

D. Vyshnevskiy, eng., vyshnevsky@protonmail.com,
V. Ovdenko, PhD,
V. Pavlov, eng.,
O. Mokrynskaia, PhD,
M. Davidenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW SYMMETRIC PYRAZOL-CONTAINED HETEROCYCLES AND THE PERSPECTIVE OF DEVELOPMENT OF HOLOGRAPHIC MEDIUM BASED ON IT

By the interaction of a symmetric bis-aldehyde with 1-phenyl-3-methylpyrazolone-5, a new symmetrical dye capable of photoinduced isomerization was obtained. Recording media (RM) based on synthesized dye and soft polymer matrix were prepared. Intensity of absorption of RM rises with increasing of dye percentage in polymer matrix. But, Beer-Lambert law is not fulfilled. Therefore, the partial aggregation of dye molecules is present. As in the case of azo-compounds, information recording proceeds, probably, through spatial changes caused by the photoinduced E,Z double bond isomerization. Recorded holograms have the polarization nature – it was proved by the quenching of diffraction orders during changing the polarization of reference beam from $e_1 \perp e_2$ to $e_1 \parallel e_2$. It was shown that compounds containing the $-HC=C<$ bond, where $=C<$ is the part of heterocyclic moiety are able to the isomerization. The diffraction efficiency is expected to be higher due to presence of two photoactive groups in symmetric molecule, comparing with molecules with one photoactive group. Light absorption with $\lambda=532$ nm by the dye molecules is proved to be sufficient for holograms recording and relaxation despite the low adsorption intensity at such wavelength. The recording and relaxation speed are high. Fast increasing of η in the beginning of hologram exposition and, after turning off the illumination beam, fast decay, according to the $\eta(t)$ and $\eta_{\perp}(t)$ curves. Hence, this polymer composite is capable for further applications in dynamic holography. It was shown that increasing of dye amount in polymer matrix leads to growth of diffraction efficiency. It has been established that data recording media is characterized by higher values of diffraction efficiency with parallel polarization compared to perpendicular.

Keywords: pyrazolone, isomerization, polarization holography, recording media.

УДК 543.272.9

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).18](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).18)

Д. Юрченко, студ., yurchenkod95@gmail.com,
Л. Олексенко, д-р. хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
Г. Федоренко, канд. хім. наук,
І. Матушко, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ, СТВОРЕНИЙ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАТЕРІАЛУ Pt/SnO₂

Із застосуванням золь-гель технології отримано напівпровідникові нанорозмірні матеріали на основі SnO₂ та Pt/SnO₂. Вивчено морфологію, фазовий склад та каталітичну активність у реакції окиснення СО одержаних наноматеріалів. Встановлено, що допування діоксиду олова платиною приводить до значного підвищення каталітичної активності матеріалів у реакції окиснення СО. Встановлено, що сенсори, створені на основі наноматеріалів Pt/SnO₂, виявляють достатньо високу чутливість до 1000 ppm СО та мають хорошу швидкодню.

Ключові слова: наноматеріали Pt/SnO₂, адсорбційно-напівпровідникові сенсори, монооксид вуглецю, чутливість, швидкодню.

Вступ. На сьогодні у зв'язку з інтенсивним розвитком промисловості і пов'язаним з ним забрудненням оточуючого повітря існує нагальна необхідність розробки зручних та швидких методів визначення концентрацій токсичних газів у повітрі, зокрема, вмісту монооксиду вуглецю. Основними джерелами СО є вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання сучасного автомобільного транспорту, нафтова та хімічна промисловість. Актуальність створення чутливих сенсорів на СО полягає у надзвичайній токсичності цього газу та неможливості помітити його витіки без належних приладів, оскільки він не має кольору та запаху.

На даний момент існує багато сенсорів, здатних вимірювати наявність монооксиду вуглецю у повітрі [1]. Одними з найперспективніших вважаються адсорбційно-напівпровідникові сенсори, причиною чого є прийнятне поєднання їх чутливості, стабільності та швидкодії з малими габаритами та їх низьким енергоспоживанням, що дуже важливо при практичному використанні газоаналітичних приладів на їхній основі. Значною перевагою адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є і невисока вартість, що вигідно вирізняє їх з-поміж аналогів [2].

