

Н. Котова, канд. хим. наук,  
nkotova61@gmail.com  
Н. Усенко, канд. хим. наук,  
Н. Головатая, канд. хим. наук,  
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

### ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описаны особенности взаимодействия компонентов в жидких сплавах тройных систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), выявленные посредством совместного анализа концентрационных зависимостей энтальпий смешения расплавов, полученных авторами ранее методом высокотемпературной калориметрии, фазовых диаграмм граничных бинарных систем и установления взаимосвязи энтальпийного фактора с типом упорядочения в расплавах исследованных систем. Констатировано наглядное подобие топологии проекций  $\Delta_m H$  расплавов систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) и принципиально иной ход изотермического смешения жидких сплавов системы Al-Ge-Mn. По абсолютной величине значения  $\Delta_m H^{min}$  изменяются от системы к системе. Они приблизительно одинаковы для Al-Ge-Mn(Fe) (около  $-20$  кДж·моль $^{-1}$ ), значительно увеличиваются при переходе от Al-Ge-Fe к Al-Ge-Ni ( $-50$  кДж·моль $^{-1}$ ), и далее существенно уменьшаются при переходе к Al-Ge-Cu ( $-15$  кДж·моль $^{-1}$ ). В расплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) линии экстремального взаимодействия расположены в углу концентрационного треугольника, образованного указанными 3d-металлами, и соединяют концентрации, близкие по составу к наиболее стабильным интерметаллидам в двойных системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Установленные термодинамические свойства расплавов Al-Ge-Fe(Ni, Cu) прежде всего определяются взаимодействием компонентов в граничных бинарных системах Al-Fe(Ni, Cu) и Ge-Fe(Ni, Cu), причем влияние систем Al-Fe(Ni, Cu) преобладает. Для системы Al-Ge-Mn определяющим является взаимодействие компонентов в бинарной системе Ge-Mn. Системы Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуются значительно меньшими теплотами сплавообразования по сравнению с Al-Ge-Ni. Установленные особенности взаимодействия компонентов и отличия в величинах и характере термодинамических функций смешения в указанных системах объясняются особенностями и закономерными изменениями электронного строения 3d металла при переходе в 3d-ряду от Mn к Cu.

Ключевые слова: алюминий, германий, марганец, феррум, никель, купрум, энтальпии смешения.

УДК 543.272.2

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).10)

І. Матушко, канд. хім. наук,  
mipigor@gmail.com,  
Л. Олексенко, д-р хім. наук,  
Н. Максимович, канд. хім. наук,  
Г. Сколяр, пров. інж.,  
О. Роїк, д-р хім. наук,  
Г. Федоренко, канд. хім. наук,  
Л. Луценко, канд. хім. наук,  
О. Ріпко, пров. інж.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

### ГАЗОЧУТЛИВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Із застосуванням методу співосадження та золь-гель технології отримано напівпровідникові мікрокристалічні та нанорозмірні матеріали на основі  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Вивчено морфологію та фазовий склад одержаних матеріалів. Встановлено, що одержані Co-вмісні сенсори, газочутливий шар яких створений на основі нанорозмірного матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0,15 %Sb), виявляють вищу чутливість до мікроконцентрації  $\text{H}_2$  (40 ppm) порівняно з сенсорами з газочутливим шаром, створеним на основі мікрокристалічного матеріалу. Дослідженнями динамічних параметрів сенсорів показано, що сенсори на основі наноматеріалу мають майже вдвічі кращу швидкість та менший час релаксації порівняно з сенсорами на основі мікрокристалічного матеріалу, близького за хімічним складом. Отримані результати пояснено з погляду енергетичної неоднорідності нанорозмірного та мікрокристалічного матеріалів поверхні газочутливого шару сенсорів.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали  $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ , сенсори, водень, чутливість, швидкість.

**Вступ.** Натепер для визначення наявності в повітрі горючих і токсичних газів [1–3] широкого використання набули адсорбційно-напівпровідникові сенсори, які мають багато переваг перед іншими, а саме: високу чутливість до аналізованих газів, стабільність характеристик упродовж періоду використання, малі енергоспоживання та габарити, можливість роботи в широкому діапазоні температур оточуючого середовища. Усі ці якості роблять їх надзвичайно привабливими для створення портативних приладів для контролю наявності шкідливих газів у повітрі. Важливою сферою технології створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є розробка сенсорів водню, адже він є перспективним екологічно чистим паливом [4]. Оскільки водень є вибухонебезпечною речовиною, перехід до технології водневого палива потребує розробки надійних систем для детектування його витоків. Незважаючи на численні дослідження в галузі розробки сенсорів водню, дотепер не створено сенсорів, які б задовольняли всім потребам промисловості, тому завдання пошуку й розробки нових сенсорних матеріалів, а також поліпшення основних характеристик існуючих сенсорів є актуальним.

