Сокових Євгеній В'ячеславович. Назва дисертаційної роботи: "ФІЗИКО-ХІМІЧНІ, КАТАЛІТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ Pd-ВМІСНИХ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SnO2"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Сокових Євген 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

2

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 SnO2 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 SnO2 та

SnO2-Sb2O5 44

2.1.2. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 44

2.1.3. Виготовлення каталізаторів на основі SnO2 та Pd/SnO2 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

3

2.2.11. Кінетичний метод дослідження каталітичної реакції 58

РОЗДІЛ 3. НАНОРОЗМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРНІ

МАТЕРІАЛИ SnO2, SnO2-Sb2O5 ТА ПАЛАДІЙВМІСНІ

НАНОСИСТЕМИ Pd/SnO2 ТА Pd/SnO2-Sb2O5 61

3.1. Вплив умов формування нанорозмірного матеріалу SnO2 на його

фізико-хімічні та сенсорні властивості 62

3.2. Напівпровідникові нанорозмірні сенсорні паладійвмісні матеріали

на основі SnO2-Sb2O5 та їх фізико-хімічні і газочутливі властивості

73

3.3. Фізико-хімічні та сенсорні властивості наноматеріалів на основі

Pd/SnO2

81

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 88

4.1. Фізико-хімічні властивості нанорозмірних Pd-вмісних матеріалів

на основі SnO2 та чутливість до Н2 сенсорів, що створені на їх основі

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

89

99

4.2. Номінальна статична характеристика перетворення та динамічні

характеристики сенсорів на основі Pd/SnO2 та їх селективність до Н2,

СО, СН4 103

4.3. Стабільність роботи сенсорів на основі Pd/SnO2 114

РОЗДІЛ 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ

НАНОРОЗМІРНОГО Pd/SnO2 В ІМПУЛЬСНОМУ

ТЕМПЕРАТУРНОМУ РЕЖИМІ ЇХ ЖИВЛЕННЯ 121

5.1. Вивчення впливу зміни параметрів температурного імпульсу на

характеристики сенсорів на основі Pd/SnO2 122

5.2. Дослідження функціонування сенсора на основі Pd/SnO2 в

повітряно-водневій суміші в імпульсному температурному режимі

4

живлення 138

5.3. Селективне визначення Н2 в присутності СО та СН4 при

функціонуванні сенсора в імпульсному температурному режимі 147

ВИСНОВКИ 156

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 158

5

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

РФЕС – рентгено-фотоелектронна спектроскопія;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

ДТА – диференційний термічний аналіз;

ТГ –термогравіметричний аналіз;

ДТГ – диференційний термогравіметричний аналіз;

% мас. – масовий процент;

eВ – електрон-вольт;

нм – нанометр;

% об. – об’ємний процент;

Sпит – питома поверхня, м

2

/г;

ХН2 – ступінь перетворення водню, %;

ppm – part per million (одна мільйонна частка).

6

ВСТУП

Актуальність теми. Для контролю за вмістом у повітрі шкідливих та

вибухонебезпечних газів широке розповсюдження мають адсорбційнонапівпровідникові 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 Н2 є надзвичайно

важливою задачею, вирішення якої дозволить визначати Н2 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 SnO2 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 Н2, може

7

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 Н2 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 Н2 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 Н2.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

8

 вивчити вплив умов формування нанорозмірних напівпровідникових

сенсорних матеріалів на основі SnO2, що одержані в ході золь-гель

синтезу, та температурних режимів спікання сенсорів на їх властивості;

 одержати напівпровідникові наноматеріали на основі SnO2, SnO2-Sb2O5,

Pd/SnO2-Sb2O5 і Pd/SnO2 та вивчити їх фізико-хімічні властивості;

 розробити сенсори на основі нанорозмірних матеріалів SnO2-Sb2O5 та

наносистем Pd/SnO2-Sb2O5 з різним вмістом паладію та дослідити

величини їх електричного опору на повітрі та чутливості до 40 ppm Н2

при різних потужностях нагрівача сенсора;

 створити сенсори на основі Pd/SnO2 з різним вмістом паладію в різних

температурних режимах їх спікання та вивчити їх чутливість до

40 ppm Н2, залежність величини електричного опору сенсорів від

концентрації водню у воднево-повітряних сумішах різного складу,

швидкодію сенсорів та їх селективність до водню в присутності СО або

СН4 при різних потужностях нагрівача сенсора;

 дослідити каталітичну активність в реакції окиснення Н2

нанорозмірних систем Pd/SnO2 з різним вмістом паладію та кінетику

окиснення водню на наноматеріалі з найбільш високою чутливістю до

Н2;

 вивчити стабільність характеристик сенсорів на основі наноматеріалів

SnO2 та Pd/SnO2 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/SnO2 з’ясувати вплив паладію на

процеси формування провідності та чутливості сенсорів до Н2.

Об’єкт дослідження – процес формування чутливості до водню

сенсорів, cтворених на основі нанорозмірного SnO2, що містить добавки

9

паладію; каталітична реакція окиснення H2 на сенсорних Pd-вмісних

наноматеріалах на основі діоксиду олова.

