. 11053–11057.

47. Bamsaoud S. F. Nano particulate SnO₂ based resistive films as a hydrogen and acetone vapour sensor / S. F. Bamsaoud, S. B. Rane, R. N. Karekar et al // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – T. 153. – №. 2. – C. 382–391.
48. Guo J. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles / J. Guo, J. Zhang, M. Zhu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – T. 199. – C. 339–345.
49. Biasotto G. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method / G. Biasotto, M. Ranieri, C. Foschini [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – T. 40. – №. 9. – C. 14991–14996.
50. Shan H. Excellent ethanol sensor based on multiwalled carbon nanotube-doped ZnO / H. Shan, C. Liu, L. Liu [et al.] // *Chinese Science Bulletin*. – 2014. – T. 59. – №. 4. – C. 374–378.
51. Nisar J. TiO₂-based gas sensor: a possible application to SO₂ / J. Nisar, Z. Topalian, A. De Sarkar [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2013. – T. 5. – №. 17. – C. 8516–8522.
52. Huang L. Hydrothermal synthesis of different TiO₂ nanostructures: structure, growth and gas sensor properties / L. Huang, T. Liu, H. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2012. – T. 23. – №. 11. – C. 2024–2029.
53. Pustelny T. Gas sensors based on nanostructures of semiconductors ZnO and TiO₂ / T. Pustelny, M. Procek, E. Maciak [et al.] // *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. – 2012. – T. 60. – №. 4. – C. 853–859.
54. Hazra A. Studies on a resistive gas sensor based on sol–gel grown nanocrystalline p-TiO₂ thin film for fast hydrogen detection / A. Hazra, S. Das, J. Kanungo [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – T. 183. – C. 87–95.
55. Vallejos S. Au nanoparticle-functionalised WO₃ nanoneedles and their application in high sensitivity gas sensor devices / S. Vallejos, T. Stoycheva, P. Umek [et al.] // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47. – №. 1. – C. 565–567.

56. Peng S. Nano-WO₃ film modified macro-porous silicon (MPS) gas sensor / S. Peng, H. Ming, L. Mingda [et al.] // *Journal of Semiconductors*. – 2012. – T. 33. – №. 5. – C. 054012-1–054012-5.
57. Susanti D. WO₃ nanomaterials synthesized via a sol-gel method and calcination for use as a CO gas sensor / D. Susanti, A. Diputra, L. Tananta [et al.] // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2014. – T. 8. – №. 2. – C. 179–187.
58. Zhan Z. Highly sensitive and thermal stable CO gas sensor based on SnO₂ modified by SiO₂ / Z. Zhan, J. Chen, S. Guan [et al.] // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2013. – T. 13. – №. 2. – C. 1507–1510.
59. Ponomareva A. Mesoporous sol-gel deposited SiO₂-SnO₂ nanocomposite thin films / A. Ponomareva, V. Moshnikov, G. Suchanek // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2012. – T. 30. – №. 1. – C. 012003.
60. Du H. Formaldehyde gas sensor based on SnO₂/In₂O₃ hetero-nanofibers by a modified double jets electrospinning process / H. Du, J. Wang, M. Su [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – T. 166. – C. 746–752.
61. Du H. Investigation of gas sensing materials SnO₂/In₂O₃ composite nanofibers treated by oxygen plasma / H. Du, J. Wang, P. Yao [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2013. – T. 543. – C. 180–183.
62. Yatsimirskii V. K. Semiconductor sensors based on SnO₂ with Pt additives and their catalytic activity in oxidation of methane / V. K. Yatsimirskii, N. P. Maksimovich, A. G. Telegeeva [et al.] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2005. – T. 41. – №. 3. – C. 187–191.
63. Oleksenko L. P. Nanosized sensor materials based on CeO₂/SnO₂-Sb₂O₅ / L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, I. P. Matushko [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – T. 89. – №. 3. – C. 472–476.
64. Yamamoto T. Humidity sensor using TiO₂/SnO₂ ceramics / T. Yamamoto, K. Murakami // *Chemical Sensor Technology*. – 2013. – T. 2. – C. 133–149.

65. Vaezi M. R. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ core shell nanocomposite by chemical route and its gas sensing properties / M. R. Vaezi, S. K. Shendy, T. Ebadzadeh // *Indian Journal of Physics*. – 2012. – Т. 86. – №. 1. – С. 9–13.

66. Зайнуллина В. М. Квантовохимическое моделирование электронной структуры и ионной проводимости гексаферрита свинца со структурой магнетоплюмбита / В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков, В. М. Жуковский // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – №. 7. – С. 1200–1205.