Для створення ефективних високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів  $\text{H}_2$  велике значення має морфологія сенсорного матеріалу, із якого виготовляється газочутливий шар сенсорів, зокрема, розмір частинок і їхній розподіл за розмірами. Оптимальним тут вважається якомога менший розмір зерен матеріалу та вузький розподіл їх за розмірами: це сприяє збільшенню активної поверхні сенсора та його механічній міцності. Велику роль відіграє також хімічна природа легуючих добавок до основного напівпровідникового матеріалу ( $\text{SnO}_2$ ), каталітичні властивості активуючих добавок металів і їхніх оксидів, а також характер розподілу цих добавок на поверхні наночастинок діоксиду олова.

Перспективним методом одержання нанорозмірних оксидних матеріалів є золь-гель метод [5], який дає змогу контролювати морфологію кінцевого наноматеріалу, варіюючи ряд параметрів, зокрема природу розчинника, час старіння гелю і ксерогелю, pH розчину (у випадку водних розчинів) та інші параметри, які забезпечують можливість одержання нанорозмірного діоксиду олова в порівняно вузькому діапазоні розподілу частинок за розмірами.

Відомо [6], що  $\text{SnO}_2$  має дуже великий електричний опір, який є певною перешкодою для його використання як сенсорного матеріалу. Одним із методів зменшення такого великого електричного опору є додавання до  $\text{SnO}_2$  невеликої кількості добавок п'ятивалентних елементів, наприклад сурми (V) [7–9]. Зокрема, встановлено, що введення до діоксиду олова від 0,15 до 2 мас.% Sb дозволяє зменшити значення електричного опору на декілька порядків [10], а в роботі [9] було показано, що введення 0,15 мас.% Sb забезпечує оптимальне значення електричного опору сенсору під час створення його газочутливого шару на основі мікророзмірного  $\text{SnO}_2$ , одержаного методом співосадження з водних розчинів  $\text{SnCl}_4$  і  $\text{SbCl}_3$ .

Серед каталітично активних добавок, які вводять до складу матеріалу газочутливого шару для збільшення сенсорної чутливості  $\text{SnO}_2$  до водню, перспективними є оксиди кобальту – одні з найбільш активних гетерогенних каталізаторів окиснення  $\text{H}_2$  серед оксидів інших перехідних металів [9]. Крім того, вони є дешевшими порівняно з металами платинової групи (Pt, Pd), які зазвичай використовують для підвищення чутливості сенсорних матеріалів.

Метою роботи є одержання мікророзмірного та нанорозмірного сенсорних матеріалів на основі  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (0,15 мас.% Sb) методом співосадження та золь-гель методом і вивчення основних газочутливих властивостей (чутливості до мікроконцентрації водню та швидкодії) напівпровідникових сенсорів, створених на основі цих матеріалів.

**Матеріали й методика досліджень.** Для отримання мікророзмірного матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (0,15 мас.% Sb) використовували метод співосадження: відповідні гідроксиди олова (IV) і сурми (III) осаджували аміаком із суміші розчинів їх хлоридів у воді (0,15 мас.% у перерахунок на  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), отриманий осад відфільтровували, промивали водою від хлорид-іонів, сушили за  $120^\circ\text{C}$  і спікали за заданим температурним режимом від  $25$  до  $580^\circ\text{C}$  у програмованій печі GERO (Німеччина). Отримували жовтий дрібнокристалічний матеріал. Нанорозмірний діоксид олова отримували з використанням золь-гель технології:  $1,5$  г пентагідрату олова (IV)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{SbCl}_3$  (0,15 % мас. у перерахунок на  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) розчиняли в  $15$  мл етиленгліколю під час нагрівання та перемішування за  $80^\circ\text{C}$ . Отриманий розчин переносили в керамічну чашку та витримували за  $120^\circ\text{C}$  на піщаній бані до випаровування приблизно 80 % розчинника (за об'ємом). Отриманий темно-бурий в'язкий гель витримували для його "старіння" на повітрі за кімнатної температури протягом 30 хв, потім прогрівали в сушильній шафі за температури  $150^\circ\text{C}$  упродовж двох днів. Отриманий таким чином коричневий ксерогель піддавали термообробці за обмеженого доступу повітря за заданим температурним режимом від  $25$  до  $600^\circ\text{C}$  у програмованій печі GERO, унаслідок чого отримували світло-жовтий порошкоподібний матеріал. Обидва матеріали просочували розчином  $\text{CoCl}_2$  із концентрацією  $3,2 \cdot 10^{-2}$  М, із подальшою їхньою сушкою за  $90^\circ\text{C}$  і повторному спіканні кожного з одержаних напівпровідникових матеріалів на повітрі за однаковою температурним режимом (кінцева температура спікання –  $590^\circ\text{C}$ ). Отримані матеріали використовували для виготовлення планарних керамічних адсорбційно-напівпровідникових сенсорів розміром  $2,2 \cdot 2,2 \cdot 0,3$  мм, конструкція яких показана в роботі [11].

