

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології**

«На правах рукопису»

УДК _____

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Тетяна ДОНЦОВА

«__» червень 2022 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою «Хімічні технології неорганічних
речовин та водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
на тему: «Фізико-хімічні властивості $Mn-SnO_2$ та $Mo-SnO_2$ синтезованого
різними методами»**

Виконала:

студентка 2 курсу гр. ХН-01мн

Каськова Анна Володимирівна

Керівник:

Доцент, д-р. техн. наук,

Донцова Тетяна Анатоліївна

Рецензент:

Ст. наук. спів., к. фіз.-мат. н., ст. наук. спів

Смертенко Петро Семенович

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студентка _____

Київ – 2022 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-наукова програма «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Тетяна ДОНЦОВА

«__» червень 2022 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Каськовій Анні Володимирівні

1. Тема дисертації «Фізико-хімічні властивості Mn-SnO_2 та Mo-SnO_2 синтезованого різними методами», науковий керівник дисертації Донцова Тетяна Анатоліївна, д-р техн. наук, доцент, затверджені наказом по університету від «05» травня 2022 р. №НС/200/2022
2. Термін подання студентом дисертації 07 червня 2022р.
3. Об'єкт дослідження – нанокристалічний стануму (IV) оксид отриманий золь-гель методом та методом осадження з газової фази, немодифікований і модифікований Mo і Mn
4. Вихідні дані: синтезувати SnO_2 CVD і золь-гель методами, модифікувати його Mn і Mo, дослідити їх фізико-хімічні та електричні властивості.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: синтез порошків SnO_2 методом хімічного осадження з парової фази та золь-гель методом. Визначення площі поверхні отриманих зразків SnO_2 . Модифікація SnO_2 оксидами Mo та Mn методом просочування. Зняття інфрачервоних спектрів отриманих композитів. Нанесення порошків на підкладки та дослідження їх електричних властивостей у атмосфері повітря і CO у діапазоні температур від 20 до 200 °C.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу – презентація результатів експериментальних досліджень.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

«Електричні властивості та чутливість шару стануму (IV) оксиду модифікованого ітрієм у газових сенсорах», Каськова А.В., Донцова Т.А, Х Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» тези доповідей, 23-24 листопада. – У 6-и томах. – Т. I. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2021.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Наукова частина			

9. Дата видачі завдання 14 березня 2022

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Критичний огляд літератури	14.03.2022 – 14.04.2022	
2	Синтез SnO_2 і модифікованих зразків	21.03.2022 – 05.04.2022	
3	Дослідження фізико-хімічних властивостей порошків	06.04.2022 – 20.04.2022	
4	Матеріали, експериментальні методики, методи дослідження	10.04.2022 – 17.04.2022	
5	Отримання вольт-амперних характеристик	06.05.2022 – 29.05.2022	
6	Експериментальна частина	17.04.2022 – 24.05.2022	
7	Startup проєкт	24.05.2022 – 31.05.2022	
8	Оформлення дипломної роботи	01.06.2022 – 04.06.2022	
9	Підготовка презентації і доповіді	04.06.2022 – 05.06.2022	
10	Передзахист	06.06.2022	

Студент

Анна КАСЬКОВА

Науковий керівник

Тетяна ДОНЦОВА

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 90 с., 26 рис., 8 табл., 85 посилань, 3 додатки.

Об'єкт дослідження – нанокристалічний стануму (IV) оксид отриманий золь-гель методом та методом осадження з газової фази, немодифікований і модифікований оксидами Mo і Mn.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості нанокристалічних SnO_2 , Mn-SnO_2 та Mo-SnO_2 .

Мета роботи полягає у синтезі нанокристалічного SnO_2 осадженням з газової фази (CVD) та золь-гель методом, їх модифікація оксидами молібдену та мангану, дослідження фізико-хімічних властивостей та вивчення електричних характеристик.

Проведено синтез нанокристалічного SnO_2 методами CVD і золь-гель. Синтезовані зразки стануму (IV) оксиду модифіковано методом просочення. Одержані зразки досліджено ІЧ-спектроскопією та за адсорбцією-десорбцією азоту. Отримано вольт-амперні характеристики зразків на основі SnO_2 у середовищі повітря і суміші повітря і карбону (II) оксиду та порівняно їх властивості. Представлено стартап проєкт «Датчики карбону (II) оксиду на основі нанокристалічного SnO_2 ». Досліджено основні загрози та можливості зовнішнього та зовнішнього оперативного середовища, розраховано собівартість виробництва сенсорів.

Результати досліджень можуть бути застосовані під час розробки хеморезистивних сенсорів на основі SnO_2 .

СТАНУМУ (IV) ОКСИД, МАНГАНУ (IV) ОКСИД, МОЛІБДЕНУ (VI) ОКСИД, МЕТАЛОКСИДНІ СЕНСОРИ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД, МЕТОД ПАРОГАЗОВОГО ТРАНСПОРТУ

ABSTRACT

Explanatory note 90 pages, 26 figures, 8 tables, 85 references, 3 appendices.

The object of the study is nanocrystalline tin (IV) oxide produced by sol-gel and chemical vapor deposition, unmodified and modified by Mo and Mn oxides.

The subject of the study is the physicochemical properties of nanocrystalline SnO_2 , Mn-SnO_2 and Mo-SnO_2 .

The aim of the work is the synthesis of nanocrystalline SnO_2 by chemical vapor deposition (CVD) and sol-gel methods, their modification with molybdenum and manganese oxides, the investigation of physicochemical properties and the study of electrical characteristics.

The synthesis of nanocrystalline SnO_2 by CVD and sol-gel methods was carried out. Synthesized samples of (IV) oxide state were modified by soaking method. The obtained samples were investigated by IR- spectroscopy and nitrogen adsorption-desorption method. The current–voltage characteristics of SnO_2 -based samples in air and mixture of air and carbon (II) oxide were obtained and their properties were compared. The project “Carbon (II) oxide sensors based on nanocrystalline SnO_2 ” is presented. The main threats and opportunities in the external and external operational environments are investigated and the cost of sensor production is calculated.

The results of the research can be applied to the development of SnO_2 -based chemoresistive sensors.

TIN (IV) OXIDE, MANGANESE (IV) OXIDE, MOLYBDENUM (VI) OXIDE, METALOXIDE SENSORS, SOL-GEL METHOD, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП.....	9
1 КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	11
1.1 Характеристика, властивості та використання стануму (IV) оксиду	11
1.2 Сучасні методи синтезу SnO ₂ для використання в газових сенсорах....	18
1.2.1 Гідротермальний метод	18
1.2.2 Метод випаровування.....	19
1.2.3 Золь-гель метод.....	20
1.2.4 Метод паро-газового транспорту	21
1.2.5 Метод електроспінінгу	24
1.3 Способи підвищення чутливості та селективності плівок на основі стануму (IV) оксиду	26
1.4 Особливості детектування CO чутливими шарами на основі SnO ₂	28
2 МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
2.1 Характеристика вихідних матеріалів і продуктів синтезу	33
2.2 Методики отримання зразків	34
2.2.1 Отримання стануму (IV) оксалату	34
2.2.2 Отримання стануму (IV) оксиду CVD-методом	35
2.2.3 Синтез стануму (IV) оксиду золь-гель методом	36
2.2.4 Модифікація зразків	37
2.3 Фізико-хімічні методи дослідження	39
2.3.1 Інфрачервона спектроскопія	39
2.3.2 Статико-об'ємний метод визначення питомої поверхні	39

2.3.3 Скануюча електронна мікроскопія	40
2.3.4 Вимірювання вольт-амперних характеристик і чутливості	40
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	41
3.1 Дослідження стану (IV) оксиду	41
3.2 Дослідження модифікованих зразків Mn-SnO ₂ і Mo-SnO ₂	43
3.3 Дослідження вольт-амперних характеристик і чутливості підкладинок	46
4 STARTUP ПРОЄКТ	53
ВИСНОВКИ	69
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	71
ДОДАТКИ	80
ДОДАТОК А	81
ДОДАТОК Б	84
ДОДАТОК В	86

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп;

СВ – зона провідності;

VB – валентна зона;

CVD (chemical vapor deposition) – метод осадження з газової фази;

ІЧ – інфрачервоний;

ВАХ – вольт-амперні характеристики;

НТП – науково-технічний прогрес.

ВСТУП

Стануму (IV) оксид є киснево-дефіцитним напівпровідником *n*-типу з великою шириною забороненої зони, 3,6 еВ, оптичною прозорістю, електронною провідністю та високою питомою площею поверхні. Завдяки своїм властивостям він має широкий спектр застосувань у сучасному світі, наприклад, у літій-іонних акумуляторах, сонячних батареях, рідкокристалічних дисплеях, як каталізатор у органічному синтезі та, оскільки SnO_2 виявляє чутливість до різних відновлювальних та окиснювальних газів, в якості чутливого шару газових сенсорів.

Він показує чутливість до парів спиртів, ацетону, метану, аміаку, оксидів карбону, азоту та сульфур, сірководню тощо. Однак, застосування чистого SnO_2 обмежене недостатньою селективністю та високою робочою температурою.

CO є дуже важливим цільовим газом через його токсичність, яка у поєднанні з відсутністю запаху, робить його дуже небезпечним у домашніх господарствах, що використовують печі для опалення та в ряді промислових процесів, у яких зустрічаються неповні процеси згоряння.

Відомо багато способів синтезу нанокристалічного стануму (IV) оксиду, найбільш розповсюдженими серед яких в науковій літературі є золь-гель метод та метод парогазового транспорту, саме тому перспективним є порівняння двох цих методів.

В останні роки досліджуються і вивчаються різноманіття методів для зменшення впливу водяної пари, а також збільшення чутливості і селективності датчиків на основі SnO_2 . Серед них особливо звертають увагу на допування оксидами металів. На основі літературних джерел селективність до CO зростала при модифікації стануму (IV) оксиду оксидами мангану та молібдену.

Отже, метою роботи було синтезувати нанокристалічний SnO_2 осадженням з газової фази (CVD) та золь-гель методом, провести

модифікацію оксидами молібдену та мангану, дослідити фізико-хімічні властивості та вивчити електричні характеристики.

1 КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Характеристика, властивості та використання стануму (IV) оксиду

Стануму (IV) оксид (SnO_2), за нормальних умов має вигляд білого, жовтуватого або сірого кольору. Кристали нерозчинні у воді, розчинні у концентрованих сульфатній та хлоридній кислотах [1]. Температура плавлення становить 1500–1630 °C, температура кипіння 1800–1900 °C [2].

Стануму (IV) оксид показує хімічну стабільність за високих температур, високу поверхневу адсорбцію, оптичну прозорість у зоні видимого світла і хороші електричні та електрохімічні властивості. Завдяки його властивостям, що знайшли застосування в різноманітних галузях, він став об'єктом багатьох досліджень останніх років.

У природі зустрічається у вигляді мінералу касситериту, що знаходиться в гідротермальних жилах і пегматитах пов'язаних з гранітними інтрузіями [3]. Завдяки своїй довговічності також часто зустрічається зосередженим в алювіальних розсипних відкладеннях, іноді у достатньо великих кількостях. Також може осаджуватись з вулканічного газу за температур 240–550 °C.

Кристали стануму (IV) оксиду мають структуру рутилу, тетрагональний тип симетрії, просторова група $P4_2/mnm$.

У таблицях 1.1 і 1.2 представлено параметри елементарної комірки і координати атомів.

Таблиця 1.1 – Параметри елементарної комірки

a	0,47374 нм	α	90°
b	0,47374 нм	β	90°
c	0,31864 нм	γ	90°

Таблиця 1.2 – Координати атомів

a	b	c
Sn		
0	0	0
0,5	0,5	0,5
O		
0,1934	0,8066	0,5
0,3066	0,3066	0
0,6934	0,6934	0
0,8066	0,1934	0,5

Елементарна комірка зображена на рисунку 1.1 [4].

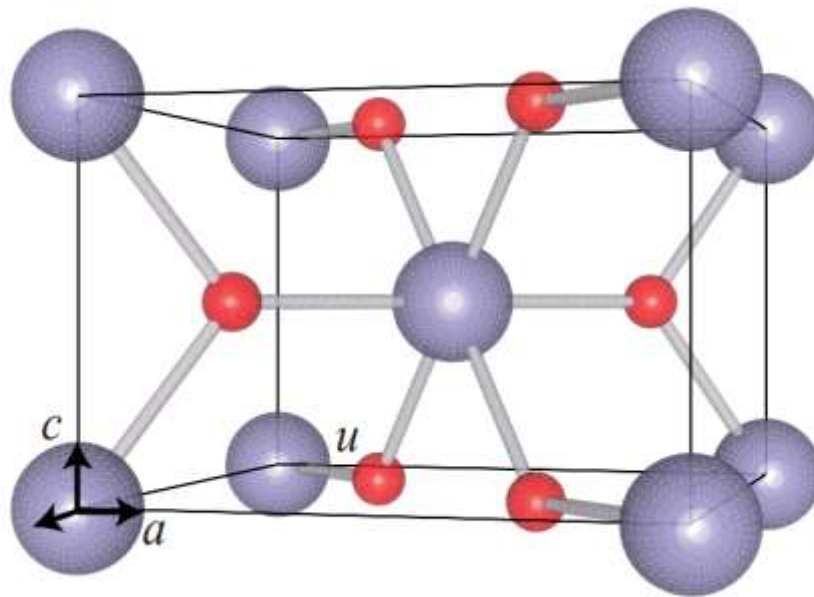


Рисунок 1.1 – Елементарна комірка стануму (IV) оксиду, де сині сфери представляють атоми стануму, червоні – оксигену

Відомо про існування різних морфологій низьковимірного SnO_2 . Існують нуль-вимірні (0D) наночастинки, одновимірні (1D) нанотрубки, нанострижні, нанопояси, нанонитки, двовимірні (2D) нанолисти та тривімірні (3D) структури, що самостійно збираються з простіших структур за рахунок різноманітних сил взаємодії [5].

Приклади вигляду структур наведено на рисунках 1.2–1.4.