67. Chiodini N. SnO_2 nanocrystals in SiO_2 : a wide-band-gap quantum-dot system / N. Chiodini, A. Paleari, D. DiMartino [et al.] // *Applied physics letters*. – 2002. – Т. 81. – №. 9. – С. 1702–1704.

68. Zhu H. A simple hydrothermal route for synthesizing SnO_2 quantum dots / H. Zhu, D. Yang, G. Yu [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Т. 17. – №. 9. – С. 2386–2389.

69. Xu X. SnO_2 quantum dots and quantum wires: controllable synthesis, self-assembled 2D architectures, and gas-sensing properties / Xu X., Zhuang J., Wang X. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Т. 130. – №. 37. – С. 12527–12535.

70. Floriano E. A. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO_2 thin films / E. A. Floriano, L. V. Scalvi, J. R. Sambrano [et al.] // *Materials Research*. – 2010. – Т. 13. – №. 4. – С. 437–443.

71. Mizusaki J. High temperature gravimetric study on nonstoichiometry and oxygen adsorption of SnO_2 / J. Mizusaki, H. Koinuma, J.I. Shimoyama [et al.] // *J. Solid State Chem.*, 1990, v.8, p.443–450.

72. Cox D.F. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO_2 (110)- lxl surface / D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik // *Phys. Rev. B*, 1988, v. 38, p. 2072–2083.

73. Lenaerts S. FT-IR characterization of tin dioxide gas sensor materials under working conditions / S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1995. – Т. 51. – №. 5. – С. 883–894.

74. Joly J. P. Désorption à température programmée de l'oxygène labile de SnO₂ / J. P. Joly, L. Gonzalez-Cruz, Y. Arnaud // Bulletin de la Société chimique de France. – 1986. – №. 1. – C. 11–17.

75. Gillot B. Surface properties of tin (IV) oxide depending upon the mode of preparation / B. Gillot, C. Fey, D. Delafosse // Journal of Chemical Physics. – 1976. – T. 73. – C. 19.

76. Yamazoe N. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ / N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa [et al.] // Surface Science. – 1979. – T. 86. – C. 335–344.

77. Volodin A. M. E. Surface bonds on zinc oxide and their role in photoadsorption and oxidative photolysis / A. M. Volodin, A. E. Cherkasin // React. Kinet. Catal. Lett. – 1981. – T. 17. – C. 329.

78. Chang S. C. Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements / S. C. Chang // J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – T. 17. – №. 1. – C. 366–369.

79. Barsan N. Conduction model of metal oxide gas sensors / N. Barsan, U. Weimar // Journal of Electroceramics. – 2001. – T. 7. – №. 3. – C. 143–167.

80. Buvailo A. I. Effect of SnO₂ particle size on the hydrogen sensitivity of adsorption–semiconductor sensors with Co_xO_y/SnO₂ active coating / A. I. Buvailo, L. P. Oleksenko, N. P. Maksimovich [et al.] // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2010. – T. 46. – №. 3. – C. 153–157.

81. Mohamed H. Post thermal annealing effect on the optical properties of SnO₂ films prepared by electron beam evaporation technique / H. Mohamed, N. Hadia // International Review of Physics (IREPHY). – 2014. – T. 8. – №. 2. – C. 58–64.

82. Garje A. D. CO and LPG sensing properties of Cu-doped SnO₂ pellets using pulsed laser ablation with the effect of ablation time and sintering temperature / A. D. Garje, A. Inamdar, R. C. Aiyer // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – T. 8. – №. 3. – C. 691–699.

83. Хрипунов Г. С. Влияние технологических параметров на воспроизводимость электрических свойств пленок SnO₂, полученных

методом магнетронного распыления / Г. С. Хрипунов, А. В. Пирогов, В. А. Новиков [и др.] // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2014. – №. 11, № 3. – С. 42–48.

84. White M. Electron transport properties of antimony doped SnO₂ single crystalline thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / M. White, O. Bierwagen, M. Tsai [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – №. 9. – С. 93704-1–93704-6 .

85. Zhu J. Sonochemical synthesis of SnO₂ nanoparticles and their preliminary study as Li insertion electrodes / Zhu J., Lu Z., Aruna S. [et al.] // Chemistry of Materials. – 2000. – Т. 12. – №. 9. – С. 2557–2566.

86. Rashad M. Distinction between SnO₂ nanoparticles synthesized using co-precipitation and solvothermal methods for the photovoltaic efficiency of dye-sensitized solar cells / M. Rashad, I. Ibrahim, I. Osama [et al.] // Bulletin of Materials Science. – 2014. – Т. 37. – №. 4. – С. 903–909.