Дослідження чутливості сенсорів проводили у спеціальних електричних стендах із використанням атестованих повітряно-водневих газових сумішей у діапазоні концентрацій 40–1145 ppm. Мірою чутливості сенсорів вважали величину ( $\gamma$ ), яку розраховували з відношення

значення величини опору сенсора в чистому повітрі ( $R_0$ ) до значення величини його опору у присутності водню ( $R_g$ ) однієї й тієї ж концентрації (40 ppm  $\text{H}_2$ ). Потужність нагрівача сенсора була використана як аналог температури його газочутливого шару. Динамічні характеристики сенсора оцінювали за часом швидкодії та релаксації у процесі швидкості подачі газу (повітря чи газ, що аналізується) 0,4 л/хв. Мірою швидкодії був час  $t_{0,7}$  та  $t_{0,9}$ , за який величина сигналу сенсора досягає 70 % або 90 % від свого сталого значення під час подачі аналізованого газу. Мірою релаксації був час ( $t_p$ ) за який величина сигналу сенсора зменшувалась на 90 % від величини її сталого значення в аналізованому газі, у процесі подачі на сенсор повітря. Сигнали сенсорів фіксували за допомогою інтегратора SHIMADZU C-R6A (Японія).

Мікрофотографії мікророзмірних матеріалів були отримані на сканувальному електронному мікроскопі (СЕМ). Дослідження отриманого наноматеріалу методом ТЕМ проводили на електронному мікроскопі Selmi PEM – 125 К із прискорюючою напругою 100 кВ.

Вивчення фазового складу одержаних сенсорних матеріалів методом рентгенофазового аналізу проводили на рентгеновському дифрактометрі "ДРОН 3М" (випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ ). Аналіз рентгенограми проводили за положенням дифракційних піків і значеннями міжплощинних відстаней, які розраховували за рівнянням Вульфа – Бреґґа. Остаточну ідентифікацію фази проводили за положенням чотирьох найбільш інтенсивних рефлексів, що характерні для неї, у процесі порівняння експериментальних міжплощинних відстаней із відповідними літературними даними бази ASTM [12].

**Результати досліджень і їхнє обговорення.** Дослідження методом СЕМ морфології мікророзмірного матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , одержаного методом співосадження, показують утворення частинок розміром 1–30 мкм (рис. 1).

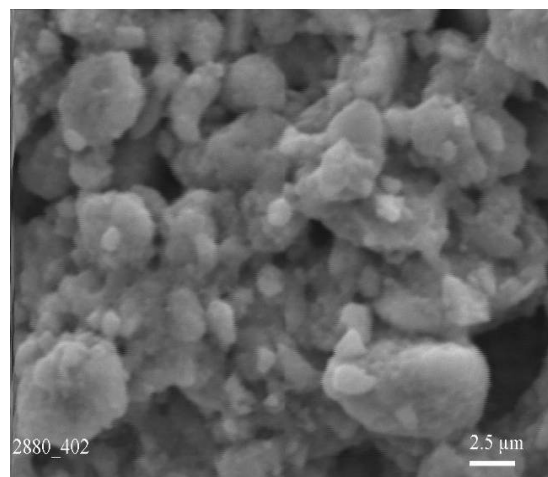


Рис. 1. СЕМ зображення поверхневого шару сенсора на основі мікророзмірного  $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$

Результати дослідження морфології напівпровідникового нанорозмірного отриманого золь-гель методом матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  методом ТЕМ свідчать про утворення нанорозмірних частинок сферичної форми (рис. 2а). Розмір наночастинок знаходиться в діапазоні 5–25 нм із середнім розміром 12 нм. Наявність кільцевої електронної структури свідчить про нанорозмірність отриманого матеріалу (рис. 2б). Аналіз кільцевої електронної структури та порівняння її з даними літератури [13] вказує на тетрагональну структуру нанорозмірного діоксиду олова – каситериту.