Предмет дослідження – нанорозмірні напівпровідникові матеріали на

основі SnO2, SnO2-Sb2O5 та Pd/SnO2-Sb2O5 і Pd/SnO2 з різним вмістом

паладію; фізико-хімічні та каталітичні властивості нанорозмірних Pd-вмісних

матеріалів; характеристики сенсорів (провідність, чутливість, стабільність,

швидкодія, селективність до H2 в повітряних газових сумішах різного складу

((Н2 з СО) та (Н2 з CH4)) в різних температурних режимах функціонування

сенсорів.

Методи дослідження – електрофізичний метод дослідження

властивостей адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, вимірювання

каталітичної активності сенсорних матеріалів в реакції окиснення Н2,

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), атомноабсорбційний метод, метод теплової десорбції аргону.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено умови

синтезу напівпровідникових наноматеріалів на основі SnO2, які забезпечують

оптимальні характеристики сенсорів водню. На основі співставлення

сенсорних та каталітичних властивостей досліджених наноматеріалів

Pd/SnO2 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 Н2. Показано, що створені на основі наноматеріалів Pd/SnO2

сенсори є високочутливими до водню при низьких (0,1 Вт) потужностях

нагрівача, стабільними та швидкодіючими (t0,9 – 3 сек, τрел – 7 сек).

Встановлено оптимальні умови функціонування сенсорів на основі

наноматеріалів Pd/SnO2 в імпульсному режимі їх живлення. На основі

індивідуальних профілей зміни провідності сенсорів в цьому режимі

10

запропоновано підхід для селективного визначення мікроконцентрацій

водню (> 20 ppm H2) в присутності надлишку CO та селективного визначення

концентрації СО у присутності водню (< 500 ppm H2). Пояснено складний

характер зміни провідності сенсорів при заміні атмосфери повітря на газоповітряну суміш існуванням в цих умовах паладію в двох валентних станах

(Pdo та Pd2+) та впливом температури сенсора, що змінюється при

функціонуванні його в імпульсному режимі живлення.

Практичне значення одержаних результатів. На основі

нанорозмірних матеріалів Pd/SnO2 створено низькотемпературні

високочутливі та стабільні напівпровідникові сенсори Н2, 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

11

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 атомноабсорбційної 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.

ВИСНОВКИ

Розробленочотирьохстадійнийтемпературнийрежимформування

нанорозмірногонмзоптимальнимисенсорнимихарактеристиками

тазапропонованотемпературніумовиствореннясенсорівнаоснові

наноматеріалівта

Виявленощонаноматеріалипорівнянозмаютьзначно

вищуактивністьвреакціїокисненняВстановленощокінетичні

залежностішвидкостіреакціїокисненняНнавідконцентрації

реагентівописуютьсямеханізмомІліРіділазаякимводеньзгазовоїфази

реагуєзхемосорбованимнакиснеміцейпроцесвпливаєна

чутливістьсенсорів

ВстановленощозалежностічутливостідоНвідвмісту

паладіюдлясенсорівнаосновіякістворенізарізними

температурнимирежимамимаютьекстремальнийхарактерщо

обумовлюєтьсязміноюкількостіхемосорбованогокиснюташвидкістю

каталітичногоокисненняНнаповерхнігазочутливогошарусенсора

МаксимальнічутливостідоНмаютьсенсориі

щостворенінаосновізсереднімирозмірамичастинок

танмвідповідно

Показанощосенсористворенінаосновінаноматеріалівє

високочутливимидоводнюпринизькихВтпотужностяхнагрівача

здатнівизначатимікроконцентраціїНвширокомудіапазонівіддо

єстабільнимиташвидкодіючимиτ–секτрел–сек

Розробленометодикуфункціонуваннясенсорівнаоснові

наноматеріалів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Вт

їхенергоспоживаннязменшуєтьсявразипризбереженнівисокої

чутливостісенсорівдоводню



МетодомРФЕСвиявленощоуповерхневомушарісинтезованих

сенсорнихнаноматеріалівтапаладійперебуваєу

валентнихстанахтаакисень–увиглядіхемосорбованогокисню

ОхемтакиснющовходитьдокристалічноїграткидіоксидуоловаОоксид

Складнийхарактерзмінипровідностісенсорівпризамініатмосфериповітря

нагазоповітрянусумішобумовленийіснуваннямвцихумовахрізних

валентнихстанівпаладіютатавпливомтемпературисенсоращо

змінюєтьсяприфункціонуваннійоговімпульсномурежиміживлення

Показанощоприімпульсномурежиміживленнясенсорівнаоснові

уприсутностіНСОабоСНдляниххарактернірізнііндивідуальні

профілізмінипровідностінаосновіякихзапропонованопідхіддля

селективноговизначеннямікроконцентраційводнюв

присутностінадлишкутаселективноговизначенняконцентраціїСОу

присутностіводню