87. Su X. Preparation, microstructure and electromagnetic property of SnO₂ powder by co-precipitation method at different calcined temperature / Su X., Luo F., Zhao K. [et al.] // Materials Technology: Advanced Performance Materials. – 2015. – Т. 30. – №. 4. – С. 218–222.

88. Tazikeh S. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method / S. Tazikeh, A. Akbari, A. Talebi [et al.] // Materials Science-Poland. – 2014. – Т. 32. – №. 1. – С. 98–101.

89. Zhu L. F. Gas Sensing Performances of Sb-Doped SnO₂ Nanograins Fabricated by Co-Precipitation in Alcoholic or Aqueous Solvent / L. Zhu, J. Huang, C. Zhang [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Т. 692. – С. 460–464.

90. Lee S. C. Improvement of recovery of SnO₂-based thick film gas sensors for dimethyl methylphosphonate (DMMP) detection / S. Lee, H. Choi, W. Lee [et al.] // Sensor Letters. – 2011. – Т. 9. – №. 1. – С. 101–105.

91. Zhang J. Reactive-template fabrication of porous SnO₂ nanotubes and their remarkable gas-sensing performance / J. Zhang, J. Guo, H. Xu [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2013. – T. 5. – №. 16. – C. 7893–7898.
92. Liu H. Aerosol-Assisted CVD of SnO₂ Thin Films for the Room-Temperature Detection of Hydrogen Sulfide / H. Liu, M. Li, J. Wan [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2013. – T. 543. – C. 422–425.
93. Md Sin N. Humidity sensor based on SnO₂ nanoparticle thin film synthesized by thermal chemical vapor deposition (CVD) / Md Sin N., Shafura A., Mamat M. [et al.] // *Micro and Nanoelectronics (RSM), 2013 IEEE Regional Symposium on*. – IEEE, 2013. – C. 281–284.
94. Stoycheva T. Aerosol-Assisted CVD of SnO₂ Thin Films for Gas-Sensor Applications / T. Stoycheva, S. Vallejos, R. Pavelko [et al.] // *Chemical Vapor Deposition*. – 2011. – T. 17. – №. 7-9. – C. 247–252.
95. Shafura A. Humidity Sensor Using CVD Deposited SnO₂ Thin Film / A. Shafura, N. Md Sin, M. Mamat [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – T. 667. – C. 415–420.
96. Briand D. Pd-doped SnO₂ thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing / D. Briand, M. Labeau, J. Currie [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – T. 48. – №. 1. – C. 395–402.
97. Epifani M. Solution synthesis of thin films in the SnO₂-In₂O₃ system: A case study of the mixing of sol-gel and metal-organic solution processes / M. Epifani, R. Díaz, J. Arbiol [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2006. – T. 18. – №. 3. – C. 840–846.
98. Basu S. Fast response time alcohol gas sensor using nanocrystalline F-doped SnO₂ films derived via sol-gel method / S. Basu, Y. Wang, C. Ghanshyam [et al.] // *Bulletin of Materials Science*. – 2013. – T. 36. – №. 4. – C. 521–533.
99. Choudhary M. Gas sensing properties of tin oxide nano-powder synthesized via sol-gel route / M. Choudhary, V. Mishra, R. Dwivedi // *Physics of Semiconductor Devices*. – Springer International Publishing, 2014. – C. 621–624.

100. Ohodnicki P. Characterization of optical, chemical, and structural changes upon reduction of sol-gel deposited SnO₂ thin films for optical gas sensing at high temperatures / P. Ohodnicki, S. Natesakhawat, J. Baltru [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2012. – T. 520. – №. 19. – C. 6243–6249.
101. Goswami Y. Synthesis of SnO₂ nanostructures by ultrasonic-assisted sol-gel method / Y. Goswami, V. Kumar, P. Rajaram [et al.] // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2014. – T. 69. – №. 3. – C. 617–624.
102. Kovalenko V. SnO₂/Fe₂O₃ nanocomposites: Ethanol-sensing performance and catalytic activity for oxidation of ethanol / V. Kovalenko, M. Rumyantseva, A. Gaskov [et al.] // *Inorganic materials*. – 2006. – T. 42. – №. 10. – C. 1088–1093.
103. Liu Y. One-step hydrothermal synthesis of high-performance gas-sensing crystals CdIn₂O₄ with octahedral shape / Y. Liu, C. Kong, X. [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – T. 12. – №. 8. – C. 4104–4108.
104. Poznyak S. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline TiO₂-In₂O₃ composite solids and films prepared by sol-gel method / S. Poznyak, D. Talapin, A. Kulak // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – T. 105. – №. 21. – C. 4816–4823.
105. Schubert U. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides / U. Schubert, N. Huesing, A. Lorenz // *Chemistry of materials*. – 1995. – T. 7. – №. 11. – C. 2010–2027.
106. Leite E. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications / E. Leite, I. Weber, E. Longo [et al.] // *Advanced Materials*. – 2000. – T. 12. – №. 13. – C. 965–968.
107. Chen W. Hydrothermal synthesis and hydrogen sensing properties of nanostructured SnO₂ with different morphologies / W. Chen, H. Gan, W. Zhang [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – T. 2014. – C. 1–7.
108. Lingmin Y. Dependence of morphologies for SnO₂ nanostructures on their sensing property / W. Chen, H. Gan, W. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257. – №. 7. – C. 3140–3144.