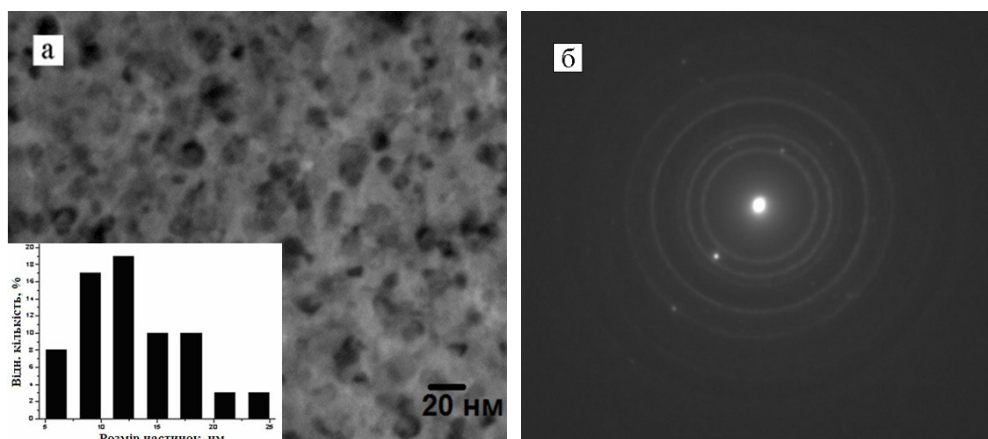


Рис. 2. TEM мікрофотографія отриманого наноматеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (а); кільцева електроннограма  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (б)

Дані електроннографічного дослідження нанорозмірного матеріалу  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (рис. 2б) узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу. Рентгенограми зразків обох матеріалів показали присутність у них тільки рефлексів, що відповідають тетрагональній ( $a \neq c$ ) модифікації  $\text{SnO}_2$  каситериту. Фазу оксиду сурми (V) у мікророзмірному та нанорозмірному матеріалах

$\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  не було виявлено, імовірно, через занадто малий вміст  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  у матеріалах.

У табл. 1 наведено дані чутливості до водню сенсорів із газочутливим шаром на основі отриманих мікророзмірних і нанорозмірних матеріалів за різних температур роботи сенсорів.

Таблиця 1

Залежність величини чутливості сенсора ( $R_0/R_r$ ) від концентрації водню у воднево-повітряній суміші (ppm) за потужностей нагрівача сенсора 0,25 Вт і 0,35 Вт

Концентрація Н <sub>2</sub> , (ppm)	Метод співосадження	Золь-гель метод
	Чутливість сенсорів (R <sub>0</sub> /R <sub>r</sub> )	
Потужність – 0,25 Вт		
45	1,39	3,1
116	1,8	4,5
296	2,4	6,8
540	3,3	8,7
1145	3,7	11,7
Потужність – 0,35 Вт		
45	2,4	3,9
116	3,4	6
296	5	9,9
540	6,2	13,9
1145	8	19,4

Бачимо, що, як за потужності нагрівача сенсора 0,25, так і за 0,35 Вт сенсори на основі матеріалу, одержаного золь-гель методом, демонструють більшу зміну сигналу під час підвищення концентрації водню порівняно з сенсорами, виготовленими з використанням матеріалу, одержаного методом співсаджання. Імовірно, це пов'язано з відносно більшою величиною поверхні наноматеріалу, що узгоджується з даними TEM, які вказують на значно менший розмір наночастинок для цього матеріалу порівняно зі зразком, одержаним методом співсаджання. Це підтверджується також даними вимірів питомої поверхні, які показали, що для наноматеріалу її величина є майже вдвічі більшою ( $S_{\text{пит}} = 32 \text{ м}^2/\text{г}$ ) порівняно з питомою поверхнею мікророзмірного матеріалу ( $S_{\text{пит}} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Важливим параметром, що характеризує придатність сенсора для його практичного використання, є швидкодія. Порівняльне дослідження цього параметру сенсорів проводили за різних значень потужності нагрівача сенсора – 0,25 і 0,35 Вт.