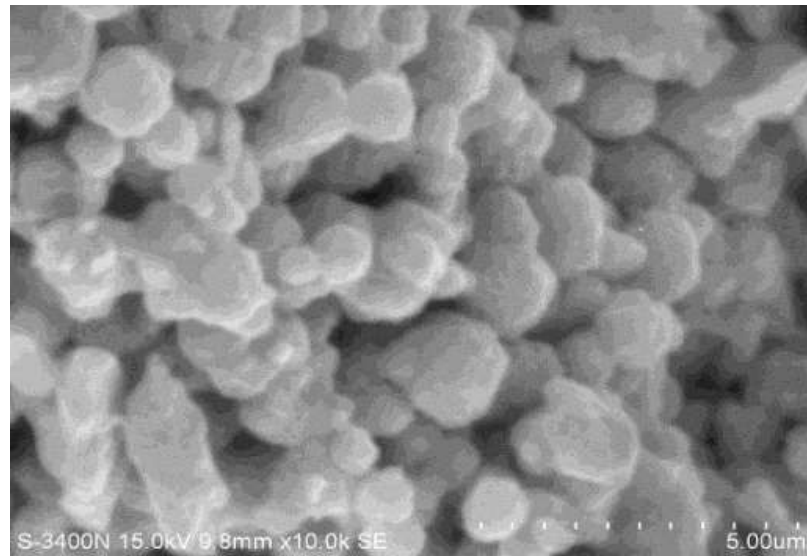


Рисунок 1.2 – Вигляд 0D структури [6]

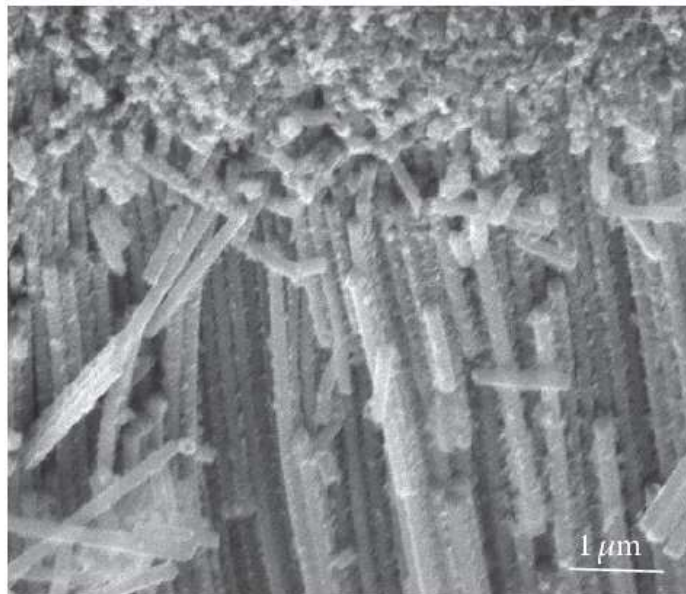


Рисунок 1.3 – Вигляд нанониток – 1D структур SnO_2 [7]

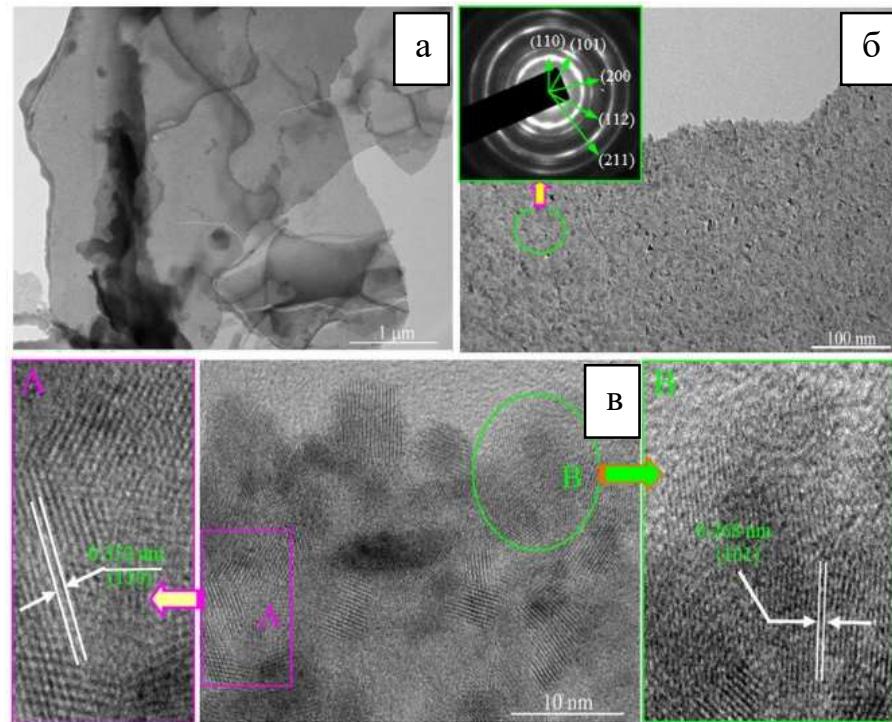
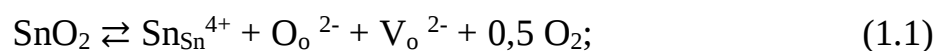


Рисунок 1.4 – Зображення нанолістів (2D структура) SnO_2 на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ): а) ТЕМ-зображення з малим збільшенням; б) ТЕМ-зображення з високим збільшенням (HRTEM). Вставка: зображення дифракції електронів у вибраній області. в) HRTEM-зображення, розгорнуте по решітці. Збільшене HRTEM-зображення зазначеної області А і В показує міжплощинну відстань наночастинок SnO_2 з кристалічною гранню (110) і (101) [8]

Стануму (IV) оксид являється напівпровідником n-типу. Його електропровідність виникає через існування точкових дефектів, які виступають донорами або акцепторами електронів [9].

Відхилення від стехіометричного складу, природа та концентрації чужорідних атомів, включених до складу кристалічної решітки впливають на фізичні властивості SnO_2 . Оскільки стануму (IV) оксид є напівпровідником n-типу, донорами в чистому SnO_2 будуть або кисневі вакансії, V_o , або проміжні атоми стануму, Sn_i . Виходячи з цього, можливі наступні реакції:



При використанні для синтезу прекурсорів, що містять хлорид-іони, можлива поява хлору у кристалічній ґратці SnO_2 через подібні іонні радіуси: $1,88 \text{ \AA}$ і $1,40 \text{ \AA}$ для хлору (Cl^-) і кисню (O^{2-}) відповідно. Подібність розмірів призводить до включення іонів хлору в решітку SnO_2 на місцях іонів кисню. Оскільки хлор має на одну орбіталь $2p$ менше, ніж кисень, заміщення іонів O^{2-} іонами Cl^- призводить до збільшення кількості вільних електронів на одиницю формули SnO_2 . Для кожного заміщеного хлору атом стану утримує зайвий електрон на орбіталі $5s$, який входить у зону провідності ґратки [10-12].

Ширина забороненої зони становить $3,6 \text{ eV}$ при 300 K . Досліджено, що дозволені прямі переходи електронів в кристалах SnO_2 знаходяться при $3,57 \text{ eV}$ ($3,7 \text{ eV}$) і $3,93 \text{ eV}$ ($4,1 \text{ eV}$) для випромінювання поляризованого перпендикулярно і паралельно, відповідно [13]. Непрямі переходи були знайдені при $3,42$ та $3,72 \text{ eV}$ для світла, поляризованого перпендикулярно та паралельно осі c відповідно.

Незважаючи на те, що SnO_2 є бінарним оксидом з досить високою симетрією та його структура вивчається теоретично та протягом багатьох років, його структура рівнів все ще не до кінця зрозуміла. Причини цього полягають у тому, що елементарна комірка містить досить велику кількість атомів і вплив кулонівської взаємодії на збуджені стани системи, що досліджуються за допомогою оптичних експериментів, значний. Велика кількість атомів в елементарному осередку призводить до появи множини смуг з різним характером симетрії на межі валентного рівня, які енергетично знаходяться близько одна до одної.

Велика ширина забороненої зони сприяє фотоактивації в ультрафіолетовому діапазоні електромагнітного спектру і робить цей матеріал ідеальними фотокаталізаторами для руйнування різних органічних забруднювачів.

Як було зазначено вище, SnO_2 має кисневі вакансії, які можуть захопити електрон утворюючи $V_{\text{O}}^\bullet$ стан. При фотозбудженні SnO_2

утворюються позитивні дірки у валентній зоні і негативні електрони в зоні провідності. По-перше, дірки у валентній зоні і негативні електрони в зоні провідності можуть радіаційно рекомбінувати, а по-друге, дірки на валентному рівні можуть бути захоплені в пастки на місцях кисневих вакансій (рисунок 1.5) [14]. Захоплена дірка тунелює назад для рекомбінації з електроном у глибокій пастці $V_o^{\cdot}$ для утворення $V_o^{\cdot\cdot}$ центру на поверхні частки. Потім відбувається рекомбінація центру $V_o^{\cdot}$ з електроном в зоні провідності.

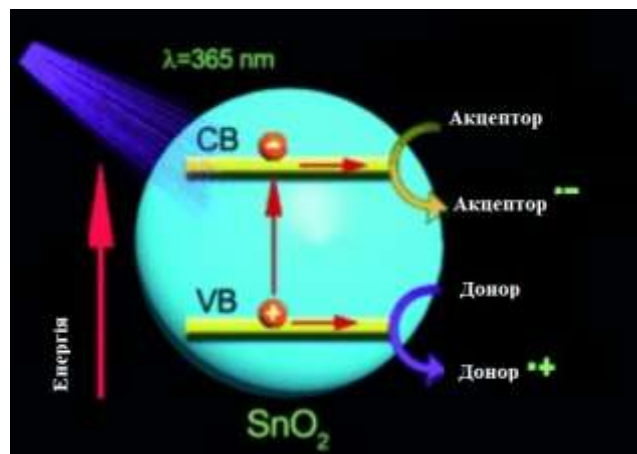


Рисунок 1.5 – Механізм фотокаталізу на SnO_2

Поверхневі дефекти в нанокристалах SnO_2 можуть діяти як активні центри для захоплення фотоіндукованих електронів та ефективно уповільнювати рекомбінацію фотоіндукованих електронів та дірок, що значно підвищує фотокаталітичну активність. Структури з оболонкою ядра, такі як $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, SnO_2/ZnO , SnO_2/CdS , $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ та інші можуть мати потенціал для поліпшення фотокаталітичної активності SnO_2 через більш високий поділ зарядів при фотозбудженні.

SnO_2 напівпровідник який також виявляє феромагнетичні властивості. Оптиелектронні властивості в поєднанні з феромагнетизмом робить SnO_2 хорошим кандидатом для новітніх магнітних оптиелектронних пристроїв [15].

Стануму (IV) оксид використовується у каталізі для отримання деяких органічних сполук, зокрема гетероциклічних, оскільки використання гетерогенного каталізу зведе до мінімуму відходи та використання небезпечних хімічних речовин, а також підвищить селективність та реакційність органічних перетворень [16, 17].

Покриття зі стануму (IV) оксиду є досить гнучким, щоб його електропровідність залишалася у бажаному діапазоні антистатичних матеріалів, незважаючи на механічні маніпуляції [18].

В останні роки зросла зацікавленість суспільства в енергії, що отримується з відновлюваних ресурсів. SnO_2 знайшов своє застосування у сонячних батареях і був застосований у багатьох успішних сучасних перовскітних сонячних елементах завдяки своїм сприятливим властивостям, таким як висока гнучкість, ширина забороненої зони та глибокі валентна і зона провідності [19, 20].

Отримана енергія потребує зберігання і нові електродні матеріали з високою щільністю енергії та довготривалою циклічною стабільністю, як і раніше, дуже бажані. Перспективним матеріалом для цього являється SnO_2 , який має теоретичну ємність 782 mA h g^{-1} для введення іонів літію, що більш ніж у два рази вище, ніж у комерційного графіту [21].

Завдяки швидкості відгуку скручених нематичних осередків створених з використанням тонких плівок SnO_2 стає можливим його використання у рідкокристалічних дисплеях [22].

Газові сенсори на основі SnO_2 мають велике значення в області виявлення токсичних газів. Металооксидні напівпровідникові датчики газу мають ряд переваг, включаючи низьку вартість виробництва, термічну стабільність, високу чутливість, швидкий час відгуку та відновлення, простий електронний інтерфейс, простоту використання, низьку вартість обслуговування та здатність виявляти великі кількості газу [23, 24]. Їх широко вивчають з ціллю застосування при визначенні якості повітря,

виявлення горючих та вибухових газів та моніторингу навколишнього середовища.

1.2 Сучасні методи синтезу SnO_2 для використання в газових сенсорах

З усіх напівпровідникових оксидів металів SnO_2 найчастіше використовується в якості матеріалу для сенсорів на основі напівпровідникових оксидів. Для отримання наноструктурного SnO_2 різних розмірів використовуються наступні методи синтезу: гідротермальний, випаровування, золь-гель, метод парогазового транспорту або хімічне осадження з парової фази (CVD) та електроспінінг та багато інших.

1.2.1 Гідротермальний метод

Гідротермальний метод класифікується як м'який хімічний метод під час якого розчинник та прекурсор закривають в реакційній ємності і нагрівають до температур вище $100\text{ }^\circ\text{C}$. Він оснований на тому, що при підвищенні температури та тиску властивості води значно змінюються. Діелектрична проникність зменшується з температурою, і розчинник стає менш полярним. Хоча багато солей стають все більш розчинними з температурою, ця поведінка змінюється при наближенні до критичної точки, де розчинність різко знижується [25, 26].

Термічна обробка отриманих даним методом оксидів покращує кристалічність і видиму емісію. При гідротермальному синтезі структура і склад SnO_2 залежить від розчинника, складу розчину, концентрації розчину, сурфактанту, значення pH і часу [27].

Як приклад, дослідження Talebian та Jafarinezhad [28] показало вплив часу старіння і температури на морфологію SnO_2 отриманого зі $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у середовищі етанолу і води, для регулювання pH застосовувався NaOH. Так, при часі витримки 48 годин за температури $190\text{ }^\circ\text{C}$ утворилась наноквітка, при 24 годинах і $190\text{ }^\circ\text{C}$ утворився нанострижень, при 20 годинах і $160\text{ }^\circ\text{C}$ – нанокапуста і при 20 годинах за $100\text{ }^\circ\text{C}$ утворились наносфери.

Метод представляє інтерес оскільки він масштабуємий і екологічний, оскільки використовує порівняно безпечні і нетоксичні розчинників. Окрім цього метод забезпечує високий вихід, не потребує високих температур і дає можливість використовувати велику кількість солей в якості прекурсорів.

1.2.2 Метод випаровування

Метод випаровування оснований на розпиленні чистих сполук стануму у струмені повітрі.

У дослідженні проведеному Hyoun Woo Kim et al [29] чисті порошки стануму були поміщені в алюмінієвий човник, який розмістили у середину кварцевої трубки, вставленої в горизонтальну трубчасту піч. Під час експерименту піч підтримувалася при температурі 850 °C протягом 2 годин та постійному тиску з потоком повітря. Середній діаметр синтезованих частинок збільшувався з підвищенням температури зростання в діапазоні 780-850 °C. Провідність осаджених плівок залежала від структури плівок та температури підкладки.

Geun-Hyoung Lee у своїй роботі [30] описує методику отримання кристалів SnO_2 у формі сфер та нанопоясів без використання підкладки та каталізаторів. Вигляд частинок отриманий на скануючому електронному мікроскопі приведено на рисунку 1.6.

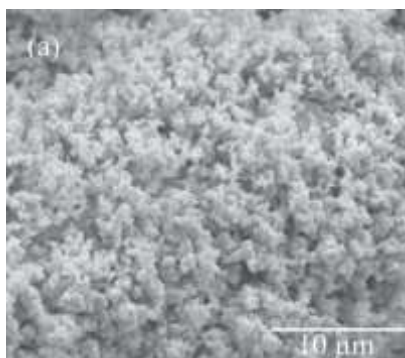


Рисунок 1.6 – Наночастинки у формі сфер отримані методом випаровування

Процес синтезу відбувався за температури 1200 °C, у середовищі повітря і при атмосферному тиску.

1.2.3 Золь-гель метод

Золь-гель процес є мокрим хімічним методом для отримання нанокристалічних частинок оксидів металів. У цьому методі прекурсор розчиняється у воді або спирті і перетворюється на гель при нагріванні та перемішуванні шляхом гідролізу або алкоголізу.

Золь-гель процес може бути описаний як утворення сітки оксиду внаслідок реакції поліконденсації молекулярного прекурсора у рідині [31].

В якості другої рідини для формування гелю можуть використовуватись спирти. Sirajul Haq et al у своїй роботі використовували ізопропіловий спирт який додавали по краплях у водний розчин [32], Asha Sharma et al [33] використовували етиленгліколь на основі якого готувався розчин. В зазначених методиках температура обробки гелю не перевищує 473 K. Xi-Taο Yin et al пропонують [34] методику синтезу з використанням $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, етиленгліколю або поліетиленгліколю і лимонної кислоти яка дозволяє одразу наносити стійко суміш на підложки.

Деякі методики [35, 36] не потребують використання органічних сполук. Можливе отримання нанокристалічного SnO_2 зі сполук двохвалентного стану. М. Duhan пропонує методику з використанням $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та оцтової кислоти, рН суміші доводиться натрій гідроксидом до 7 після чого здійснюється старіння золю при інтенсивному перемішуванні протягом 1 години [37]. Осад промивається і прожарюється протягом 2 годин за температури 773 K.

На процес впливає температура, рН, час старіння, природа розчинників і прекурсорів, концентрація золю.

Концентрування золю призводить до зміщення краю поглинання у бік більш коротких довжин хвиль, тому що зменшення концентрації золю зменшить розмір наночастинок, а менший розмір наночастинок краще поглинає короткі довжини хвиль і збільшує ширину заборонної зони [38].