109. Li G. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors / G. Li, X. Zhang, S. Kawi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – T. 60. – №. 1. – C. 64–70.
110. Malinovskaya T. Carbon monoxide semiconductor sensors based on SnO₂-Bi₂O₃ / T. Malinovskaya, A. Aparnev, Y. Egorov [et al.] // *Russian journal of applied chemistry*. – 2001. – T. 74. – №. 11. – C. 1864–1867.
111. Montenegro A. SnO₂-Bi₂O₃ and SnO₂-Sb₂O₃ gas sensors obtained by soft chemical method / A. Montenegro, M. Ponce, M. Castro [et al.] // *Journal of the european ceramic society*. – 2007. – T. 27. – №. 13. – C. 4143–4146.
112. Salehi A. Gas-sensing properties of indium-doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration / A. Salehi, M. Gholizade // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – T. 89. – №. 1. – C. 173–179.
113. Belysheva T. The sensor properties of SnO₂·In₂O₃ nanocomposite oxides in the detection of hydrogen in air / T. Belysheva, E. Spiridonova, V. Gromov [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – T. 84. – №. 12. – C. 2116–2121.
114. Huang H. Low-temperature growth of SnO₂ nanorod arrays and tunable n–p–n sensing response of a ZnO/SnO₂ heterojunction for exclusive hydrogen sensors / H. Huang, H. Gong, C. Chow [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – T. 21. – №. 14. – C. 2680–2686.
115. Xu X. Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor / X. Xu, J. Sun, H. Zhang [et al.] // *Sensors and actuators B: chemical*. – 2011. – T. 160. – №. 1. – C. 858–863.
116. Shan H. Excellent toluene sensing properties of SnO₂-Fe₂O₃ interconnected nanotubes / H. Shan, C. Liu, L. Liu [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2013. – T. 5. – №. 13. – C. 6376–6380.
117. Yang G. Monolayer dispersion of oxide additives on SnO₂ and their promoting effects on thermal stability of SnO₂ ultrafine particles / G. Yang, Z. Haibo, Z. Biying // *Journal of materials science*. – 2000. – T. 35. – №. 4. – C. 917–923.

118. Rothschild A. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors / A. Rothschild, Y. Komem // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Т. 95. – №. 11. – С. 6374–6380.
119. Кривецкий В. В. Материалы на основе модифицированного SnO₂ для селективных газовых сенсоров / В. Кривецкий, А. Панзони, Э. Комини [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46. – №. 10. – С. 1218–1224.
120. Yamaura H. Highly selective CO sensor using indium oxide doubly promoted by cobalt oxide and gold / H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – Т. 144. – №. 6. – С. L158–L160.
121. Korotcenkov G. Material and Structural Engineering of Metal Oxides Aimed for Gas Sensor Applications / G. Korotcenkov, B. K Cho // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Т. 974. – С. 76–85.
122. Kohl D. Function and applications of gas sensors / D. Kohl // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – Т. 34. – №. 19. – С. 125–149.
123. Matushko I. P. Sensitivity to hydrogen of sensor materials based on SnO₂ promoted with 3d metals / I. Matushko, V. Yatsimirskii, N. Maksimovich [et al.] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2008. – Т. 44. – №. 2. – С. 128–133.
124. Oleksenko L. P. Hydrogen sensitivity of sensors based on Co_xO_y/SnO₂/Sb₂O₅ nanomaterials obtained by the sol-gel method / L. Oleksenko, N. Maksymovych, I. Matushko [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Т. 87. – №. 2. – С. 265–269.
125. Tang Z. Gas Sensing Characteristics of Nano-Structured Metal Oxides / Tang Z., Ji Y., Xu Y. [et al.] // *Sensor Letters*. – 2008. – Т. 6. – №. 6. – С. 933–937.
126. Salehi A. Gas-sensing properties of indium-doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration / A. Salehi, M. Gholizade // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – Т. 89. – №. 1. – С. 173–179.
127. Klein A. Transparent conducting oxides for photovoltaics: manipulation of Fermi level, work function and energy band alignment / A. Klein, C. Körber, A. Wachau [et al.] // *Materials*. – 2010. – Т. 3. – №. 11. – С. 4892–4914.