У табл. 2 наведені дані щодо динамічних характеристик (час відгуку  $t_{0,7}$  і  $t_{0,9}$  та час релаксації ( $\tau_p$ ) сенсорів. Бачимо, що для сенсора на основі нанорозмірного  $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  вони є набагато кращими за обох значень потужності нагрівача, ніж для сенсора на основі мікророзмірного матеріалу, причому за більшої температури час швидкодії сенсора та його релаксації стають меншими для сенсорів на основі як нанорозмірного, так і мікророзмірного матеріалів.

Таблиця 2

Швидкодія сенсорів на основі мікророзмірного та нанорозмірного  $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  в атмосфері 40 ppm  $\text{H}_2$ /повітря за різних потужностей нагрівача сенсора

Мікророзмірний Co/SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Нанорозмірний Co/SnO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
t <sub>0,7</sub> , с	t <sub>0,9</sub> , с	T <sub>p</sub> , с	t <sub>0,7</sub> , с	t <sub>0,9</sub> , с	T <sub>p</sub> , с
Потужність нагрівача сенсора, N = 0,25 Вт					
7,2	24	60	3,6	14	43
Потужність нагрівача сенсора, N = 0,35 Вт					
2	4	35	1,3	2,5	21

Отримані результати можна пояснити різним ступенем енергетичної неоднорідності поверхні мікророзмірного матеріалу та наноматеріалу, які використовували в

газочутливому шарі сенсорів. Зокрема, за даними TEM, наноматеріал має більш однорідну поверхню, ніж мікророзмірний матеріал. У свою чергу, величини  $t_{0,7}$  і  $t_{0,9}$

фактично визначаються часом встановлення динамічної рівноваги реакції окиснення  $H_2$  на поверхні сенсора, а  $t_p$  – часом десорбції продуктів цієї реакції ( $H_2O$ ) із поверхні сенсора. Для однорідної поверхні величини  $t_{0,7}$ ,  $t_{0,9}$  і  $t_p$  мають бути меншими, ніж для неоднорідної. Саме тому сенсори з наноматеріалу мають менші значення цих параметрів порівняно з сенсорами, виготовленими з мікрокристалічного матеріалу. Водночас, загальне зменшення  $t_{0,7}$ ,  $t_{0,9}$  і  $t_p$  сенсорів, виготовлених як із мікрокристалічного, так і з нанорозмірного матеріалів, зі збільшенням температури сенсорів пояснюється збільшенням швидкості окиснення водню та швидкістю десорбції продуктів реакції з поверхні сенсорів.

**Висновки.** Встановлено, що золь-гель метод із використанням етиленгліколю як розчинника є ефективним для отримання нанорозмірного сенсорного матеріалу на основі діоксиду олова. Під час проведення порівняльних досліджень  $Co$ -вмісних сенсорів, газочутливий шар яких створений на основі нанорозмірного та мікророзмірного напівпровідникових матеріалів однакового складу ( $SnO_2/Sb_2O_5$  (0,15%  $Sb$ )), встановлено, що сенсори на основі наноматеріалу мають більшу чутливість до мікроконцентрацій водню та кращі показники щодо їхньої швидкодії та релаксації, що вказує на перспективність використання наноматеріалів для створення сенсорів газів.

#### Список використаної літератури

1. Ray S. C. Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique / S. C. Ray, M. K. Karanjai, D. Dasgupta // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 307. – P. 221–227.
2. Yamazoe N. Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors / N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama // *Sens. Actuators, B*. – 1993. – Vol. 4. – P. 283–289.
3. Maksimovich N. P. Device with semiconductor gas sensor for alcohol vapor detection in an exhaled air sample / N. P. Maksimovich, L. E. Yeremina // *Sens. Actuators, B*. – 1993. – Vol. 13. – P. 256–258.
4. Pregger T. Prospects of solar thermal hydrogen production processes / T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 4256–4267.
5. Zhang G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / G. Zhang, M. Liu // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – P. 3213–3219.
6. Patisserie B. CO tin dioxide sensor manufacturing and performances / B. Patisserie, R. Lalauze, C. Pijolat // *The 4th International Meeting on Chemical Sensors: International Conference, 13-17 September 1992: Technical Digest*. – Tokyo, 1992. – P. 1045–1048.