Зниження рН призводить до високого ступеня агрегації частинок (утворення кластерів) через утворення між ними зв'язків (Sn-O-Sn). Окрім цього, плівки SnO₂ отриманні з розчинів з нижчим рН відрізняються високою електропровідністю [39].

При збільшенні часу старіння у присутності температури відпалу (від 400 °C і вище) товщина плівок SnO₂ була прямо пропорційна в'язкості розчину [40], а також покращувалася кристалізація тонких плівок та зменшувалися дефекти кристалічної структури. Повне видалення гідроксильних груп відбувається приблизно при температурі кальцинації, яка становить 600 °C.

Золь-гель метод має ряд переваг завдяки своїй простоті, легкості контролю складу плівки, безпеки, низькій вартості апаратури та сировини і гомогенності продукту. Як і гідротермальний метод, золь-гель метод масштабуємий і дозволяє отримувати частинки контрольованого розміру і морфології з високим виходом.

1.2.4 Метод паро-газового транспорту

Хімічне осадження з парової фази (CVD-метод) включає формування тонкої твердої плівки на матеріалі підкладки в результаті хімічної реакції прекурсорів що переходять у газову фазу. Хімічна реакція прекурсорів відбувається в газовій фазі, а продукт осаджується на підкладки [41]. Даний момент дозволяє отримувати 1D структури SnO₂.

Хімічне осадження з парової фази – недорогий та універсальний процес, здатний виробляти плівки високої якості, що робить його вигідним для комерційного застосування. В якості прекурсорів можна використовувати солі стануму, що термічно розкладаються, такі як (CH₃)₂SnCl₂, n-C₄H₉SnCl₃, SnC₂O₄, SnI₄, SnCl₄ та інші [42-44].

Метод паро-газового транспорту дозволяє отримувати частинки високої чистоти завдяки тому, що в основі покладено реакції розкладу. Даний процес має просту реалізацію і високий вихід продукту. Окрім цього,

процес дозволяє легко змінювати параметри синтезу і отримувати висококристалічні частинки різноманітної морфології

CVD метод – це складний процес, що включає і газофазну хімію, і хімію поверхні, а також гідродинаміку реакторної системи. Проєктування процесів CVD у промисловості рідко ґрунтується на науковому підході, а скоріше на емпіричних результатах та досвіді. В результаті оптимальні умови не завжди досягаються. Наприклад, низька продуктивність процесу виходу продукції та високий відсоток відбраковування продукції (зазвичай через оптичні неоднорідності) є не рідким явищем.

Реакції можуть ініціюватися під дією тепла, високочастотного випромінюванням, наприклад ультрафіолетового, або з використанням плазми. Найчастіше використовується перший метод.

Вирощування зазвичай проводять у трубчастій печі для отримання потрібного температурного градієнта. Вихідний матеріал після випаровування транспортується газоносієм до місця зростання, де він зароджується. Зародження може починатися з частинки (цільовий матеріал) або каталізатору за механізмами перетворення пара-тверде тіло, пара-рідина-тверде тіло [45].

Хімічні реакції, що призводять до утворення плівки оксиду може бути надзвичайно складними та сильно залежать від кількох факторів, включаючи природу прекурсору та його концентрацію, природу та концентрацію джерела кисню, температури та часу перебування. Так, при слабкому потоці газоподібного кисню реакція утворення SnO_2 протікає повільніше. Крім того, швидкість осадження тісно пов'язана з деталями взаємодії при перенесенні маси в реакторі і хімічними реакціями, які можуть відбуватися як в газовій фазі, так і на поверхні.

У роботі I. Sayago et al [46] розкривається вплив температури на структуру SnO_2 . При температурі 700 °C спостерігається рівномірне розподілення наночастинок малого діаметра. Також утворюється кілька розсіяних дрітків. При 800 °C спостерігається висока щільність однорідних

нанодротів товщиною 30 – 400 нм, що утворюють переплетені мережі. Також спостерігається наявність розгалужених нанопроводів. При температурі 900°C спостерігається низька щільність нанопроводів, розсіяних по всій поверхні. нанодроти ростуть паралельно поверхні і характеризуються короткою довжиною, великим діаметром (сотні нанометрів) і дефектною структурою. СЕМ зразків наведено на рисунку 1.7.

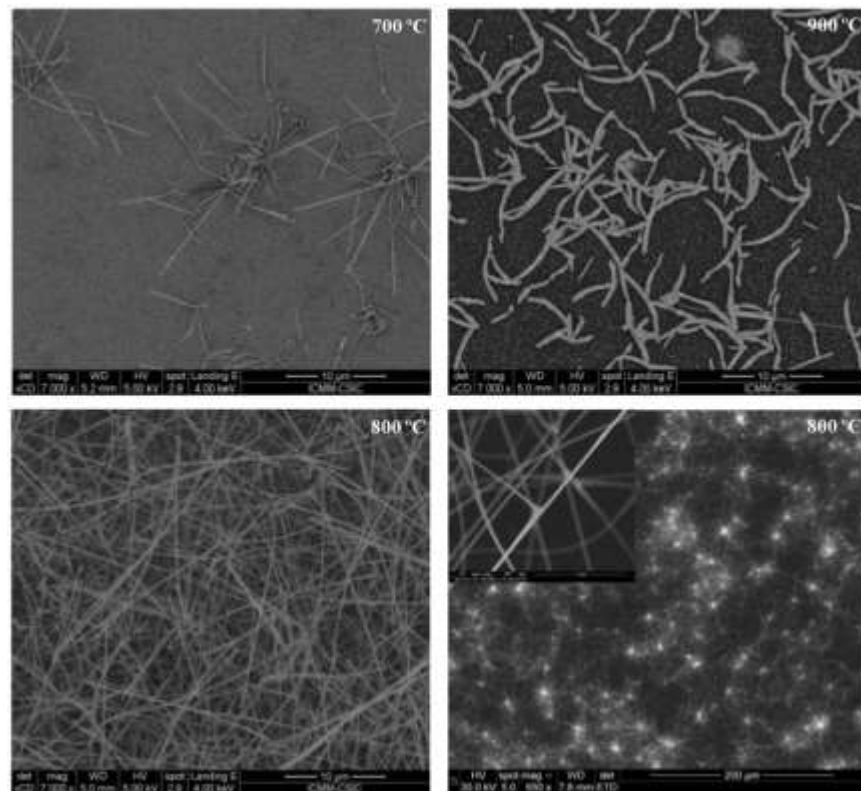


Рисунок 1.7 – СЕМ зображення зразків SnO_2 отриманих за температур 700 °C, 800 °C та 900 °C

Дослідження Maleki та Rozati [47] показало, що за низьких температур осадження при розкладанні SnCl_2 опір отриманих шарів високий, але він зменшується зі збільшенням температури осадження до мінімуму при температурі близько 400-500 °C, а потім знову збільшується внаслідок усунення кисневих вакансій. Початкове зменшення відбувається через збільшення розміру зерна та кристалічності шару при підвищенні температури. Також це дослідження показало, що отримання 1D структур

цим методом можливо і без каталізатора, але, у такому випадку, нанодропи приєднуються до інших структур. В якості каталізаторів можна використовувати золото та інші благородні метали.

1.2.5 Метод електроспінінгу

Електроспінінг є відносно простою та універсальною технікою для отримання мікро- та нановолокон полімерів, нанесених на підкладку. Ці полімери зазвичай демонструють високу пористість та високу питому поверхню.

На рисунку 1.7 [48] показано вигляд волокон, отриманих методом електроспінінгу з використанням полівінілпіролідону (ПВП) та стануму (II) 2-етилгексаноату.

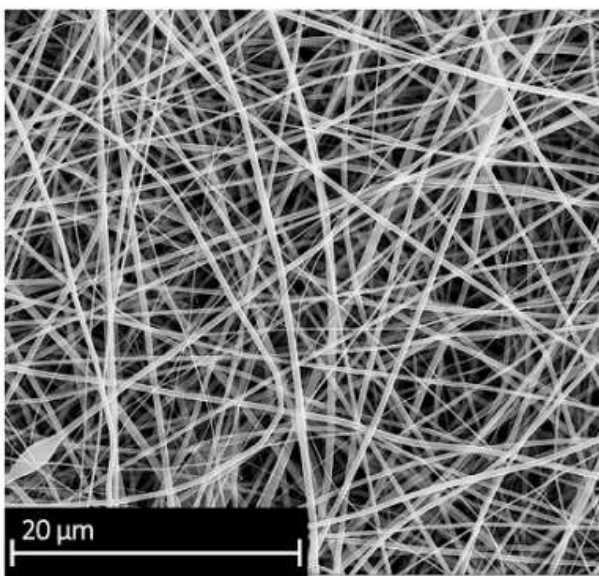


Рисунок 1.7 – Вигляд нанокристалічних волокон SnO_2 отриманих методом електроспінінгу

Базова установка для електроспінінга зазвичай складається з трьох частин: високовольтного джерела живлення, фільтри та колектора. Для полегшення моніторингу стану електроспінінга в установку іноді додають лазер та ПЗЗ-камеру (прилад із зарядним зв'язком). Звичайним високовольтним джерелом живлення для електроспінінгу є постійний струм

в діапазоні від декількох кВ до приблизно 20 кВ. Прядильна машина зазвичай з'єднана зі шприцом для утримання більшої кількості розчину та контролю швидкості потоку. Колектором може бути алюмінієва фольга або інші підкладки з провідною поверхнею, яка залежить від майбутнього застосування [49].

Розчин полімеру впорскується через невелике сопло під дією сильного електричного поля. Наявність електростатичних зарядів на поверхні краплі розчину призводить до утворення струменя, що притягається з колектора, розташованого навпроти електричного поля. Під час польоту від сопла до колектора розчинник випаровується, а полімер випадає осад у вигляді тонкого волокна.

Діаметр та морфологія нановолокон отриманих волокон визначаються декількома параметрами, такими як: тип полімеру, полімерний ланцюг, оскільки полімери в яких утворюють розчин задають структуру волокнам; концентрація, в'язкість, еластичність, електропровідність, полярність та поверхневий натяг розчину. Умови роботи установки, швидкість потоку розчину, прикладена напруга, відстань між фільєрою та колектором, також впливають на параметри волокон. Крім цих параметрів на структуру впливають температура та вологість під час випаровування.

В якості прекурсорів зазвичай використовуються металоксиди, але й можливе застосування звичайних солей стануму. Підвищення концентрації прекурсору призводить до збільшення товщини волокон [50]. Збільшення температури кальцинації призводить до отримання нанониток меншого діаметру. Окрім того, SnO_2 кальцинований за вищих температур має вищий рівень абсорбції та більшу ширину забороненої зони.

Одновимірні композити SnO_2 , приготовлені методом електроспінінгу, мають високу питому площу поверхні та пористість, що сприяє адсорбції молекул газу на поверхні SnO_2 . Виготовлені таким методом сенсори SnO_2 зазвичай демонструють чудові газочутливі властивості.

1.3 Способи підвищення чутливості та селективності плівок на основі стануму (IV) оксиду

Датчики на основі стануму (IV) оксиду, як правило, мають високу чутливість, і виявлення низьких рівнів забруднюючих речовин цілком можливе. Проте, основним недоліком є їх недостатня селективність; наприклад, перехресна чутливість до етанолу, монооксиду вуглецю та метану перешкоджає точному виявленню водню.

Для покращення характеристик газових сенсорів SnO_2 можна використовувати безліч методів, наприклад, механічне змішування мезопористих матеріалів з високою питомою поверхнею, створення композитів з дорогоцінними металами, нанесення каталітичних мембран, отримання наноматеріалів гетеропереходами і т.д.

Guy Tournier та Christophe Pijolat [51] у своїй роботі описують методику нанесення плівки SiO_2 як метод покращення селективності, оскільки щільний шар SiO_2 буде виступати як молекулярне сито. Дифузія газів з великим молекулярним діаметром ефективно контролюється, що призводить до високої селективності для H_2 , який має малий молекулярний діаметр. Нанесення шару можливе CVD-методом з використанням сполук кремнію [52], модифікацією поверхні етоксисиланами [53], або просочуванням і спін-коатінгом [54].

Підвищення чутливості можливо спостерігати при механічному змішуванні SnO_2 з новітніми мезопористими матеріалами. Guangjin Li та Sibudjing Kawi [55] отримали сенсори на основі SnO_2 , який механічно змішали з новітнім мезопористим матеріалом MCM-41 з великою площею поверхні і термічно обробили. Дані зразки показали підвищену чутливість до H_2 .

Збільшення відгуку сенсора також можна досягти шляхом введення каталітично активних добавок у напівпровідникові матеріали газочутливого

шару. Механізм сенсифілізації або посилення відгуку за допомогою добавок у різних металооксидних матеріалах різний.

Модифікування благородними металами значно підвищує чутливість і селективність сенсорів по відношенню до CO, CH₄, H₂ та інших газів [56-59].

Дослідниками пропонуються два механізми сенсифілізації. При хімічній сенсифілізації промотори, що знаходяться на поверхні оксиду металу, полегшують хімічні реакції між цільовим газом та поверхнею оксиду металу за рахунок явища переливу, наприклад Pt, Pd-SnO₂. З іншого боку, при електронній сенсифілізації електричні властивості оксиду металу змінюються за рахунок зміни окиснювально-відновлювального стану допantu під дією акцепторних або донорних зарядів від молекул газу, як у випадку з Ag-SnO₂. Хоча Au структурно схожий на Pt та Ag, його недостатньо досліджено у сенсорах через недостатню хімічну активність [60].

Найбільший інтерес для досліджень представляє допування SnO₂ оксидами металів через їх подібність один до одного, електронну структуру, простоту апаратного оформлення допування і дешевизну матеріалів. В залежності від носіїв заряду металооксиди класифікуються на n-тип (SnO₂, ZnO, WO₃) та p-тип (NiO, CuO).

Концентрація носіїв заряду в матеріалах, що використовуються в газових сенсорах, може бути змінена. Оскільки нестехіометрична кількість кисню не може бути змінена при фіксованих умовах вимірювання (вологості, температури тощо), допування катіонами інших може бути використане для керування концентрації носіїв заряду [61].

Хеморезистивні коливання у напівпровідників p-типу нижче, ніж в n, тому допування їми дає можливість зменшити залежність точності даних від рівня вологи і прискорює швидкість відновлення.

1.4 Особливості детектування CO чутливими шарами на основі SnO₂

Металоксидні напівпровідникові датчики газу можна розділити на резистивні та нерезистивні типи. Датчики газу резистивного типу в основному включають моделі з поверхневим та об'ємним контролем.

Механізм газочутливості сенсорів на основі SnO₂ залишається спірним, але модель поверхневого контролю найбільш широко прийнята [62]. Газочутлива реакція може викликати зміну поверхневої провідності напівпровідника. Коли датчик SnO₂ контактує з вимірюваним газом, його опір змінюватиметься відповідно до характеристик окислення або відновлення газу.

Принцип роботи такий самий, як і в інших хемірезистивних газових сенсорах.

CO виступає як відновник і його окислення збільшує концентрацію електронів на поверхні. Результати отримані Nicolae Barsan та Udo Weimar [63] описують механізм роботи датчика на основі недопованого SnO₂ по відношенню до CO наступним чином.

1. Навколишній кисень іонно сорбується на поверхні оксиду металу, тим самим негативно заряджаючи його, що визначає вигин енергетичної смуги на поверхні та призводить до збільшення опору сенсора. Зміни робочої функції доводять те, що єдиним ефектом адсорбції кисню є вигин енергетичних смуг вгору.

2. Навколишня водяна пара реагує з попередньо адсорбованими іонами кисню, утворюючи поверхневі гідроксильні групи. Зменшення концентрації іонів кисню підтверджується зменшенням опору сенсора та зменшенням вигину смуг у робочій функції та зміни опору вимірювання.

3. Вплив CO створює конкуренцію молекулами води та попередньо адсорбованим іонам кисню. Наслідком є зниження сигналу датчика в порівнянні з ефектом у сухому повітрі, а також зменшення концентрації поверхневих гідроксильних груп. Останнє підтверджується спостережуваним

зменшенням та зменшенням спорідненості до електрона, зареєстроване в експериментах зі зміни робочої функції.