128. Матушко І. П. Каталітичне окиснення водню та карбон монооксиду на напівпровідникових матеріалах на основі SnO_2 , модифікованих добавками оксидів перехідних металів, та чутливість відповідних сенсорів: дис. канд. хім. наук : 02.00.04 / І. П. Матушко. – Київ., 2008. – 138 с.

129. Lin C. Growth and Characterization of pure and doped SnO_2 films for H_2 gas detection / C. H. Lin, W. C. Chang, X. Qi // *Procedia Engineering*. – 2012. – Т. 36. – С. 476–481.

130. Wang Z. Improved hydrogen monitoring properties based on p-NiO/n- SnO_2 heterojunction composite nanofibers / Z. Wang, Z. Li, J. Sun [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Т. 114. – №. 13. – С. 6100–6105.

131. Zeng W. Hydrogen sensing and mechanism of M-doped SnO_2 (M= Cr^{3+} , Cu^{2+} and Pd^{2+}) nanocomposite / W. Zeng, T. Liu, D. Liu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Т. 160. – №. 1. – С. 455–462.

132. Бувайло А.І. Фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Со-вмісних сенсорних матеріалів на основі SnO_2 : дис. канд. хім. наук : 02.00.04 / А.І. Бувайло. – Київ., 2010. – 150 с.

133. Horrillo M.C. The influence of the tin-oxide deposition technique on the sensitivity to CO. / M. Horrillo, J. Gutierrez, I. Ares [et al.] // *Sensors and Actuators B* –1995. –V. 24–25.–P. 507–511.

134. Рябцев С.В. Исследование механизмов сенсibilизации допированных газовых сенсоров. / С.В. Рябцев, Е.А. Тутов, А.Н. Лукин и др. // *Сенсор*. – 2001. – №1. –С. 26–30.

135. Kolmakov A. Enhanced gas sensing by individual SnO_2 nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles / A. Kolmakov, D. Klenov, Y. Lilach [et al.] // *Nano Letters*. – 2005. – Т. 5. – №. 4. – С. 667–673.

136. Sasikala R. Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts / R. Sasikala, S. K. Kulshreshtha // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2004. – Т. 78. – №. 3. – С. 723–729.

137. Kim S. H. Effects of Pt/Pd co-doping on the sensitivity of SnO₂ thin film sensors / S. Kim, K. Lee, S. Lee [et al.] // Japanese journal of applied physics. – 2002. – Т. 41. – №. 9A. – С. 1002-1010.

138. Korotcenkov G. Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov, V. Brinzari, Y. Boris [et al.] // Thin Solid Films. – 2003. – Т. 436. – №. 1. – С. 119–126.

139. Conner W. Spillover of sorbed species / W. Conner, G. Pajonk, S. Teichner // Adv. Catal. – 1986. – Т. 34. – №. 1. – С. 1–79.

140. Gaidi M. Role of Pt aggregates in Pt/SnO₂ thin films used as gas sensors investigations of the catalytic effect / M. Gaidi, J. Hazemann, I. Matko [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – Т. 147. – №. 8. – С. 3131–3138.

141. Lantto V. Electrical studies on the reaction of CO with different oxygen species on SnO₂ surfaces / V. Lantto, P. Romppainen // Surface Sci. – 1987. – V. 192. – P. 243–264.

142. Cirera A. CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter / A. Cirera, A. Cabot, A. Comet [et al.] // Sensors and Actuators B. – 2001. – V. 78. – P. 151–160.

143. Gaggiotti G. Surface chemistry of tin oxide based gas sensor. / G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76, № 8. – P. 4467–4471.

144. Тадеев А. Синтез газочувствительных пленок SnO₂ с добавкой Pt для детектирования СО при комнатной температуре. / А. Тадеев, Я. Угай, М. Лабо [и др.] // Неорг. Материалы. – 1999. – 35, №4. – С. 464–470.