I. Matushko, PhD  
mipigor@gmail.com  
L. Oleksenko, Dr. Sci.,  
N. Maksymovych, PhD  
G. Skolyar, eng.  
O. Roik, Dr. Sci.,  
G. Fedorenko, PhD  
L. Lutsenko, PhD  
O. Ripko, eng.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

7. Adsorption semiconductor detector for malfunction diagnosis of high voltage transformers / N. Maksymovych, O. Ripko, O. Maksymovych, O. Kaskevych, N. Nikitina, V. Ruchko, O. Kuzko, V. Yatsimirsky // *Sens. Actuators, B*. – 2003. – Vol. 93. – P. 321–326.
8. Adsorption semiconductor sensor for diabetic ketoacidosis diagnosis / N. Maksymovych, V. Vorotyntsev, N. Nikitina, O. Kaskevych, P. Karabun, F. Martynenko // *Sens. Actuators, B*. – 1996. – Vol. 35–36. – P. 419–421.
9. Sensitivity to hydrogen of sensor materials based on  $SnO_2$  promoted with 3d metals / I. P. Matushko, V. K. Yatsimirskii, N. P. Maksimovich, N. V. Nikitina, P. M. Silenko, V. P. Ruchko, V. B. Ishchenko // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – Vol. 44. – P. 128–133.
10. Antimony-doped stannic oxide thick film gas sensor: US Patent 4614669: Appl. No 777,123 / L. N. Yannopoulos. – Published 30.09.1986.
11. 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. Buvallo, N. Dollahon // *Sens. Actuators, B*. – 2014. – Vol. 196. – P. 298–305.
12. ASTM Diffraction Date Cards of X-ray Diffraction Data // American Society for Testing and Materials. – Philadelphia, USA. – P. 1946–1996.
13. Вплив методу одержання матеріалів газочутливого шару сенсорів  $H_2$  на основі  $SnO_2$  і  $Sb_2O_5$  на їх властивості / Є. В. Сокових та ін. // *Сучасні проблеми хімії: 11-а Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 19–21 травня 2010 р.*: тези доп. – К., 2010. – С. 147.

#### References

1. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. *Thin Solid Films*, 1997, 307, 221–227.
2. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. *Sens. Actuators, B*, 1993, 4, 283–289.
3. Maksimovich N.P., Yeremina L.E. *Sens. Actuators, B*, 1993, 13, 256–258.
4. Pregger T., Graf D., Krewitt W. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, 34, 4256–4267.
5. Zhang G., Liu M. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 3213–3219.
6. Patisserie B., Lalauze R., Pijolat C. *Proc. 4th Int. Meet. Chem. Sensors, Tokyo, 1992, 1045–1048*.
7. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O., Kaskevych O., Nikitina N., Ruchko V., Kuzko O., Yatsimirsky V. *Sens. Actuators, B*, 2003, 93, 321–326.
8. Maksymovych N., Vorotyntsev V., Nikitina N., Kaskevych O., Karabun P., Martynenko F. *Sens. Actuators, B*, 1996, 36, 419–421.
9. Matushko I.P., Yatsimirskii V.K., Maksimovich N.P., Nikitina N.V., Silenko P.M., Ruchko V.P., Ishchenko V.B. *Theor. Exp. Chem.*, 2008, 44, 128–133.
10. Yannopoulos L.N. US Patent 4614669, No 06/777,123, published 30.09.1986.
11. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvallo A.I., Dollahon N. *Sens. Actuators, B*, 2014, 196, 298–305.
12. ASTM Diffraction Date Cards of X-ray Diffraction Data (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1946–1996).
13. Sokovykh E., Buvallo A., Matushko I., Maksymovych N.P., Oleksenko L.P. *Proc. XI Ukr. Sci. Conf. for Students and PhD students "Actual tasks of chemistry"*, Kyiv, 2010, 147 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 12.11.2020

## GAS SENSITIVE SEMICONDUCTOR NANOMATERIALS FOR CREATION OF HYDROGEN SENSORS

*Co-precipitation method and sol-gel technique were used to prepare semiconductor microcrystalline and nanosized  $SnO_2/Sb_2O_5$  and  $Co/SnO_2/Sb_2O_5$  (0.15 wt.%  $Sb$ ) materials aimed to create high sensitive hydrogen sensors. Morphology and phase composition of the obtained samples were studied by SEM, TEM and XRD methods. It was found that microcrystalline  $SnO_2/Sb_2O_5$  material with particle size of 1–30  $\mu m$  was obtained by a co-precipitation method and nanosized  $SnO_2/Sb_2O_5$  material with particle size of 5–25  $nm$  (an average size – 12  $nm$ ) was obtained by a sol-gel method. Only cassiterite phase was detected for both microcrystalline and nanosized materials.*