Графічно механізм представлено на рисунку 1.8.

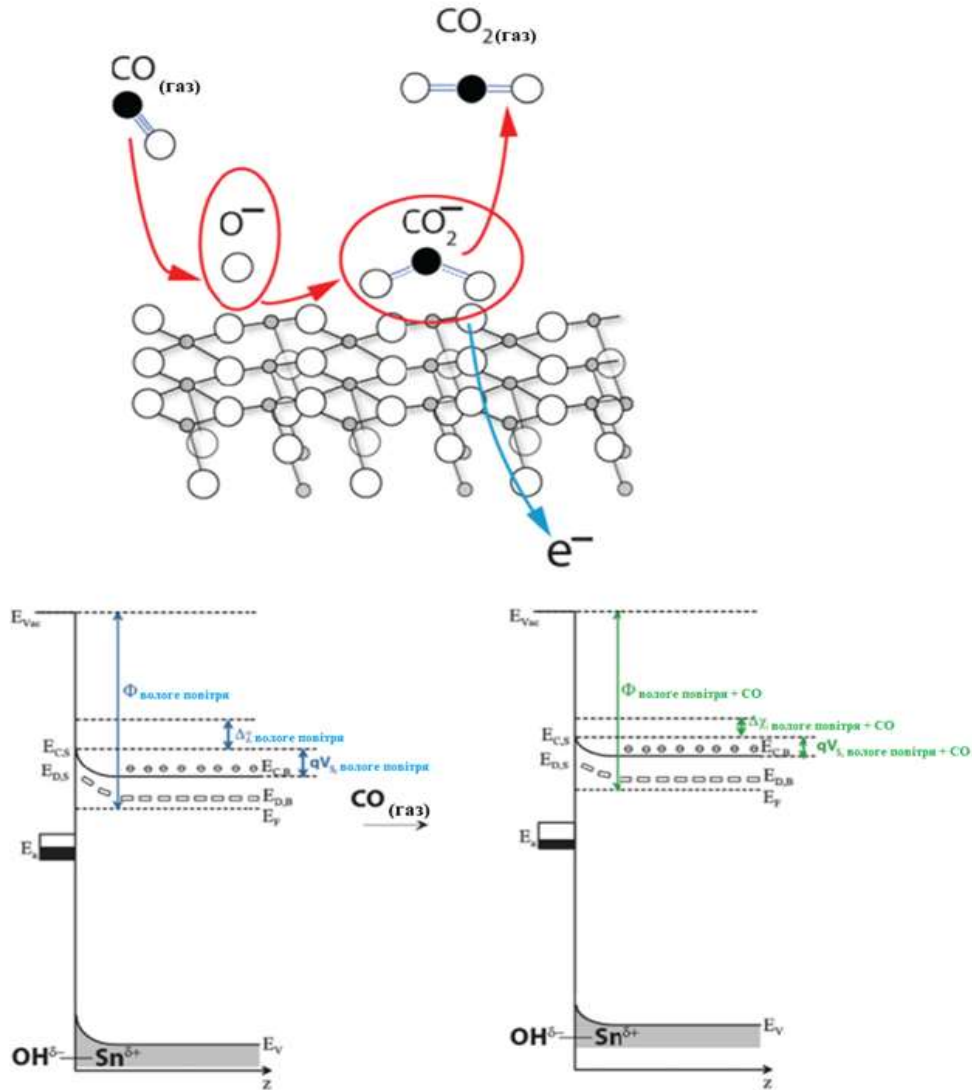
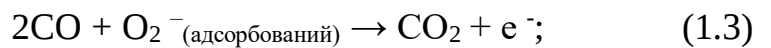


Рисунок 1.8 – Графічне зображення механізму визначення CO датчиками на основі SnO₂

Реакції на поверхні при температурах нижче 250 °C та вище 250 °C наступні, відповідно:



Для газових сенсорів на основі наноструктур вологість довкілля є впливовим фактором для точного та надійного визначення газу. Молекули води у вологому середовищі легко сорбуються поверхні сенсора та перешкоджають реакції між цільовим газом та реакційними ділянками на SnO_2 , тим самим викликаючи помилковий сигнал та знижуючи чутливість та довготривалу стабільність [64].

У вологій атмосфері співвідношення молекул води та активних ділянок визначає механізм адсорбції. При низькому рівні вологості діє механізм хемосорбції, тоді як за більш високих рівнях вологості спостерігається фізична сорбція. Дослідники [65-66] запропонували інший можливий механізм – коадсорбцію молекул води на іншому адсорбаті, тобто на поверхні утворюється шар водяної пари. У вологій атмосфері SnO_2 не реагує на меншу концентрацію CO, порівняно з сухою атмосферою [67]. У цьому випадку поверхня оксиду металу призводить до утворення іонів HCO^{2-} , який є проміжним продуктом при окисненні CO.

Дослідження [68] показують, що поверхнева чутливість тонкоплівкового датчика залежить від гладкості, чистоти та температури підкладки, а також від властивостей з стануму (IV) оксиду: розміру кристалів, температури та вологості активного поверхневого шару, електронного стану поверхні, нано- та мікроструктур тощо.

Тонкі плівки з меншим розміром зерна мають підвищену чутливість через більшу поверхню контакту, таким чином й більшу концентрацію носіїв заряду на поверхні які сприяють взаємодії з більшою кількістю молекул газу.

Робоча температура впливає на функцію датчика через вплив на хімічну динаміку на межі розділу газ-тверде тіло [69] і, таким чином, визначає важливі властивості сенсора, такі як відгук, селективність, стабільність, час відгуку та відновлення. Firooz et al [70] встановили, що максимальна чутливість плівок з чистого SnO_2 до CO спостерігається при 275–300 °C.

Чутливість і селективність до певних газів може бути підвищена за допомогою модифікації іншими елементами і сполуками.

Значний вплив на чутливість та селективність до CO мають благородні метали, такі як Pt, Pd, Au [71, 72], але їх використання ускладнене через високу вартість металів і їх сполук. Qu Zhou et al [73] дослідили вплив допування нікелем і цинком на чутливість при визначенні CO у повітрі і виявили, що хоча обидва метали покращують відгук сенсорів на основі SnO_2 , зразки модифіковані нікелем виявили більшу чутливість. Ratna Phani et al [74] та Reddeppa Nadimicherla et al [75] досліджували модифіковані Mo зразки. Згідно результатів Ratna Phani et al, модифікований Mo стануму (IV) оксид показує значне підвищення чутливості при температурах від 150 °C до 300 °C (рисунок 1.9).

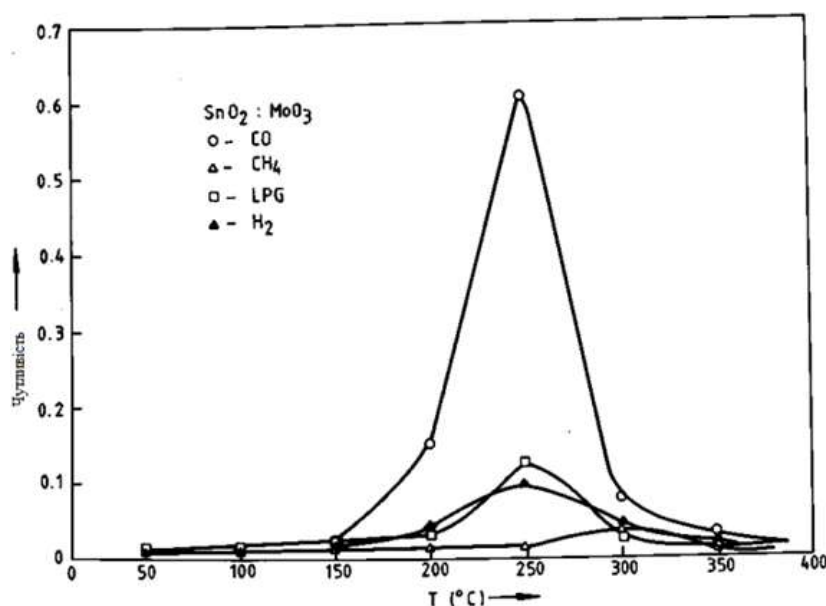


Рисунок 1.9 – Графік залежності чутливості сенсора (SnO_2 модифікований 2% MoO_3) від температури

Reddeppa Nadimicherla et al виявили також значне підвищення селективності та покращення хемосорбції і окиснення CO на поверхні нанониток нанесених на сенсор.

М. Ivanovskaya [76] у своїх дослідженнях зробила висновок про збільшення чутливості зразків модифікованих Мо, при чому різниця між підвищенням чутливості для зразків зі співвідношеннями $\text{SnO}_2:\text{MoO}_3$ 1:1 1:2 було незначною.

Існує велика кількість досліджень модифікованого манганом нанорозмірного SnO_2 з метою використання у різноманітних сферах [77,78], в тому числі для визначення газів [79,80], переважно спиртів і ацетону, але вплив на чутливість по відношенню до СО не до кінця досліджена.

За проведеним критичним літературним оглядом було обрано два методи синтезу – CVD та золь-гель, а також два допанти – Mn і Мо.

2 МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідних матеріалів і продуктів синтезу

Стануму (IV) оксид (SnO_2) – білі кристали нерозчинні у воді, молярна маса 150,71 г/моль, густина 6,98–7,01 г/см³, температура плавлення 1630 °С.

Оксалатна кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) – двоосновна насичена кислота. Гігроскопічні безбарвні кристали, легко розчинні у воді (90 г/дм³), малорозчинні в етиловому спирті та діетиловому ефірі, нерозчинні у хлороформі, петролейному ефірі та бензолі. Молекулярна маса безводної кислоти 90,04 г/моль, дигідрату – 126,06 г/моль.

Стануму (II) хлорид (SnCl_2) – безбарвна кристалічна речовина; легко розчиняється у воді, спирті, ефірі, ацетоні. У роботі використовувалась у вигляді кристалогідрату $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекулярна маса безводної сполуки 189,60 г/моль, молекулярна маса кристалогідрату – 225,60 г/моль. Розчинність 83,9 г/100 см³, температура плавлення 247 °С.

Стануму (IV) хлорид пентагідрат ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – безбарвні кристали. Кристалогідрат добре розчинний у воді, спирті, бензолі толуолі, ацетоні. Безводний в воді розкладається. Молекулярна маса кристалогідрату 350,60 г/моль. Температура кипіння 114,15 °С.

Мангану нітрат ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) – блідо-рожеві кристали розчинні у воді. Утворює кристалогідрати. Молекулярна маса безводного 178,95 г/моль, молекулярна маса кристалогідрату ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – 250,95 г/моль. Розчинність при 20 °С 131,5 г/см³. Починає розкладатись до оксидів при температурах вище 180°С.

Амоній гептамолібдат тетрагідрат ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – білі розчинні у воді кристали. Молекулярна маса кристалогідрату 1235,9 г/моль. Розчинність 65,3 г / 100 см³. Починає розклад до MoO_3 при температурах вище 255 °С.

Етиленгліколь ($C_2H_6O_2$) – двохатомний спирт, прозора безбарвна рідина без запаху, густина $1,113 \text{ г/см}^3$. Гігроскопічний. Добре розчинна у воді речовина. Молекулярна маса $62,07 \text{ г/моль}$. Температура кипіння $197,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Спирт етиловий, етанол (C_2H_5OH) – одноатомний спирт, летка горюча прозора безбарвна рідина з характерним запахом, необмежено розчинна в воді. Молекулярна маса $46,069 \text{ г/моль}$. Густина знаходиться в межах $0,805$ до $0,812 \text{ г/см}^3$, температура кипіння $78,39 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вода (H_2O) – прозора безбарвна рідина без запаху. Температура кипіння $373,1 \text{ К}$. Молекулярна маса $18,01 \text{ г/моль}$. Вимоги до якості відповідають ГОСТ 6709-53.

Карбон (II) оксид – безбарвний отруйний газ не набагато легший за повітря. Молекулярна маса $28,01 \text{ г/моль}$. Густина $1,145 \text{ кг/м}^3$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 1 атм . У роботі використовувався газ з об'ємною часткою 10062 млн^{-1} .

2.2 Методики отримання зразків

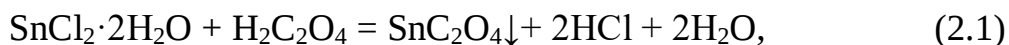
2.2.1 Отримання стануму (IV) оксалату

Для синтезу стануму (IV) оксалату використовували стануму (II) хлорид та оксалатну кислоту. Готували 50 см^3 розчину Стануму (II) хлорид, для чого $4,93 \text{ г}$ кристалів $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносили до термостійкої склянки та додавали 50 см^3 дистильованої води.

Готували 50 см^3 розчину оксалатної кислоти, наважка оксалатної становила кислоти 5 г .

Обидва розчини нагрівали до температури 343 К і до гарячого розчину стануму (II) хлориду приливали гарячий розчин оксалатної кислоти.

В результаті відбувалась реакція:



Далі одержану суспензію переносили на лійку Бюхнера, де проводили фільтрування за зниженого тиску на колбі Бунзена для відділення рідкої фази від осаду. Одночасно з фільтруванням здійснювали промивання осаду

дистильованою водою до відсутності реакції на Cl^- -йони. Після цього осад висушували за температури 358 K впродовж 2 годин.

2.2.2 Отримання стануму (IV) оксиду CVD-методом

В основі утворення кристалів SnO_2 CVD-методом зі стануму (II) оксалату лежать реакції розкладу оксалату і диспропорціонування оксиду:

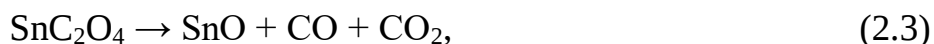
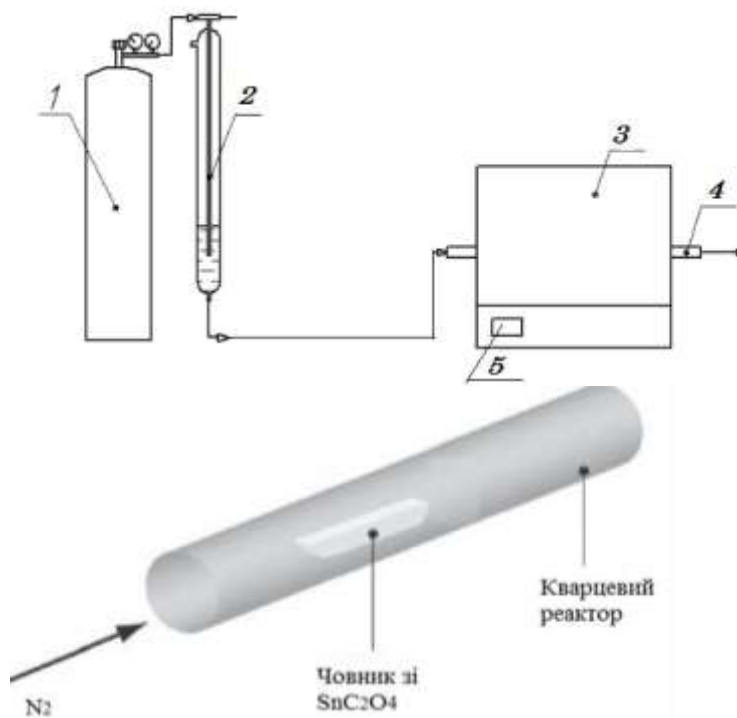


Схема установки синтезу стануму (IV) оксалату наведено на рисунку 2.1 [81].



1 – балон з N_2 ; 2 – витратомір; 3 – трубчаста піч; 4 – кварцовий реактор; 5 – терморегулятор

Рисунок 2.1 – Схема установки для синтезу станум(IV) оксиду (а) та розміщення човника з стануму оксалатом у кварцовому реакторі (б)

У термічно-стійкі керамічні човники на краї яких наносили платинову чернь, що виступає каталізатором процесу, насипали стануму (IV) оксалат (SnC_2O_4) і розташовували їх в циліндричному кварцовому реакторі, що має вигляд трубки. Проміжки між піччю та трубкою з обох сторін закривали азбестом та скловолоком для кращої термоізоляції. Розташування човників орієнтовно знаходилося на нагрівних елементах печі. Для попередження процесу окиснення, через трубку в продовж синтезу продували інертний газ – азот, зі швидкістю подачі газу 50-80 $\text{см}^3/\text{хв}$. Процес проводили за температури 1173 - 1273 К протягом 5 годин.