Найбільш поширеним матеріалом для виготовлення напівпровідникового газочутливого шару сенсора є діоксид олова, внаслідок його хімічної інертності та високої термічної стабільності [3–5]. Використання SnO₂ у нанорозмірному стані суттєво впливає на чутливість сенсора, адже зменшення розміру його кристалітів приводить до значного збільшення впливу на властивості матеріалу саме поверхневих явищ, таких як хемосорбція кисню на

поверхні, яка відіграє визначальну роль у формуванні чутливості адсорбційно-напівпровідникового сенсора [6]. Ще однією можливістю впливати на характеристики адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є допування газочутливого шару різними металами-каталізаторами окиснення газу, що аналізується, у даному випадку – СО. Відомо, що найактивнішими металічними каталізаторами в реакції окиснення СО є метали платинової групи, які можуть функціонувати в широкому інтервалі їх температур [7–9].

Метою роботи є створення на основі нанорозмірного діоксиду олова допованого платиною чутливого адсорбційно-напівпровідникового сенсора, призначеного для визначення СО.

Методи та об'єкти дослідження. Нанорозмірний діоксид олова отримували з використанням золь-гель технології: 1,5 г пентагідрату олова (IV) SnCl₄·5H₂O розчиняли в 15 мл етиленгліколю при нагріванні до повного розчинення. Отриманий розчин переносили в керамічну чашу та випаровували на піщаній бані при 125 °С протягом 1,5 год до утворення темно-бурого в'язкого гелю, який потім сушили впродовж 24 год при 150 °С. Утворений ксерогель подрібнювали та наносили на спеціальну керамічну пластину для термічної обробки до 600 °С. Отриманий порошок нанокристалічного SnO₂ використовували для виготовлення сенсора [10]. Шляхом змішування нанорозмірного SnO₂ з розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у співвідношенні 2:1 готували пасту, яку наносили між вимірювальними електродами керамічної плати сенсора, конструкція якої наведена у роботі [11] та

висушували у сушильній шафі при 90 °С протягом 1 години при обмеженому доступі повітря. Для виготовлення сенсора використовували плату на основі вакуумщільної кераміки ВК94 (вміст $\text{Al}_2\text{O}_3 = 99,9999\%$) з нанесеними на неї платиновими вимірювальними електродами та нагрівачем. Введення платини проводили методом просочування керамічної плати сенсора з нанесеним газочутливим шаром розчином H_2PtCl_6 з концентрацією $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л та подальшою його термічною обробкою до 620 °С. Одержання каталізаторів проводили за аналогічною методикою.

Дослідження отриманого наноматеріалу методом ТЕМ проводили на електронному мікроскопі Selmі ПЕМ – 125 К з прискорюючою напругою 100 кВ. Методом РФА сенсорні матеріали вивчали на дифрактометрі Bruker D8 Advance з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$.

Дослідження сенсорних властивостей отриманого матеріалу проводили на спеціальному електричному стенді, конструкція якого наведена в роботі [12]. Температуру газочутливого шару регулювали шляхом зміни потужності нагрівача плати сенсора. Чутливість сенсора (γ) розраховували як відношення величини його електричного опору у чистому повітрі (R_0) до величини його електричного опору у середовищі суміші досліджуваного газу (1000 ppm CO) та повітря – R_{CO} :

$$\gamma = R_0/R_{\text{CO}}$$

Динамічні властивості отриманого сенсора оцінювали за часом його відгуку ($t_{0,9}$) та релаксації (t_{relax}). Час відгуку – це час, який потрібний, аби досягти 90 % значення постійного сигналу сенсора при подачі на нього газу, який аналізується. Час релаксації – це час, за який сигнал сенсора повертається до 10 % від свого стаціонарного значення у чистому повітрі. Характер зміни сигналу сенсора при зміні його газового оточення записували на комп'ютері з використанням мультиметра UT 61 E.