145. Montmeat P. The influence of a platinum membrane on the sensing properties of a tin dioxide thin film. / P. Montmeat, C. Pijolat, G. Toumier [et al.] // Sensors and Actuators B. – 2002. – V. 84. – P. 148–159.

146. Севастьянов Е. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные

свойства / Е. Севастьянов, К. Максимова, А. Новиков [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – №. 6. С.820–828.

147. Wang Z. Ultrasensitive hydrogen sensor based on PdO-loaded SnO₂ electrospun nanofibers at room temperature / Z. Wang, Z. Li, T. Jiang [et al.] // ACS applied materials & interfaces. – 2013. – Т. 5. – №. 6. – С. 2013–2021.

148. Choudhary M. Solid-state reaction synthesized Pd-doped tin oxide thick film sensor for detection of H₂, CO, LPG and CH₄ / M. Choudhary, V. N. Mishra, R. Dwivedi // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – Т. 24. – №. 8. – С. 2824–2832.

149. Cabot A. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms? / A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Т. 79. – №. 2. – С. 98–106.

150. Barsan N. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity / N. Barsan, U. Weimar // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Т. 15. – №. 20. – С. 813–839.

151. Göpel W. SnO₂ sensors: current status and future prospects / W. Göpel, K. Schierbaum // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – Т. 26. – №. 1. – С. 1–12.

152. Rantala T. Some effects of mobile donors on electron trapping at semiconductor surfaces / T. Rantala, V. Lantto // Surface science. – 1996. – Т. 352. – С. 765–770.

153. Rantala T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide / T. Rantala, V. Lantto, T. Rantala // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1998. – Т. 47. – №. 1. – С. 59–64.

154. McAleer J. Tin dioxide gas sensors. Part 1.– Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations / J. McAleer, P. Moseley, J. Norris [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1:

Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1987. – Т. 83. – №. 4. – С. 1323–1346.

155. Barsan N. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report / N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1999. – Т. 365. – №. 4. – С. 287–304.

156. Громов В. Ф. Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газ-восстановителей / В. Громов, Г. Герасимов, Т. Белышева [и др.] // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. ДИ Менделеева). – 2008. – Т. 52. – №. 5. – С. 80–87.

157. Seal S. Nanocrystalline SnO gas sensors in view of surface reactions and modifications / S. Seal, S. Shukla // JOM. – 2002. – Т. 54. – №. 9. – С. 35–38.

158. Ferroni M. Characterization of a nanosized TiO₂ gas sensor / M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli [et al.] // Nanostructured materials. – 1996. – Т. 7. – №. 7. – С. 709-718.

159. Korotcenkov G. Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO₂-and In₂O₃-based conductometric thin film gas sensor / G. Korotcenkov, S. Han, B. Cho [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2009. – Т. 34. – №. 1–2. – С. 1–17.

160. Gong J. Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor / J. Gong, J. Sun, Q. Chen // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Т. 130. – №. 2. – С. 829–835.

161. Румянцева М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М. Румянцева, Е. Макеева, А. Гаськов // Рос. Хим. ж. – 2008. – Т. 52. – №. 2. – С. 122–129.

162. Yoo D. Effects of Thickness and Calcination Temperature on Tin Dioxide Sol-Derived Thin-Film Sensor / D. Yoo, J. Tamaki, S. Park [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – Т. 142. – №. 7. – С. 105–107.

163. Lee S. Comparison study of SnO₂ thin-and thick-film gas sensors / S. Lee, P. Tsai, H. Chen // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – Т. 67. – №. 1. – С. 122–127.
164. Sakai G. 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. Baik, N. Miura [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – Т. 77. – №. 1. – С. 116–121.
165. Ansari S. Effect of thickness on H₂ gas sensitivity of SnO₂ nanoparticle-based thick film resistors / S. Ansari, P. Boroojerdian, S. Kulkarni [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 1996. – Т. 7. – №. 4. – С. 267–270.
166. Benkstein K. D. Integration of nanostructured materials with MEMS microhotplate platforms to enhance chemical sensor performance / K. D. Benkstein, C. J. Martinez, G. Li [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2006. – Т. 8. – №. 6. – С. 809–822.
167. Мясников И. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. Мясников, В. Сухарев, Л. Куприянов // – М.: Наука, 1991. – 327 с.
168. Попова Н.М. Влияние нанесения и структуры металлов на адсорбцию газов / Н.М. Попова // М: Наука.–1980.131 с.
169. Рябцев С. Взаимодействие металлических наночастиц с полупроводником в поверхностно-легированных газовых сенсорах / С. Рябцев, А. Тутов, Е. Бормонтов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35. – №. 7. – С. 869–872.
170. Oleksenko L. P. Stability of semiconductor sensors based on nanosized SnO₂ and Pd/SnO₂ / L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, E. V. Sokovykh [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Т. 88. – №. 5. – С. 831–835.
171. Федоренко Г. В.. Адсорбционно-полупроводниковые сенсоры на основе наноразмерных материалов Pt/SnO₂ и их чувствительность к метану / Г. В. Федоренко, Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович и др. // *Журнал физической химии*, 2015, том 89, № 12, с. 1910–1914.