2.2.3 Синтез стануму (IV) оксиду золь-гель методом

В ході літературного огляду було обрано методику з використанням $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і етиленгліколю.

За обраною методикою 10,53 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 150 мл бідистильованої води, до якої додавали 150 мл етиленгліколю, щоб отримати 300 мл водно-спиртової суміші. Отриману суміш перемішували на магнітній мішалці при 450 об/хв і під час перемішування в цю суміш додавали по краплях 0,5 М водного розчину аміаку до рН 7-8. Швидкість крапель необхідно контролювати для хімічної однорідності. Під час синтезу підтримувалась температура суміші 60 °С.

Після 2 год перемішування отриману суміш центрифугують 20 хв з подальшим сушінням при 80 °С протягом 5 год. Отриманий гель формують і промивають центрифугування 3–4 рази подвійно дистильованою водою для видалення надлишку аміаку. Потім осад переноситься в сушильну шафу розігріту до 500 °С де витримується протягом 2 год для видалення молекул води. Нарешті, після достатнього висушування отримували нанопорошок оксиду олова попелястого кольору.

На рисунку 2.2 зображено основні стадії процесу.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.2 – Основні стадії синтезу стануму (IV) оксиду золь-гель методом з етиленгліколем: а) приготування реакційної суміші; б) отриманий золь після осадження оксиду і перемішування; в) гель після промивання і розділення; г) висушений і подрібнений порошок стануму (IV) оксиду

2.2.4 Модифікація зразків

Модифікований манганом SnO_2 з теоретичним вмістом Mn, % мас.: 0,5, 1, 2 отримували методом просочування SnO_2 розчином $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ з подальшим термічним розкладанням солі.

Розрахунок кількості $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проводився за реакцією розкладу:



Приклад розрахунку наважки $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для зразка масою $m_{(\text{зразка})} = 0,5$ г з масовим вмістом Mn 0,5% наступний.

$$w(\text{MnO}_2) = 1\%;$$

$$m(\text{MnO}_2) = m_{(\text{зразка})} \cdot w(\text{MnO}_2) = 0,5 \cdot 0,01 = 0,005 \text{ г};$$

$$m_p = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} \cdot M(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,005}{87} \cdot 251 = 0,01443 \text{ г}.$$

Наважки SnO_2 і $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (відповідні маси наведено у таблиці 3.1) було перенесено у керамічні тиглі до яких додали по 5 cm^3 бідистильованої води.

Таблиця 3.1 – Наважки для приготування модифікованих Mn зразків

$m(\text{SnO}_2)$, г	$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, г
0,4975	0,00721
0,495	0,01443
0,49	0,02885

Зразки просочувались протягом доби після чого висушувались при 80°C впродовж 3 годин і прожарювались при температурі 180°C впродовж 2 годин.

Аналогічно здійснювалась модифікація зразків молібденом, наважки $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для приготування було розраховано аналогічно до наважок мангану ($M(\text{MoO}_3) = 144$ г/моль). Маси наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Наважки для приготування модифікованих Mo зразків

$m(\text{SnO}_2)$, г	$m((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, г
0,4975	0,02146
0,495	0,04292
0,49	0,08583

Зразки просочувались протягом доби, після чого просушувались при 80°C 3 години і прожарювались при 270°C впродовж 2 годин.

2.3 Фізико-хімічні методи дослідження

2.3.1 Інфрачервона спектроскопія

Наявність функціональних груп у порошках різного складу визначали за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопія).

ІЧ-спектроскопія вимірює коливання атомів, і на підставі цього можна визначити функціональні групи. Як правило, міцніші зв'язки та легші атоми коливатимуться на більших висотах розтягування або за високих значень довжини хвилі.

У роботі вимірювання здійснювались на ІЧ-спектрометрі компанії Shimadzu, IRAffinity-1S, на приставці QATR-10, з алмазним кристалом, встановленої для збільшеного діапазону вимірювань.

Отримані зразки ретельно подрібнювали у агатовій ступці, в невеликій кількості переносили на кристал і знімали спектри.

2.3.2 Статико-об'ємний метод визначення питомої поверхні

В основі методу лежить низькотемпературна реакція адсорбції-десорбції азоту на поверхні.

Фізорбцію N_2 проводили на аналізаторі площі поверхні та розміру пор JW-BK112 при температурі рідкого азоту (77,35 K).

Наважку зразка масою приблизно 1 г ретельно подрібнювали на агатовій ступці і поміщали у посуд. Спочатку проводилась дегазація і створення вакууму. Потім у посуд подавався рідкий азот який сорбувався на поверхні, після встановлення рівноваги сорбції прилад вимірював тиск. Таким чином, поступово збільшуючи тиск у колекторі в якому був створений вакуум можна отримати значення кількості адсорбованого азоту. Досягнення найвищого значення тиску означає, що зразок максимально сорбував на собі азот після чого поступово зменшується тиск і проводиться десорбція.

Питома площа поверхні автоматично розраховувалася відповідно до теорії Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Розмір пор розраховувався за рівнянням Харкінса – Юра.

2.3.3 Скануюча електронна мікроскопія

Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) – це тип мікроскопа, який використовує сфокусований пучок електронів для сканування поверхні зразка з метою створення зображення високої роздільної здатності. СЕМ дає інформацію про топографії поверхні зразка.

Фотографії поверхні SnO_2 отриманих CVD методом було зроблено з допомогою СЕМ.

2.3.4 Вимірювання вольт-амперних характеристик і чутливості

Для вивчення електричних і сенсорних властивостей зразків здійснювалось нанесення зразків на підкладинки за допомогою методу осадження.

Для приготування суспензії зразку концентрацією 2 г/дм^3 у етанолі наважку зразку масою $0,01 \text{ г}$ переносили у скляний бюкс, додавали 5 см^3 етанолу. Для отримання суспензії бюкс поміщали в заповнений водою УЗ-диспергатор УХ-3030. Цикл обробки тривав 2 цикли – 6 хв .

На дно іншого бюксу клали підложку і заливали 2 см^3 приготованої суспензії і залишали до повного висихання. Спирт випаровувався, залишаючи на поверхні підложки нанесений чутливий шар.

Вимірювання чутливості проводили за допомогою мультиметра. Температура регулювалась терморегулятором в діапазоні $20 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Задаючи значення напруги в діапазоні $0 - 16 \text{ В}$ з кроком 2 В отримували струм, що проходить через підкладинку і розраховували опір.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Дослідження стануму (IV) оксиду

Отримання стануму (IV) оксиду зі стануму (IV) оксалату CVD-методом детально описане в розділі 2.2.2. Фотографії човника з 1D станум (IV) оксидом наведено на рисунку 3.1.



Рисунок 3.1 – Стануму (IV) оксид отриманий CVD-методом

Зображення SnO_2 отриманого CVD-методом під скануючим електронним мікроскопом (СЕМ) наведено на рисунку 3.2. Розмір частинок становить близько 50 нм. З СЕМ-зображення зразку можна зробити висновок про утворення суміші структур 1D (нитки) і 0D (сферичні частинки) які осідають на поверхні перших.

При порушенні температурного режиму відбувалось утворення стануму, що зображено на рисунку 3.3.

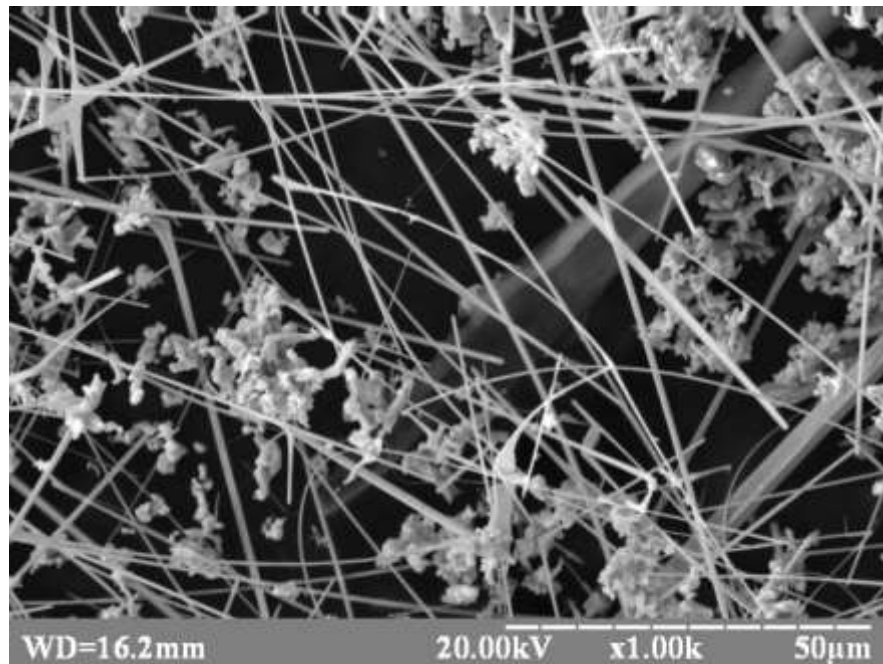


Рисунок 3.2 – СЕМ стануму (IV) оксиду отриманого CVD-методом



Рисунок 3.3 – Станум, що утворився в ході CVD-процесу при порушенні температурного режиму

Питома площа поверхні 1D структур отриманих CVD методом 54,8 м²/г, 0D структур 10,6 м²/г [82].

Синтез SnO_2 золь-гель методом з $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з використанням етиленгліколю детально описаний в розділі 2.2.3.

Питома поверхня структур отриманих золь-гель методом і виміряна за методикою наведеною у розділі 2.3.2 становить $17,46 \text{ м}^2/\text{г}$ (Додаток А). Середній діаметр пор даного зразка становить $2,05 \text{ нм}$, що свідчить про мезопористу (діаметр пор $2 - 50 \text{ нм}$) структуру.

3.2 Дослідження модифікованих зразків Mn-SnO_2 і Mo-SnO_2

ІЧ-спектри приведено на рисунках 3.4 – 3.8.