Каталітичні властивості синтезованих наноматеріалів в реакції окиснення CO досліджували в установці проточного типу з хроматографічним аналізом складу газової суміші (хроматограф Shimadzu GC 14, Japan). Мірою каталітичної активності була температура повного перетворення CO.

Результати та їх обговорення.

Методом ТЕМ встановлено, що середній розмір частинок синтезованого нанорозмірного діоксиду олова становить 10-11 нм. Сенсорні наноматеріали, які одержували на основі SnO_2 та Pt/SnO_2 при додаванні карбоксиметилцелюлози та спіканні до 620 °С, складаються переважно зі сферичних частинок із середнім розміром близько 20 та 14-15 нм, відповідно (рис. 1).

Методом РФА для наноматеріалів як з платиною, так і без неї, була виявлена лише фаза каситериту. Відсутність будь-яких рефлексів платиновмісних фаз в дифрактограмі наноматеріалу Pt/SnO_2 , найімовірніше, обумовлена низьким вмістом платини в ньому. Встановлено, що введення платини до нанорозмірного діоксиду олова приводить до значного підвищення його активності в каталітичній реакції окиснення CO. Сенсорний наноматеріал Pt/SnO_2 виявляє високу активність в діапазоні температур 37–110 °С. Температура практично повного перетворення CO на Pt/SnO_2 становить 110 °С.

Дослідження чутливості до 1000 ppm CO сенсорів, створених на основі наноматеріалів SnO_2 та Pt/SnO_2 при різних потужностях нагрівача сенсорів, показало (табл. 1), що введення платини значно збільшує їх чутливість, вірогідно, внаслідок збільшення швидкості реакції окиснення CO на платиновмісних наноматеріалах.

При цьому залежність чутливості від потужності нагрівача сенсора має екстремальний характер, що пов'язано із зміною кількості хемосорбованого кисню при підвищенні температури. Величина максимальної

чутливості сенсора до CO становить $\gamma = 10$ при оптимальній потужності нагрівача 0,3 Вт. Динамічні характеристики сенсора вивчали в оптимальному режимі їх роботи. Як видно з рис. 2, створені на основі наноматеріалів Pt/SnO_2 сенсори мають досить хорошу швидкодію та релаксацію – величина $t_{0,9}$ становить 4,5 с, час релаксації $t_{\text{relax}} = 9,8$ с.

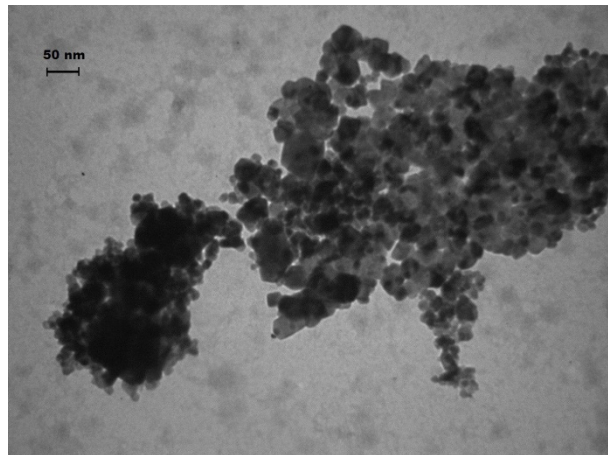


Рис. 1. ТЕМ-зображення сенсорного наноматеріалу Pt/SnO_2

Таблиця 1
Чутливість до 1000 ppm CO сенсорів на основі наноматеріалів SnO_2 та Pt/SnO_2 при різних потужностях нагрівача сенсорів

P, Вт	Чутливість сенсорів до CO	
	Сенсори на основі SnO_2	Сенсори на основі Pt/SnO_2
0,5	1,2	1,4
0,45	1,2	2,0
0,4	1,2	3,7
0,35	1,1	6,0
0,3	1,1	10,0
0,25	1,1	8,0