172. Соковых Е.В. Синтез сенсорного наноматериала на основе SnO₂ золь-гель методом / Е.В. Соковых, А.И. Бувайло, И.П. Матушко, Н.П. Максимович, Л.П. Олексенко // Золь-гель 2012: Вторая конференция стран СНГ, Севастополь, 18 – 20 сентября 2012 г.: сб. тез. конф. – Севастополь, 2012.– С.120.

173. Sokovykh E.V. Influence of Temperature Conditions Formation of Nanosized SnO₂ Based Materials on the Sensor Properties / E.V. Sokovykh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // 34th Internatilnal Conference on Vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern problems of surface chemistry, Kyiv, 20–21 May 2014.: book of abstracts. –К., 2014. – P.57.

174. Sokovykh E.V. The influence of conditions of nanosized SnO₂ formation on the sensor properties to hydrogen // E.V. Sokovykh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014): Summer school and International research and practice conference, Yaremche-Lviv, Ukraine, 23–30 August 2014.: abstract book. –Lviv 2014. – P.28.

175. Gu Z. Characteristics of sol-gel SnO₂ films treated by ammonia / Z. Gu, P. Liang, X. Liu [et al.] // Journal of sol-gel science and technology. – 2000. – Т. 18. – №. 2. – С. 159–166.

176. Zhang G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / G. Zhang, M. Liu // Journal of materials science. – 1999. – Т. 34. – №. 13. – С. 3213–3219.

177. Amalric-Popescu D. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂ / D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz // Catalysis Today. – 2001. – Т. 70. – №. 1. – С. 139-154.

178. Sokovykh E. V. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO₂ based materials on hydrogen sensor properties / E. V. Sokovykh, L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, I. P. Matushko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.–2015.– v.121, № 3. – P. 1159–1165.

179. Rebholz J. Conduction Mechanism in Undoped and Antimony Doped SnO₂ Based FSP Gas Sensors / J. Rebholz, C. Jaeschke, M. Hübner [et al.] // Proceedings IMCS 2012. – 2012. – С. 105-108.

180. Бувайло А.И. Адсорбционно-полупроводниковый газовый сенсор H₂ на основе оксидного наноматериала / А. Бувайло, Л. Олексенко, Н. Максимович, И. Матушко, И. Котенко, Е. Соковых, Г. Сколяр // Вопросы химии и химической технологии. – 2009, № 6. – С.151 – 154.

181. ASTM Diffraction data cards of X-ray diffraction data. American Society for testing and materials. – Philadelphia, 1946– 1996.

182. Sokovykh E.V. DTA-DTG Study of PdCl₂/SnO₂ Decomposition for Creation Nanosized Materials of Semiconductor Sensors of Explosive Gases / E.V.Sokovykh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // 34th International Conference on Vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern problems of surface chemistry, Kyiv, 20–21 May 2014.: book of abstracts. —К., 2014. — P. 58.

183. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М. : Химия, 1984. – 255 с.

184. Соковых Е.В. Исследование влияния добавок палладия на чувствительность к H₂ адсорбционно-полупроводниковых сенсоров на основе наноматериалов, полученных золь-гель методом / Е.В. Соковых, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, Г.И. Сколяр // Хімія, фізика та технологія поверхні: Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених, Київ, 15–16 травня 2012 р.: зб.тез доп.–К., 2012.– С. 58–59.

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

186. Сокових Є.В. Дослідження впливу добавок паладію на чутливість до H₂ адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі наноматеріалів, отриманих золь-гель методом / Є.В. Сокових, Л.П. Олексенко, Н.П.

Максимович І.П. Матушко, Г.І. Сколяр // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. –Т.3, № 3.– С. 312–316.

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

188. Oleksenko L.P. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen / L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, E.V. Sokovykh, I.P. Matushko, A.I. Buvailo, N. Dollahon // Sensors and Actuators B. – 2014.– V.196 – P. 298–305.

189. Sokovykh E.V. Sensitivity to H₂ semiconductor sensors based on nanosized Pd/SnO₂-materials / E.V.Sokovykh, L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, I.P.Matushko // Kyiv-Toulouse: VIIth international chemistry conference, Kiev, 2–7 June 2013.: book of abstracts – К.:ВПЦ КНУ, 2013. – P.171.