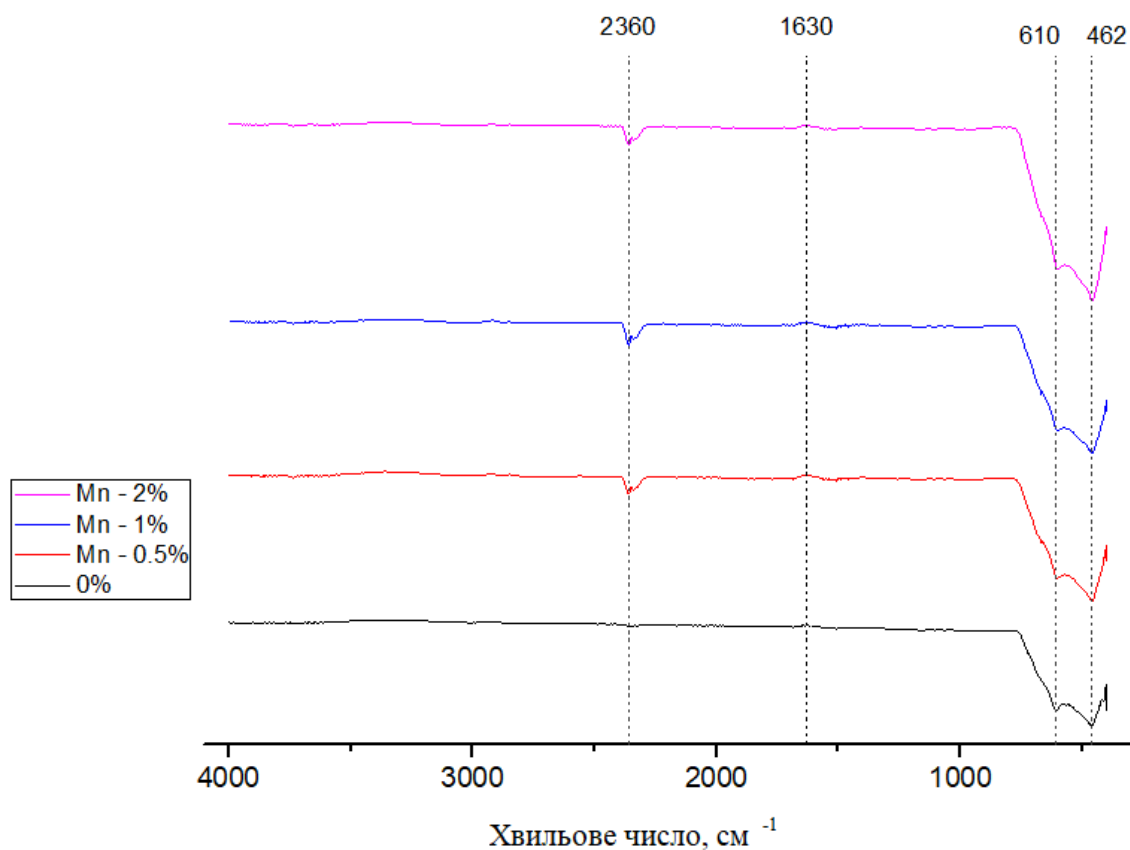


Рисунок 3.4 – ІЧ-спектри зразків отриманих золь-гель методом модифікованих Mn

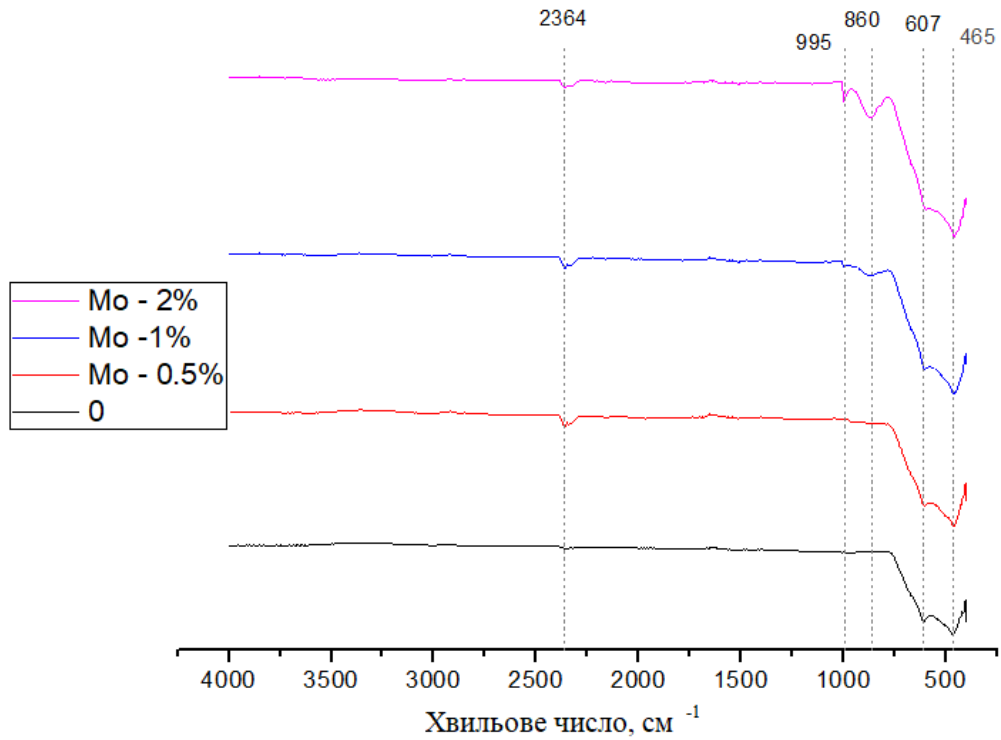


Рисунок 3.5 – ІЧ-спектри зразків отриманих золь-гель методом модифікованих Мо

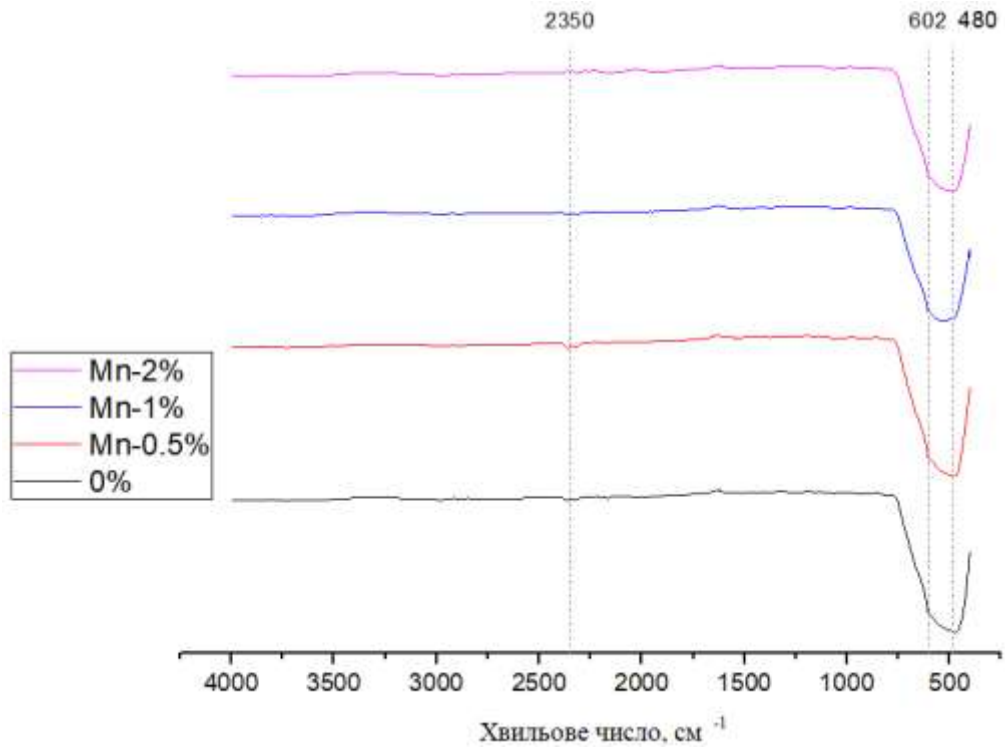


Рисунок 3.6 – ІЧ-спектри зразків отриманих CVD методом модифікованих Мп

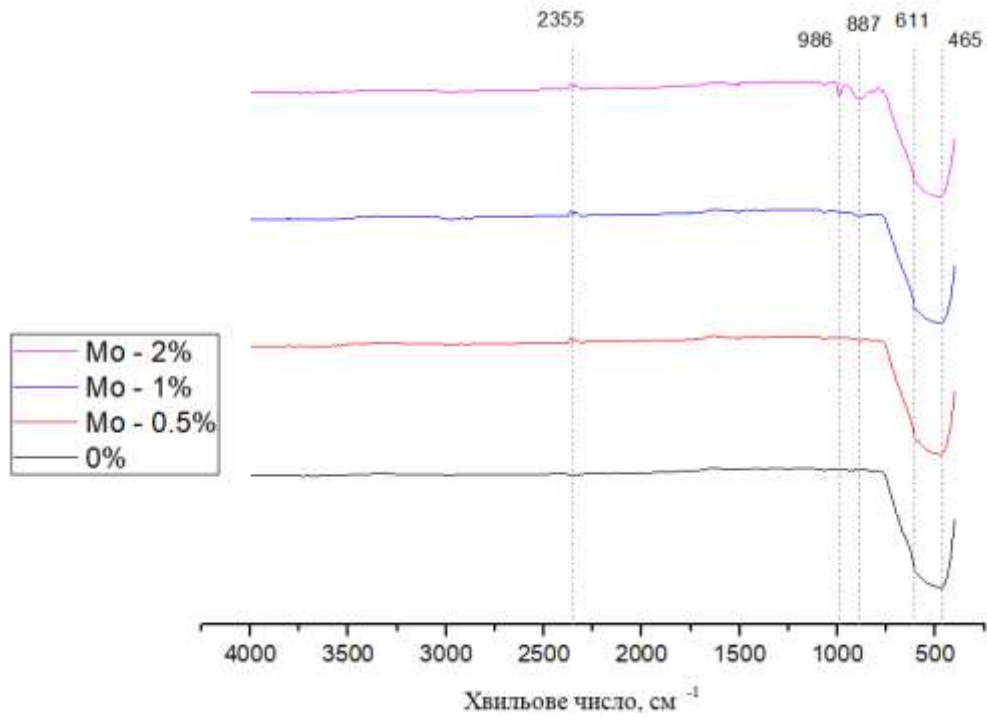


Рисунок 3.7 – ІЧ-спектри зразків отриманих CVD методом модифікованих Мо

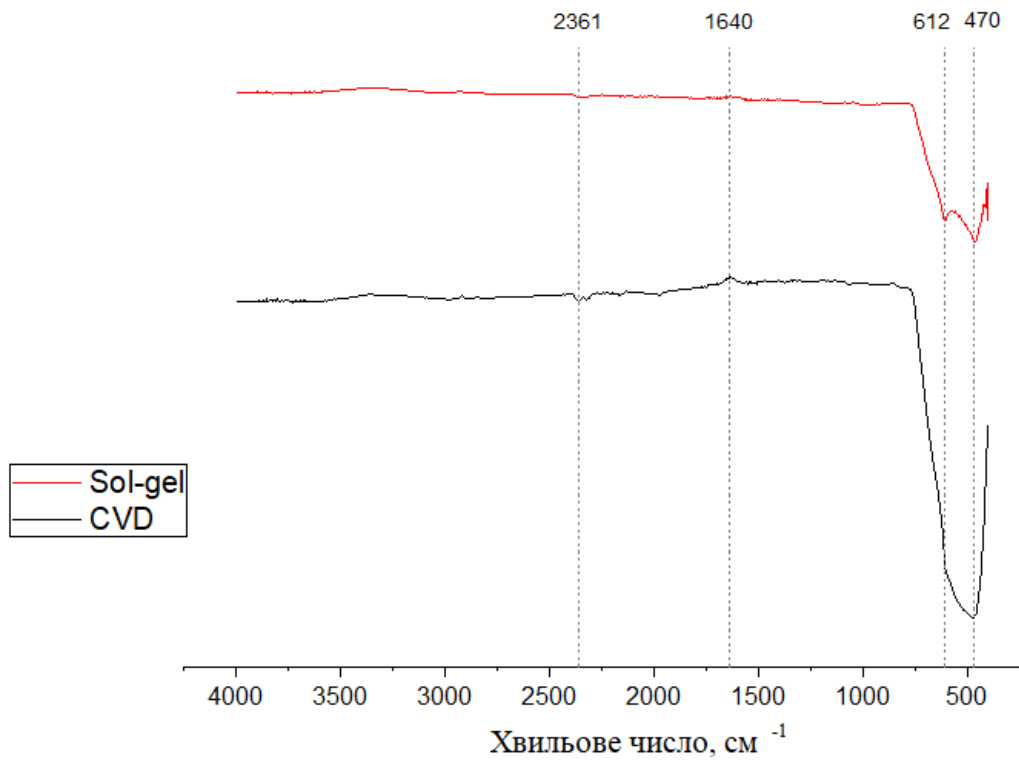


Рисунок 3.8 – ІЧ-спектри зразків отриманих золь-гель і CVD методами

Власний спектр SnO_2 знаходиться в діапазоні $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.

Зразки отримані і CVD методом, і золь-гель методом мають два піки, гострий у 610 см^{-1} і слабо виражене плече у 465 см^{-1} . Вони пов'язані з наявністю Sn-O зв'язків у Sn-O-Sn і Sn-OH відповідно. У SnO_2 обидва піки більш гострі. Пік в області 1640 нм^{-1} у спектрах деяких зразків викликаний коливанням адсорбованою водою у Sn-OH групі.

Окрім того, в усіх зразків наявний невеликий різкий пік в області 2400 см^{-1} , пов'язаний з хімічною адсорбцією $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ на поверхні, що свідчить про чутливість отриманих зразків до оксидів вуглецю. З невеликих піків, що виникають через коливання зв'язків у адсорбованих молекулах газу на поверхні, на спектрі на рисунку 3.9 можна зробити висновок, що CVD- SnO_2 проявляє вищу чутливість ніж отриманий золь-гель методом.

Про погану сорбцію води з атмосфери на поверхні SnO_2 свідчить відсутність піків при 3400 см^{-1} .

Піки викликані вібраційними коливаннями і розтягувальними коливаннями зв'язків Mn-O знаходяться при 520 см^{-1} та 702 см^{-1} відповідно [83], що співпадає з діапазоном піків характерних для SnO_2 .

У зразків модифікованих Mo зі збільшенням %мас. допantu з'являються і стають більше вираженими піки приблизно при 986 і 887 см^{-1} . Піки в діапазоні $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ характерні для коливань гексагональної фази $\text{Mo}=\text{O}$ [84]. Відсутність гострих піків в області 600 см^{-1} свідчить про те, що сполуки зі зв'язок Mo-O майже не утворюються.

3.3 Дослідження вольт-амперних характеристик і чутливості підкладинок

Вигляд підкладинок з нанесеним шаром наведено на рисунку 3.9.



Рисунок 3.9 – Підкладки з чутливими шарами на основі нанокристалічного SnO_2

Вольт-амперні характеристики знімалися при температурах 20, 50, 100, 150, 200 °C і напругах від 0 до 16 В з інтервалом 2В. Таблиці з вимірами, розрахунком опору і чутливості винесені в Додаток Б. Графіки ВАХ об'явлено на рисунках 3.10–3. 16. Так як точності приладу для деяких вимірів було недостатньо, не всі графіки можливо побудувати.

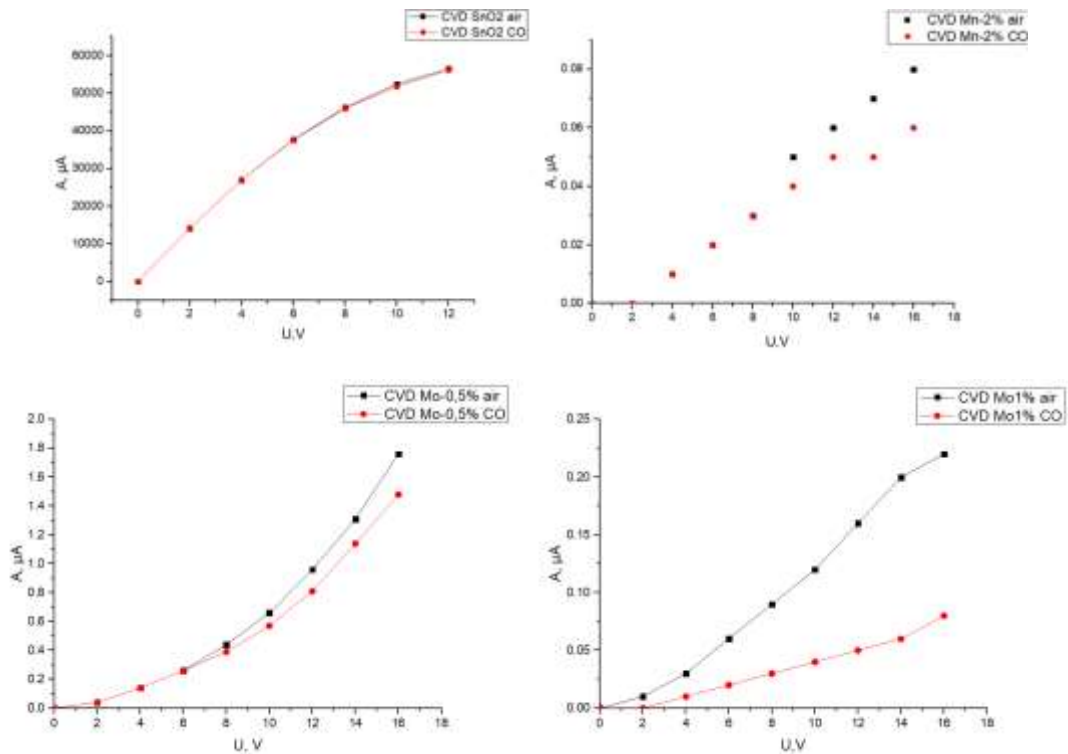


Рисунок 3.10 – ВАХ при температурі 293 К для зразків на основі CVD- SnO_2 у атмосфері повітря і CO

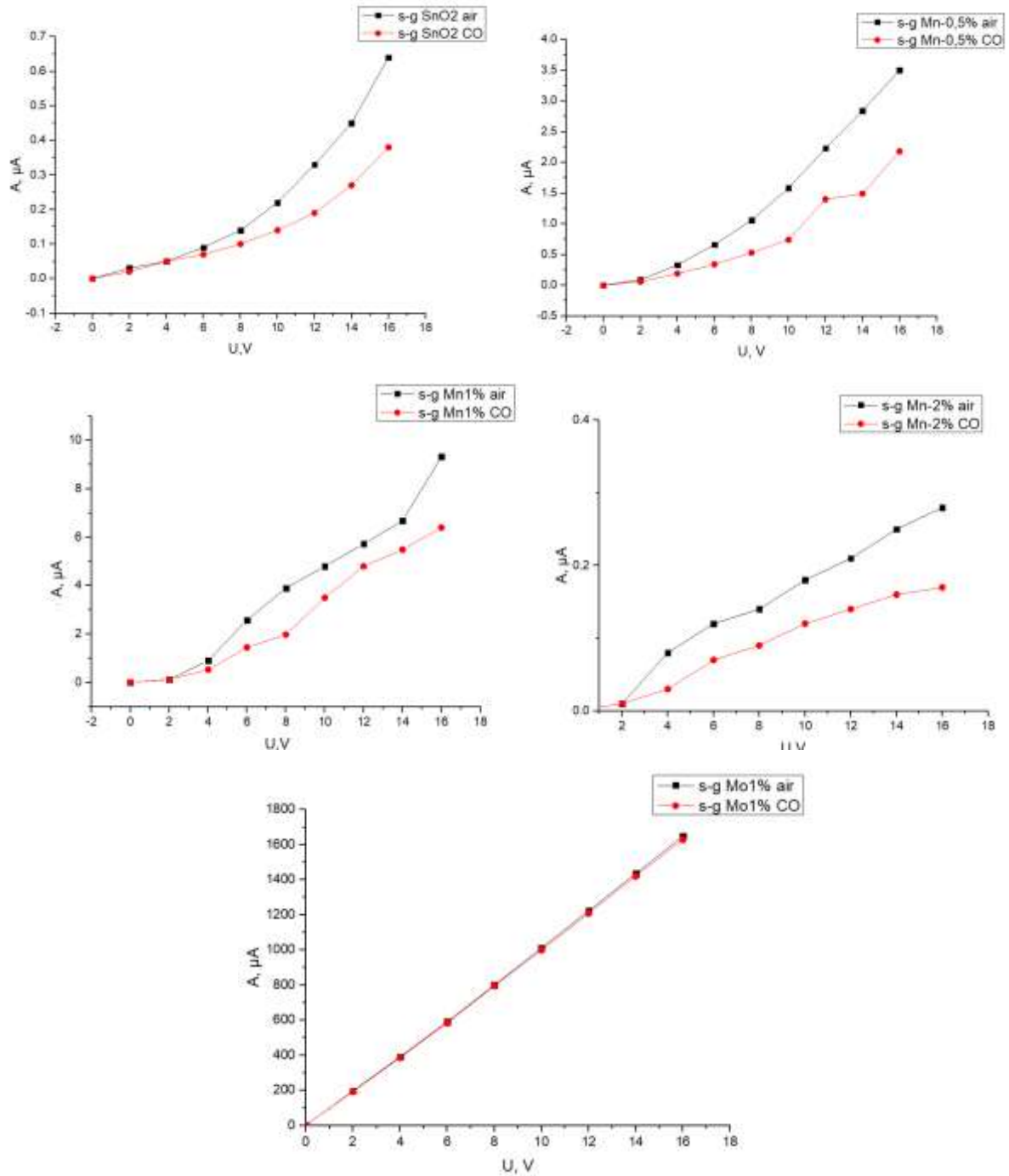


Рисунок 3.11 – ВАХ при температурі 293К для зразків на основі отриманого золь-гель методом SnO_2 у атмосфері повітря і CO