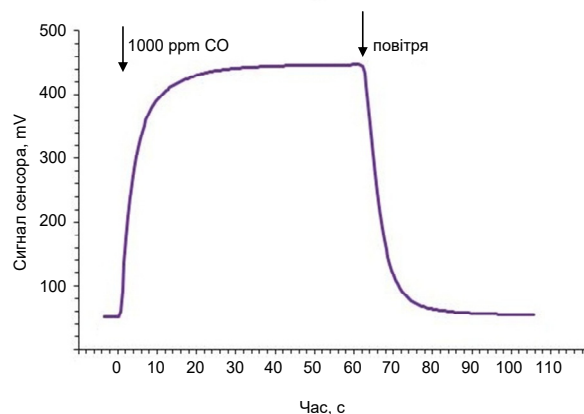


Рис. 2. Зміна величини сигналу сенсора, створеного на основі наноматеріалу Pt/SnO_2 при зміні оточуючого середовища

Висновки. Отримані золь-гель методом напівпровідникові матеріали на основі нанорозмірного SnO_2 з додаванням платини дозволили створити високочутливі до CO адсорбційно-напівпровідникові сенсори. Встановлено, що одержані сенсорні матеріали мають високу каталітичну активність в реакції окиснення CO, що обумовлює і високу чутливість сенсорів, створених на їх основі. Показано, що сенсор на основі Pt/SnO_2 має хороші динамічні властивості, що робить його перспективним для вимірювання мікроконцентрацій CO у повітрі.

Список використаних джерел

- Ananya Dey, Mater. Sci. Eng. C, 2018, 229, 206–217.
- Korotcenkov G., Mater. Sci. Eng. B, 2007, 139, 1–23.
- De G., Licciulli A., Massaro C., Quirini A., Rella R., Siciliano P., Vasaneli L., Sens. Actuators B, 1999, 55(2-3), 134–139.
- Kim J.C., Jun H.K., Huh J.-S., Lee D.D., Sens. Actuators B, 1997, 45, 271–277.
- Barsan N., Koziej D., Weimar U., Sens. Actuators B, 2007, 121, 18–35.
- Roduner E., Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592.
- Mädler L., Roessler A., Pratsinis S.E., Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U., Sens. Actuators B, 2006, 114, 283–295.
- Кучаев В.Л. Кинетика и катализ / В.Л. Кучаев, Л.М. Никитушина, М.И. Тёмкин, 1974. Т. 15(5). – С. 1202–1206.
- Kuchaev V.L., Nikitushina L.M., Tjorkin M.I. Kinetika i kataliz, 1974, 15(5), 1202–1206. (In Russian).
- Daglish A.G., Eley D.D. Actes du 2e congres Internat. de Catalyse, 1; Ed. Technip., Paris, 1961, 2, 1615.
- Oleksenko, L.P., Maksymovych, N.P., Matushko, Buvailo I.P., Derkachenko N.M., Russ. J. Phys. Chem., 2013, 87, 265–269.
- Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvailo A.I., Dollahon N., Sens. Actuators B, 2014, 196, 298–305.
- Fedorenko G.V., Oleksenko, L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Russ. J. Phys. Chem., 2015, 89, 2259–2262.

Надійшла до редколегії 19.11.18

Д. Юрченко, студ., yurchenkod95@gmail.com,

Л. Олексенко, д-р хім. наук,

Н. Максимович, канд. хім. наук,

Г. Федоренко, канд. хім. наук,

И. Матушко, канд. хім. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СЕНСОР МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СОЗДАНИЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА Pt/SnO₂

С использованием золь-гель технологии получены полупроводниковые наноразмерные материалы на основе SnO и Pt/SnO₂. Изучено морфологию, фазовый состав и каталитическую активность в реакции окисления CO полученных наноматериалов. Установлено, что допирование диоксида олова платиной приводит к значительному повышению каталитической активности материалов в реакции окисления CO. Доказано, что сенсоры, изготовленные на основе наноматериалов Pt/SnO₂, проявляют достаточно высокую чувствительность к 1000 ppm CO и имеют хорошее быстродействие.

Ключевые слова: наноматериалы Pt/SnO₂, адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, монооксид углерода, чувствительность, быстродействие.