190. Oleksenko L.P. Effect of palladium additives on the functional characteristics of semiconductor hydrogen sensors based on nanosized SnO₂ / L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, E.V. Sokovykh, I.P. Matushko // Theoretical and experimental chemistry. – 2014. – Т. 50. – №. 2. – С. 115-120.

191. Maksimovich N.P. Physical-chemical characteristics of Pd-containing sensor materials based on the nanosized SnO₂ / N.P. Maksimovich, L.P. Oleksenko, A.I. Buvailo, E.V. Sokovuh, I.P. Matushko // VI-th International Chemistry Conference “Toulouse –Kiev”. – 30 May – 1 June 2011. – Kiev. – P.06.

192. Kövér L. Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra / L. Kövér, Z. Kovács, R. Sanjinés [et. al.] // Surface and Interface Analysis. 1995. V. 23. № 7–8. P. 461–466.

193. Brun M. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO / M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1999. V. 104. № 1–3. P. 55–60

194. Kumar G. Photoelectron spectroscopy of coordination compounds. II. Palladium complexes / G. Kumar, J. Blackburn, R. Albridge [et. al.] // *Inorganic Chemistry*. 1972. V. 11. № 2. P. 296–300.

195. Crespos C. Analysis of H₂ dissociation dynamics on the Pd (111) surface / C. Crespos, H. Busnengo, W. Dong [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – Т. 114. – №. 24. – С. 10954–10962.

196. Groß A. Hydrogen dissociation dynamics on precovered Pd surfaces: Langmuir is still right / A. Groß, A. Dianat // *Physical review letters*. – 2007. – Т. 98. – №. 20. – С. 206107.

197. Сокових Є.В. Механізм реакції окиснення H₂ на матеріалі Pd/SnO₂ газочутливого шару сенсорів / Є.В. Сокових, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // Сучасні проблеми хімії: 15-та міжнародна конференція студентів та аспірантів присвячена 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка, Київ, 21-23 травня 2014 р: зб. тез доп. –К.:ВПЦ КНУ, 2014. – С.92.

198. Yee A. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR / A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Т. 186. – №. 2. – С. 279–295.

199. Малютин А. В. Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me= Pt, Pd, Ru): дис. канд. хим. наук : 05.16.08 / А. В. Малютин. – Москва., 2014. – 196 с.

200. Соковых Е.В. Наноразмерный Pd-содержащий диоксид олова – перспективный материал для газочувствительного слоя адсорбционно-полупроводниковых сенсоров водорода / Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, Е.В. Соковых, И.П. Матушко, В.П. Ручко // *Наноструктурное материаловедение*. – 2012. – №3.– С. 3–8.

201. Сокових Є.В. Динамічні характеристики сенсорів H₂ на основі нанорозмірного Pd/SnO₂ до H₂ / Є.В. Сокових, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // Сучасні проблеми хімії : 14-а Міжнародна

конференція студентів та аспірантів, Київ, 15-17 травня 2013 р.:зб.тез доп.– К.:ВПЦ КНУ, 2013. – С.182.

202. Yamazoe N. Oxide semiconductor gas sensors / N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2003. – Т. 7. – №. 1. – С. 63–75.

203. Сокових Є.В. Дослідження стабільності характеристик сенсорів на основі нанорозмірного Pd/SnO₂ до H₂ / Є.В. Сокових, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко // *Хімія, фізика та технологія поверхні: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, Київ, 15-17 травня 2013 р.:* зб.тез доп.– К., 2013 – С.158.

204. Звягин А. Сорбционные процессы при определении ацетона химическими газовыми сенсорами / А. Звягин, А. Шапошник, С. Корчагина [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – №. 6.

205. Pavelko R. The Influence of Wide Range Humidity on Hydrogen Detection with Sensors Based on Nano-SnO₂ Materials / R. Pavelko, A. Vasiliev, E. Llobet [et al.] // *OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE: Proceedings of the 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*. – AIP Publishing, 2009. – Т. 1137. – №. 1. – С. 29–33.

206. Mishra V. Sensitivity, response and recovery time of SnO₂ based thick-film sensor array for H₂, CO, CH₄ and LPG / V. N. Mishra, R. P Agarwal // *Microelectronics Journal*. – 1998. – Т. 29. – №. 11. – С. 861-874.

207. Baylet A. In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd⁰ oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres / A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Т. 13. – №. 10. – С. 4607–4613.