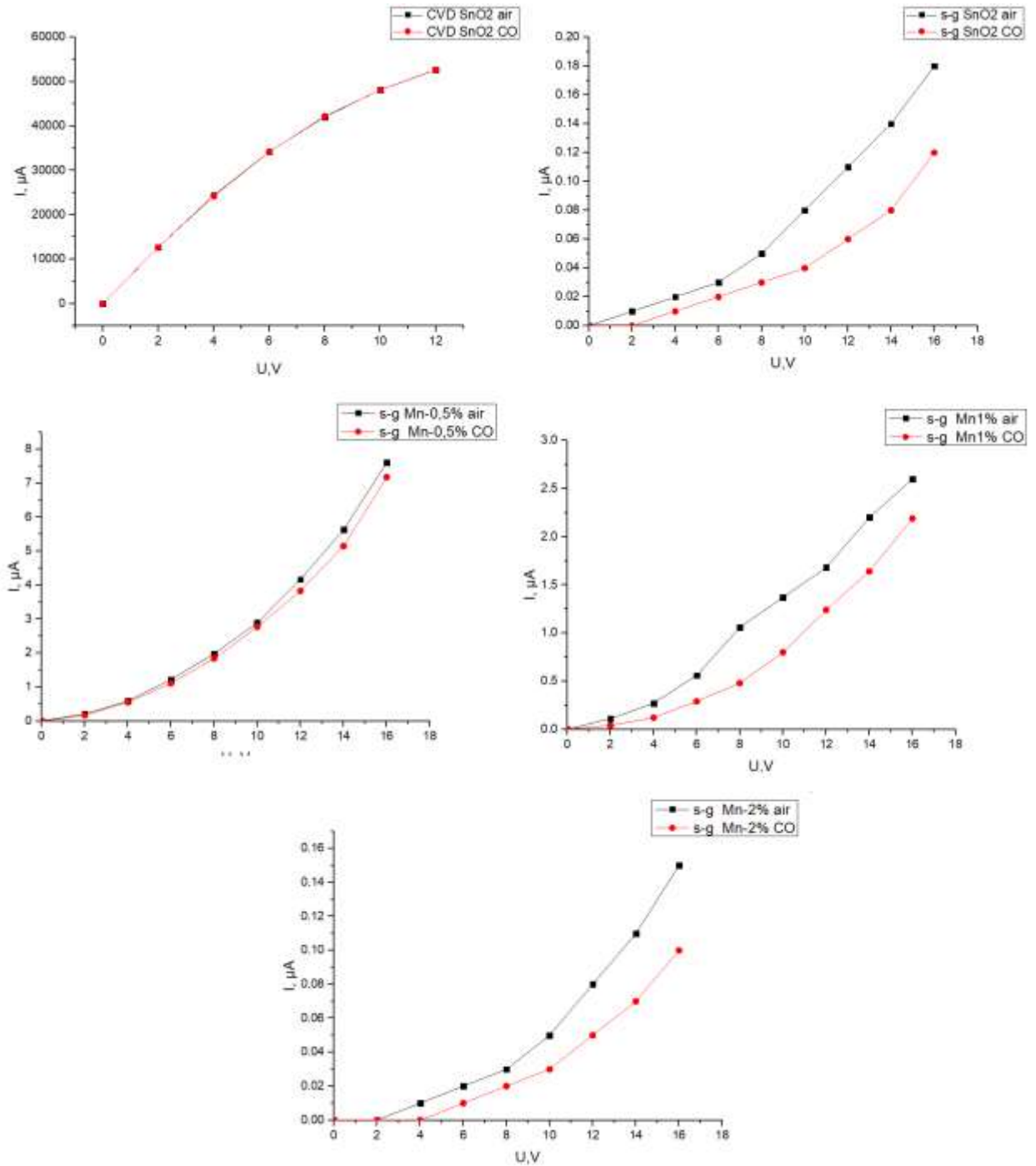


Рисунок 3.12 – ВАХ при температурі 323 К для зразків на основі CVD- SnO_2 (CVD) і на основі SnO_2 отриманого золь-гель методом (s-g) у атмосфері повітря і CO

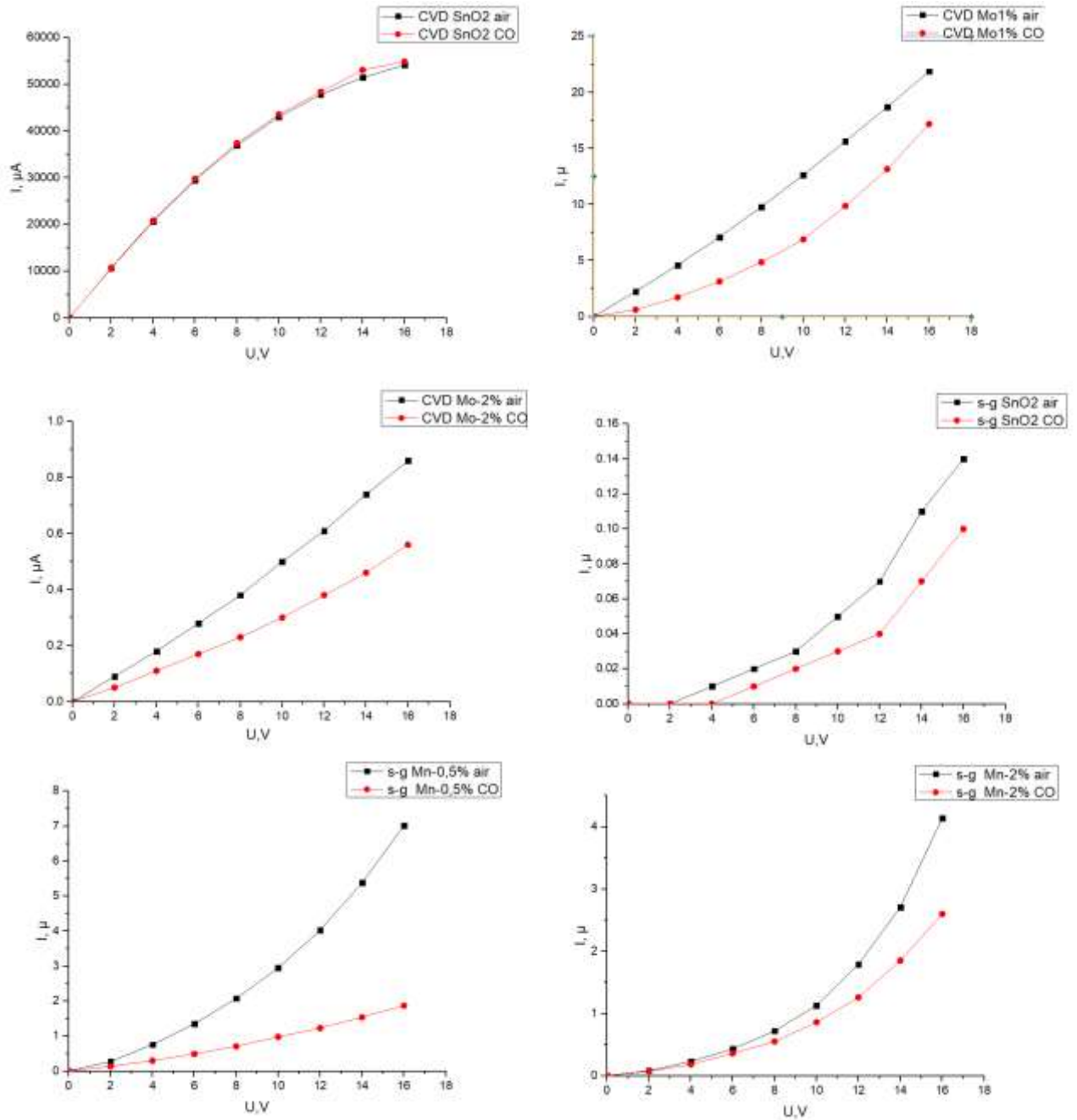


Рисунок 3.13 – ВАХ при температурі 373К для зразків на основі CVD-SnO₂ (CVD) і на основі SnO₂ отриманого золь-гель методом (s-g) у атмосфері повітря і CO

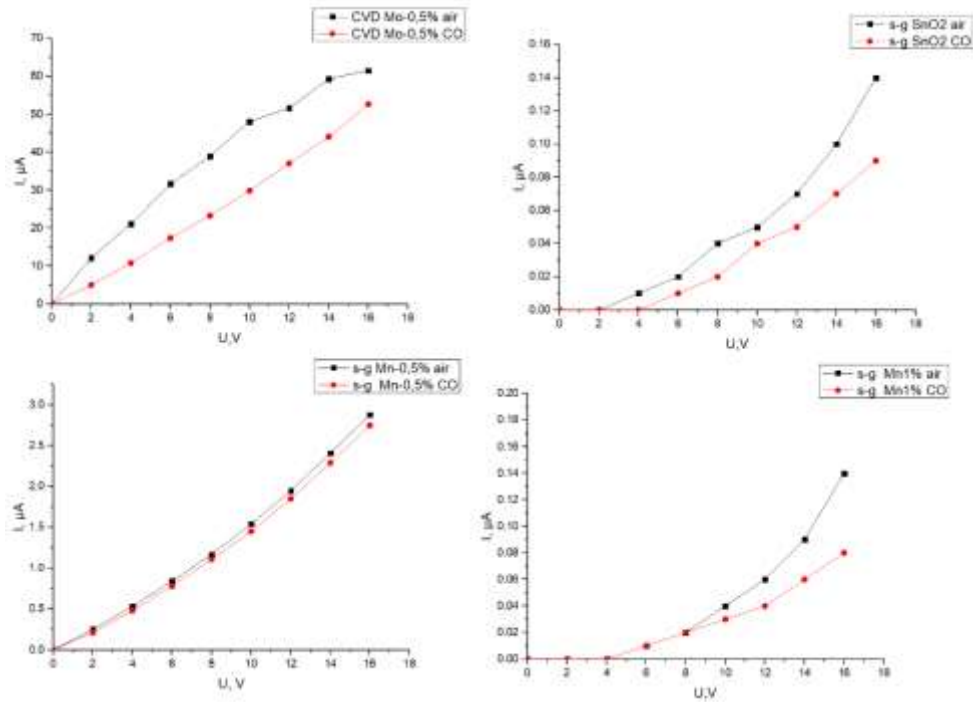


Рисунок 3.14 – ВАХ при температурі 423 К для зразків на основі CVD-SnO₂ (CVD) і на основі SnO₂ отриманого золь-гель методом (s-g) у атмосфері повітря і CO

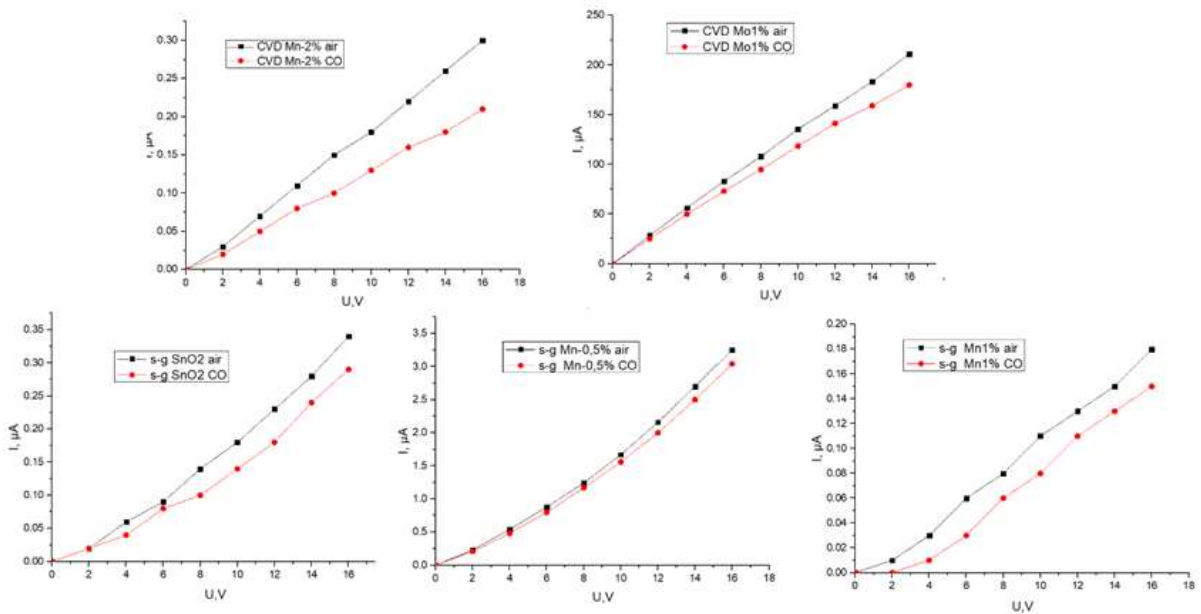


Рисунок 3.15 – Графіки ВАХ при температурі 473 К для зразків на основі CVD-SnO₂ (CVD) і на основі SnO₂ отриманого золь-гель методом (s-g) у атмосфері повітря і CO

CVD-SnO₂ проявляє дуже високу провідність, що пояснюється його структурою. За всіх температур його чутливість по відношенню до CO відсутня, що видно по тому, як графіки ВАХ накладаються. Зразок отриманий модифікацією золь-гель SnO₂ 0,5% MnO₂ показав слабку чутливість за всіх температур. ВАХ більшості зразків починають набувати лінійного характеру при температурі 473 К.

При кімнатній температурі найбільшу чутливість мають зразки: CVD SnO₂ модифіковані 2% MnO₂, 0,5% MoO₃, 1% MoO₃, золь-гель SnO₂ немодифікований і модифікований 0,5% MnO₂, 1% MnO₂, 2% MnO₂. Зразок золь-гель SnO₂ модифікований 1% MoO₃ має прямолінійний графік ВАХ при кімнатній температурі, але не має чутливості по відношенню до цільового газу.

При 323 К чутливість до CO проявляють зразки отримані золь-гель методом: немодифікований SnO₂ і модифікований 1% MnO₂, 2% MnO₂.

При 373 К найкращі результати показали зразки CVD-SnO₂ з 2% MoO₃, через наявну чутливість до CO і майже прямолінійний характер ВАХ, а також золь-гель SnO₂ з 0,5% MnO₂ з високою чутливістю до CO. Окрім зазначених також виявили чутливість до CO: CVD-SnO₂ з вмістом MoO₃ 1%, золь-гель SnO₂ немодифікований і з вмістом MnO₂ 2%.

При 423 К чутливими до CO показали себе зразки CVD-SnO₂ з 0,5% MoO₃, отриманий золь-гель методом немодифікований SnO₂ і модифікований 1% MnO₂.

При 473 К майже всі зразки мали прямолінійний характер. Серед них найбільшу різницю в провідності у повітрі і в суміші повітря з CO показали CVD-SnO₂ з 2% MnO₂, CVD-SnO₂ з 1% MoO₃, немодифікований SnO₂ отриманий золь-гель методом і модифікований 1% MnO₂.

Загалом, найкращий результат показав CVD-SnO₂ з 2% MoO₃ при 373 К і при 473 К зразки CVD-SnO₂ з 2% MnO₂, CVD-SnO₂ з 1% MoO₃, немодифікований золь-гель SnO₂ з вмістом 1% MnO₂ через майже прямолінійні ВАХ і чутливість до CO.

4 STARTUP ПРОЄКТ

Як відомо, CO токсичний безбарвний газ без запаху. Це робить його дуже небезпечним як і у домашніх господарствах, що використовують печі для опалення, так і в технологічних процесах, що містять процес згоряння. Тривалий вплив чадного газу на організм людини може призвести до необоротних неврологічних захворювань.