*Sensitivity measurements of the sensors were carried out with using of air-hydrogen mixtures in the concentration range of 40 – 1145 ppm  $H_2$ , and dynamic characteristics (response time and relax time) were evaluated for 40 ppm  $H_2$  at different heater power consumptions – 0.25 and 0.35 W. To increase sensitivities of the sensors, cobalt oxide, a known catalyst for hydrogen oxidation, was added to the resulting  $SnO_2/Sb_2O_5$  materials.*

*It was shown that the sensors obtained by a sol-gel method demonstrate more significant sensitivity to hydrogen concentration in comparison with the sensors obtained by a co-precipitation method. It is probably associated with a higher surface area of the nanomaterial that agrees with its smaller particles as compared with the particles of the microcrystalline material. The Co-containing sensors based on the nanosized  $SnO_2/Sb_2O_5$  material are established to reveal higher sensitivity to  $H_2$  than microcrystalline  $Co/SnO_2/Sb_2O_5$  sensors. The Co-containing sensors based on the nanosized  $SnO_2/Sb_2O_5$  material were found to have better dynamic characteristics than microcrystalline  $Co/SnO_2/Sb_2O_5$  sensors. The sensitivities increase and the response and recovery time decrease were found for both sensor materials at increasing of the sensors heater power consumption. The obtained results can be explained with different degree of energy surface heterogeneity of the used materials. The sensor response time is determined by the time of dynamic equilibrium establishment of the hydrogen oxidation reaction on the sensor surface and the recovery time is determined by the time of desorption of the  $H_2$  oxidation reaction products ( $H_2O$ ) from the sensor surface. Because of the processes, the sensor with a gas sensitive layer based on the nanosized material possessing with more homogeneous structure of its surface (according to the obtained TEM data) demonstrates improved gas sensitive properties in comparison with the sensor based on the microcrystalline material. The obtained results concerning the sensitivities to  $H_2$  and the dynamic parameters of the created sensors point to possibility of effective usage of the sensors based on the nanomaterial to detect  $H_2$  in air in the practice.*

**Keywords:** semiconductor  $Co/SnO_2/Sb_2O_5$  materials, sensors, hydrogen, sensitivity, response and recovery time.

И. Матушко, канд. хим. наук  
mipigor@gmail.com,  
Л. Олексенко, д-р хим. наук,  
Н. Максимович, канд. хим. наук,  
Г. Сколяр, ведущ. инж.,  
А. Роик, д-р хим. наук,  
Г. Федоренко, канд. хим. наук,  
Л. Луценко, канд. хим. наук,  
А. Рипко, ведущ. инж.,  
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА

При использовании метода соосаждения и золь-гель технологии получены полупроводниковые микрокристаллические и наноразмерные материалы на основе  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Изучено морфологию и фазовый состав полученных материалов. Установлено, что полученные  $\text{Co}$ -содержащие сенсоры, газочувствительный слой которых создан на основе наноразмерного материала  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0,15 %Sb), демонстрируют большую чувствительность к микроконцентрациям  $\text{H}_2$  (40 ppm) в сравнении с сенсорами с газочувствительным слоем на основе микрокристаллического материала. Исследованиями динамических параметров сенсоров показано, что сенсоры на основе наноматериала имеют почти в два раза лучшее быстродействие и меньшее время релаксации в сравнении с сенсорами на основе микрокристаллического материала, близкого по химическому составу. Полученные данные объяснены с точки зрения энергетической неоднородности наноразмерного и микрокристаллического материалов поверхности газочувствительного слоя сенсора.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы  $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ , сенсоры, водород, чувствительность, быстродействие.