D. Yurchenko, Student, yurchenkod95@gmail.com,

L. Oleksenko, Dr. Sci.,

N. Maksymovych, PhD,

G. Fedorenko, PhD,

I. Matushko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CARBON MONOXIDE ADSORPTION SEMICONDUCTOR SENSOR CREATED ON THE BASE OF THE NANOSIZED MATERIAL Pt/SnO₂

Nanosized material SnO₂ was obtained by a sol-gel technique to create a sensor purposed for determination of carbon monoxide concentration in air. Platinum was added to the nanosized tin dioxide by a wet impregnation method using H₂PtCl₆ solution. According to TEM data the average size of the SnO₂ particles in the obtained nanosized tin dioxide was equal to 10–11 nm. Sensor nanomaterials based on SnO₂ and Pt/SnO₂ powders which were sintered at 620°C in air consisted of spheric particles with average sizes 20 and 14–15 nm, correspondingly. Phase compositions of the obtained nanomaterials were studied by the XRD method. Only a phase of cassiterite was detected for the nanomaterials with and without platinum. The absence of any reflexes of platinum-containing phases in the diffraction pattern of Pt/SnO₂ is most likely due to the low content of platinum in the material. It was shown that doping the nanosized SnO₂ materials by platinum lead to increase their catalytic activities in the reaction of CO oxidation: the temperature of practically complete conversion of CO at Pt/SnO₂ catalyst was equal to 110 °C.

The sensor created on the base of Pt/SnO₂ nanomaterial was found to be more sensitive to CO than the one created without platinum in the range of its heater power consumption 0.25–0.45 W. High catalytic activity of the Pt/SnO₂ nanomaterial in the reaction of CO oxidation is a reason of such sensor sensitivity increase. The dependence of the sensitivity of the sensor on the heater power consumption has a maximum that can be explained by the change of the amount of oxygen chemisorbed on the sensor gas sensitive layer when the sensor temperature is increased. The maximal sensor sensitivity to CO is $\gamma = 10$ at the optimal heater power consumption of the sensor (0.3 W). The created sensor to CO based on the nanomaterial Pt/SnO₂ was found to be very fast. The response time of the sensor ($\tau_{0.9}$) was equal to 4,5 s and the relax time (τ_{relax}) was equal to 9,8 s.

It was shown that the created sensor based on nanomaterial Pt/SnO₂ has high sensitivity to carbon monoxide and possess good dynamic properties, which makes the sensor to be promising for usage it in gas analytical devices purposed for determination of CO in air.

Keywords: nanomaterials Pt/SnO₂, adsorption semiconductor sensors, carbon monoxide, sensitivity, response and relax time.

УДК 578.864: 633.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).19](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).19)

Л. Міщенко, д-р біол. наук, lmischenko@ukr.net,

К. Криницька, асп.,

В. Павленко, канд. хім. наук, pavlenko_vadim@univ.kiev.ua

А. Дуніч, канд. біол. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МІДІ (III) НА ПРОДУКТИВНІСТЬ ВІРУСІНФІКОВАНИХ РОСЛИН ПШЕНИЦІ ЯРОЇ

Досліджено вплив двох макроциклічних координаційних сполук міді (III) на ріст і розвиток рослин пшениці ярої, уражених вірусом смугастої мозаїки пшениці. Встановлено, що сполуки збільшують масу рослин і вміст сухої речовини залежно від способу обробки. Сполука з протикатіонами літію і калію підвищувала масу наземної частини та кореневої системи, сполука з протикатіоном натрію – вміст сухої речовини в коренях як здорових, так і вірусінфікованих рослин, що свідчить про стимуляцію процесів стійкості рослин пшениці до ВСМП-інфекції.

Ключові слова: координаційні сполуки міді, віруси рослин, вірус смугастої мозаїки пшениці, продуктивність.

Вступ. Вірусні хвороби рослин спричиняють втрати врожаю та погіршення якості продукції. Одним із найбільш розповсюджених в Україні на пшениці озимій та

шкодочинним є вірус смугастої мозаїки пшениці, ВСМП (*Wheat streak mosaic virus*, WSMV) [1, 2]. Питання захисту рослин від фітовірусів приділяється значна