УДК 547.759.4

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).11)

Т. Єгорова, канд. хім. наук  
tve2008@ukr.net,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
Б. Барнич, канд. хім. наук,  
Каліфорнійський університет, Девіс, США,  
З. Войтенко, д-р хім. наук,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

## РЕАКЦИЯ ПИРИДО[2,1-а]ИЗОИНДОЛУ 3 (R)- I (S)- N-α-МЕТИЛБЕНЗИЛМАЛЕИНИДАМИ

Уперше досліджено реакцію *N*-хіральних малеїнімідів із конденсованими ізоіндолами на прикладі піридо[2,1-а]ізоіндолу за стандартних умов для даного перегрупування та в умовах кінетичного контролю реакції в інертній атмосфері за  $-80^\circ\text{C}$  із використанням  $\text{TiCl}_4$  як каталізатора. Показано, що перебіг реакції є аналогічним дослідженому раніше, а продуктами є аддукти перегрупування першого типу, які у твердому стані мають скручений подвійний зв'язок, а в розчинах існують у вигляді суміші атроподіастереомерів унаслідок наявності асиметричного атома Карбону й ускладненого обертання навколо зв'язку C–C між екзоциклічним подвійним зв'язком і 2-( $\alpha$ -піридил)фенільним фрагментом. Співвідношення атроподіастереомерів відрізняється від попередньо досліджених реакцій, у яких не використовувалися оптично активні дієнофіли.

Ключові слова: піридо[2,1-а]ізоіндол, (R)-N- $\alpha$ -метилбензилмалеїнімід, (S)-N- $\alpha$ -метилбензилмалеїнімід, [4+2]-циклоприєднання, асиметрична індукція.

**Вступ.** Селективність хімічних реакцій створює нові можливості керованого синтезу речовин із заданими властивостями для потреб медичної хімії, матеріалознавства й інших суміжних галузей науки. Особливо це стосується такого потужного синтетичного методу побудови нових структур, як [4+2]-циклоприєднання. Натепер відомі різноманітні шляхи вирішення проблеми селективності реакції Дільса – Альдера. Так, для підвищення ендо-селективності використовують умови кінетичного контролю (помірні температури та невеликий час проведення реакції), кислоти Льюїса і спеціально підібрані молекулярні реактори. Для підвищення діастереоселективності та енантіоселективності використовують хіральні субстрати, хіральні реагенти, хіральні каталізатори або хіральне середовище. Іноді ці фактори поєднують і роблять ставку на подвійну асиметричну індукцію. Контроль діастерео- та енантіоселективності визначається стабілізацією одного з можливих перехідних станів. Нас цікавить не лише перевірка можливості асиметричної індукції в реакції Дільса – Альдера, але й програмування цієї індукції на подальший синхронний процес перегрупування першого типу в системі конденсованих ізоіндолів в умовах реакцій [4+2]-циклоприєднання, що потребує вивчення ряду конкретних класичних питань: як проходило реакція з хіральним малеїнімідом, буде відбуватися таке саме перегрупування аддуктів складу 1:2 чи є шанс використати дальню індукцію (асиметричний атом

Карбону в дієнофілі розташований через три сигма-зв'язки від реакційних центрів). Використання хіральних дієнофілів в асиметричних реакціях циклоприєднання для інших типів дієнів описане раніше [1-4], зокрема кілька досліджень присвячені C- та N-хіральним малеїнімідам [5-7]. Так, у роботі [7] подані результати вивчення реакції між різноманітними 1,3-бутадієнами та N- $\alpha$ -метилбензилмалеїнімідом **1**, де у присутності  $\text{TiCl}_4$  чи  $\text{EtAlCl}_2$  за  $-65^\circ\text{C}$  співвідношення діастереомерів складало 15:1.

Ця робота присвячена дослідженню реакції оптично активних ізомерних малеїнімідів **1** і **2** із центральною хіральністю (рис. 1) з циклічними дієнами ряду піридоізоіндолу **3**. Піридо[2,1-а]ізоіндол **3** виявився найбільш зручним об'єктом для першого випадку дослідження асиметричного варіанту реакції Дільса – Альдера серед конденсованих ізоіндолів, оскільки раніше [8] нами було встановлено, що ця гетероциклічна система, на відміну від інших азино- та азоізоіндолів, у реакції циклоприєднання з малеїнімідами **4** утворює винятково аддукти перегрупування першого типу **5** (рис. 2).

Продукти реакції **5** є цікавими у стереохімічному плані: у твердому стані вони мають скручений подвійний зв'язок (кут скручування становить  $7-10^\circ$ ), а в розчинах існують у вигляді суміші атроподіастереомерів унаслідок наявності асиметричного атома Карбону та ускладненого обертання навколо зв'язку C–C між екзоциклічним подвійним зв'язком і 2-( $\alpha$ -піридил)фенільним фрагментом [8]. Нами