Але що якщо виготовляти датчики з підвищеною селективністю і чутливістю по відношенню до CO, що дозволить попередити витoki газу і оперативно виявити пожежу на ранніх стадіях? Тоді кількість отруєнь і жертв значно знизиться. Вау-ефект буде в тому, що волога повітря не буде заважати визначенню, сенсори будуть визначати менші концентрації газу, швидкість стабілізації сигналу буде швидше на 10-20% ніж в аналогів і їх собівартість буде порівняно нижча.

Назва стартапу: «Датчики чадного газу на основі нанокристалічного SnO_2 ».

Стартап створюється з метою:

- задоволення потреби споживача в ефективному матеріалі з тривалим періодом експлуатації для ефективного визначення CO який спростить контроль за повітрям будівель, робочій зоні та під час технологічного процесу;
- виробника: в утриманні ринку газових сенсорів.

Даний стартап у моделі ділової досконалості підприємства спрямований на покращення процесів і сировини, оскільки час роботи довший і процесу детектування не заважає волога.

Об'єкт стартапу: металоксидні сенсори з чутливим шаром наноструктурного Mo-SnO_2 і Mn-SnO_2 .

Суб'єкти: автори стартапу, зацікавлені інвестори (підприємства, що виробляють газові сенсори).

Короткий опис проєкту: Розробка та поставл-ення на виробництво сенсорів на основі модифікованого наноструктурного Mo-SnO_2 і Mn-SnO_2 .

Аналоги: TGS2442 (США), JKD6021 (Китай), Лелека-2 КСГ-ИР-АС (Україна).

Постачальники сировини: ПАО «Завод Южкабель», ООО "Западприбор", ООО «Новохим», ООО «Реагент-Плюс», ООО «Bioschem».

Ступінь розробленості: на рівні дослідження, досліджено чутливість даних сенсорів в діапазоні температур 20 – 200 °C

Конкурентне оточення: Промислова Група «Сенсор», ПрАТ «ТЕРА», ООО Днепраналитприбор.

Потенційні споживачі: виробництва, що використовують в якості палива викопне паливо та природний газ, хімічна промисловість, нафтоеробна промисловість.

Для даного стартапу ринок збуту це ринок датчиків газу, монополістичний ринок.

Форма організації виробничих процесів – періодична.

Режим роботи підприємства з виробництва об'єкту стартапу – позасезонне.

Класифікація продукту: клас 9.

КВЕД, до якого може належати дане виробництво: 26.11 | Виробництво електронних компонентів

За плановим терміном реалізації проєкту: самостійна робота з подальшим удосконаленням ідеї. Конкурентна перевага - наявність у системі якої-небудь ексклюзивної цінності, що дає їй переваги перед конкурентами. Для даного стартапу конкурентні переваги: селективність до СО, порівняно низькі температури роботи.

Прогнозні джерела фінансування - це існуючі та очікувані канали отримання грошових коштів, які компанія витратить на капіталовкладення. Прогнозні джерела фінансування даного стартапу: матеріальні (нерухомість, технічні резерви) і фінансові інвестиції зацікавлених підприємств. Інвестиції

бувають фінансові, матеріальні, з власних джерел і для зацікавлених промислових інвесторів.

Прогнозний обсяг випуску продукту за місяцями наведено у таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 – Плановий випуск

Місяць	1	2	3	4	5	6
Обсяг, од.	1000	1500	2500	2500	7500	7500
Місяць	7	8	9	10	11	12
Обсяг, од.	10000	7500	5000	5000	5000	5000

Додатковий транспорт, будівлі і споруди не потребуються.

Середній обсяг виробництва в місяць: 5000 од.

Річний обсяг виробництва: 60000 од.

Транспорт, будівлі і споруди за планом наявні.

Тестовий зразок складається з підкладинки, нагрівача, електродів, виводів і чутливого шару. Виходячи з того, що на одну підложку витрачається 2 см³ суспензії концентрацією 0,002 г/см³, наважка композиту на 1 підкладинку становить 0,004 г. Всього композиту на рік:

$$0,004 \cdot 60000 = 240 \text{ г.}$$

1% композиту становить MnO₂. Тоді маса SnO₂ який необхідно для виробництва 600 датчиків:

$$m(\text{SnO}_2) = 240 \cdot 0,99 = 237,6 \text{ г;}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 240 - 237,6 = 2,4 \text{ г.}$$

Кількість Mn(NO₃)₂ · 4 H₂O:

$$m = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} \cdot M(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,4}{87} 251 = 6,9 \text{ г.}$$

Оборотні засоби наведено в таблиці 4.2.

Таким чином, вартість одного зразка на основі нанокристалічного OD SnO₂ модифікованого Mn: 129 591,17/ 60 000 = 2,16 грн/од.

Таблиця 4.2 – Оборотні засоби

Прогнозований елемент витрат	Прогнозна кількість	Прогнозна вартість, грн/рік
Сировина	60 000 підкладинок Нікель для електродів, 9,7 г Мідні дроти для виводів, 600 м. 6,9 г $Mn(NO_3)_2$ 237,6 г нанокристалічного 0D SnO_2	120 000 грн 61,67 грн 8100 грн 2,5 грн 1427 грн
Матеріали	Пакування, 60 000 од.	600 000 грн
Паливо, електроенергія	2 грн./кВт·год	36 000 грн.
Вода	20 м ³ /місяць	1400 грн.
Всього		129 591,17 грн/рік

Виробництво є доцільним оскільки ринкова ціна лежить в межах 200 – 400 грн.

Зовнішнє середовище безпосередньо не впливає на підприємство, але формує загрози і можливості цього підприємства. До факторів зовнішнього середовища відносять політику, економіку, географію, демографію, культуру, науково-технічний прогрес. Кожен фактор може представляти як загрози, так і можливості.

Аналіз факторів зовнішнього середовища наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Оцінка загроз і можливостей

Фактор зовнішнього середовища	Загрози			Можливості		
	Сутність загрози	Ймовірність настання	Вплив на цінність стартапу	Сутність можливості	Ймовірність настання	Вплив на цінність стартапу
1	2	3	4	5	6	7
Політика	Зменшення уваги держави до наукової і технічної сфер	Менше середньої, 30%	Сповільнення розробки 90%	Прийняття напрямку розвитку держави у бік наукових і технічних відкриттів і збільшення фінансування даної сфери	Мала, 10%	Пришвидшення дослідження і розробки, полегшення можливості впровадження 100%
	Прийняття напрямку розвитку держави у бік наукових і технічних розробок	Мала, 10%	Посилення наявних конкурентів, можливість того, що через кількість розробок стартап не буде поміченим, 60%	Зменшення уваги держави до наукової і технічної сфер	Менше середньої, 30%	Послаблення конкуренції, 60%

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	7
Економіка	Зниження платоспроможності покупця	Середня ймовірність, 60%	Зменшення ймовірності впровадження технології, 50%	Збільшення фінансування зацікавленими інвесторами і робот у науковій сфері	Середня ймовірність, 50%	Збільшення можливості прожати і впровадити методику 50%
	Зменшення фінансування інвесторами наукової сфери	Середня ймовірність, 40%	Сповільнення розробки, 90%	Створення лояльних умов для відкриття і розвитку середнього бізнесу	Менше середньої, 30%	Полегшення можливості впровадження технології у життя, 60%
	Збільшення фінансування зацікавленими інвесторами робот у науковій сфері	Середня ймовірність, 50%	Поява конкурентів, посилення їх позицій на ринку, а отже зменшення можливості впровадження технології 50%	Зниження платоспроможності покупця	Середня ймовірність, 60%	Збільшення зацікавленості у розробці та впровадженні даної технології, 50%

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	7
Географія	Виснаження найближчих родовищ	Дуже мала, 5%	Збільшення собівартості продукту, 80%	Розробка родовищ	Дуже мала, 5%	Зменшення собівартості продукту, 50%
	Розробка родовищ	Дуже мала, 5%	Гірший склад сировини і відповідно якості продукту 70%			
НТП	Поява нових технологій і методик	Мала, 20%	Старіння обраних методів і технологій, невідповідність науково-технічному прогресу, 80%	Поява нових технологій і методик	Мала 20%	Створення технології виробництва з їх врахуванням, технологія буде залишатись актуальною довше, 80%
	Збільшення кількості досліджень у сфері чутливих шарів	Вище середнього, 60%	Поява більшої кількості конкурентів на ринку, 50%	Збільшення кількості досліджень у сфері	Вище середнього 60%	Збільшення асортименту продукції, 70%
	Вихід на ринок нового обладнання	Мала, 10%	Невідповідність технології НТП, 90%	Вихід на ринок нового обладнання	Мала 10%	Розробка кращої технології, 70%

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	6
НТП	Моральне старіння лабораторного обладнання дослідної лабораторії	Середня, 60%	Зниження якості і точності дослідження і можливість прийняття неоптимальних технологічних рішень, необхідність заміни потребує додаткових грошей 50%	Розробка і провадження нових методів добування, очистки і переробки сировини необхідно для даної схеми	Менше середньої, 30%	Підвищення якості готового продукту, 80%
	Розробка і провадження нових методів добування, очистки і переробки сировини обраної для даної схеми, що приведе до збільшення собівартості сировини	Менше середньої, 30%	Збільшення собівартості готового продукту, 60%	Моральне старіння лабораторного обладнання дослідної лабораторії	Середня, 60%	Заміна даного обладнання збільшить якість досліджень і розробленої технології 70%

1	2	3	4	5	6	7
Культура	Зростання зацікавленості у використанні наноматеріалів у технологіях	Середня, 50%	Збільшення зацікавленості інвесторів у конкурентів, 40%	Зростання зацікавленості у використанні наноматеріалів у технологіях	Середня, 50%	Збільшення зацікавленості у проєкті, більший шанс отримати фінансування 80%
	Збільшення довіри до вітчизняних розробок	Середня, 40%	Посилення конкуренції, 20%	Збільшення довіри до вітчизняних розробок	Середня, 40%	Збільшення зацікавленості у проєкті, більший шанс отримати фінансування, зменшення зацікавленості і в іноземних аналогах, 80%
	Збільшення рівню освіченості	Низька, 20%	Посилення конкуренції, переїзд частини освічених людей за кордон, 40%	Збільшення рівню освіченості	Низька, 20%	Більше розумних людей залишаються в країні, пришвидшення розробки, покращення якості, 20%
	Зменшення довіри до вітчизняних розробок	Середня, 40%	Ускладнення пошуку вітчизняного інвестору, 70%	Зменшення довіри до вітчизняних розробок	Середня, 40%	При знаходженні іноземного інвестору довіра до розробки буде вища, 70%

Розрахуємо який фактор внесе найбільше загроз, а який найбільше можливостей. Для цього відсотки переводимо в долі (30 % = 0,3 і т.д.) і

множимо колонку «Ймовірність настання» на «цінність стартапу». Наприклад, для фактору культури «Зменшення довіри до вітчизняних розробок»:

$$40\% = 0,4; 70\% = 0,7;$$

$$0,4 \cdot 0,7 = 0,28.$$

Отримані значення сумуємо для загроз і можливостей кожного фактору. Отримані значення наступні:

Політика: загрози 0,45; можливості 0,295. Економіка: загрози 0,91; можливості 0,73. Географія: загрози 0,075; можливості 0,025. НТП: загрози 1,03; можливості 1,31. Культура: загрози 0,76; можливості 1,22.

Виходячи з цього, фактор НТП внесе одночасно і найбільше загроз, і найбільше можливостей. У випадку появи нових технологій і обладнання план дій буде полягати в тому, щоб під час розробки підтримувати рівень відповідності стартапу НТП, що підвищить його актуальність, асортимент і на що можна буде звернути увагу при маркетингу.

До факторів зовнішнього оперативного середовища відносять конкурентів, постачальників, посередників, споживачів. Аналіз наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Аналіз факторів зовнішнього оперативного середовища

Фактор	Переваги			Недоліки		
	Сутніс ть	Ймовір ність настан ня	Вплив на цінніст ь	Сутніс ть	Ймовір ність настан ня	Вплив на цінніст ь
1	2	3	4	5	6	7
Постачаль ники	Наявність постачаль ників сировини в Україні	100%	Менші витрат на транспортува ння 90%	Наявність постачал ьників в Україні	100%	Можливі перебої з постачання м 90%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
	Наявність постачальників за кордоном	100%	Більший асортимент, тому легше вибрати сировину необхідної якості 30%	Наявність постачальників за кордоном	70%	Більші витрати на транспорт, що може значно вплинути на собівартість і йти врозріз з тим, що мембрани повинні мати низьку собівартість, 100%
	Сировина високої якості	50%	Висока якість готового продукту, 80%	Сировина високої якості	50%	Можливе збільшення собівартості, 100%
	Сировина низької якості	50%	Менша собівартість, 50%	Сировина низької якості	70%	Низька якість готового продукту, 70%
	Наявність надійного постачальника	60%	Безперервне виробництво, 100%	Надійний постачальник	60%	Мала ймовірність пошуку кращих пропозицій, 90%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
Посередники	Реалізація готового продукту через посередника	50%	Полегшення реалізації 100%	Реалізація готового продукту через посередника	50%	Відсутність прямого відгуку від споживачів, 60%
	Наявність надійних посередників	90%	Легша безперебійна реалізація продукту, 100%	Наявність надійних посередників	90%	Можуть також імпортувати продукти конкурентів 70%
	Посередники, що працюють з іноземними компаніями	60%	Розширення кількості споживачів, 100%	Посередники, що працюють з іноземними компаніями	100%	Більша конкуренція, важче реалізувати товар, 60%
	Ненадійний посередник	30%	Стимул знайти кращого посередника, 35%	Ненадійний посередник	40%	Тимчасова втрата довіри до компанії-виробника 100%
	Працює з конкурентами	75%	Легше визначити напрями на які варто звернути увагу перед виходом його на ринок, 100%	Працює з конкурентами	75%	Менший прибуток, ускладнення реалізації, 80%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
Конкуренти	Наявність конкурентів в науковій сфері	80%	Стають чіткими напрямки розвитку за рахунок відомих цін на ринку, якості аналогів 80%	Наявність конкурентів	70%	Зменшується унікальність розробки, частина зацікавлених в розробці осіб можуть перейти до конкурентів 60%
	Відсутність конкурентів у науковій сфері	50%	Зростає унікальність розробки, зацікавленим в даній сфері інвесторам легше знайти стартап і вкластися в нього 60%	Відсутність конкурентів	50%	Менше досліджень в сфері, а отже і більше часу необхідно на розробку 70%
	Наявність конкурентів в промисловості на території України	20%	Зменшення унікальності розробки, можливість провалу втіленого бізнесу, 70%	Наявність конкурентів на території України	20%	Вже наявна довіра до втілених вітчизняного продукту, 70%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
	Наявність конкурентів в промисловості за кордоном	90%	Частина можливих споживачів продукту схеми не захоче переходити з перевіреного продукту 60%	Наявність конкурентів за кордоном	100%	Збільшення прибутку від вітчизняних споживачів за рахунок можливості встановлення меншої ціни готового продукту схеми, а також відсутність необхідності транспортування 50%
	Мала конкуренція	100%	Більша можливість збуту продукту, через це можлива менша якість готова продукту у конкурентів, простіше встановити ціну вище і збільшити прибуток, 70%	Мала конкуренція	30%	Меншій кількості людей відомо про взагалі існування даного типу продукції, про її переваги, недоліки, що вона з себе представляє, необхідно буде витратися більше на рекламу 90%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
Споживачі	Наявність споживачів за кордоном	65%	Більший прибуток за рахунок встановлення меншої ціни ніж у конкурентів і притоку частини споживачів від конкурентів, 100%:	Наявність споживачів за кордоном	100%	Можливі проблеми з поставкою, більше собівартість, більше витрат на транспорт, 60%
	Наявність споживачів на території України	95%	Менше витрат на транспортування і використання посередників, легше отримати відгук 70%	Наявність споживачів на території України	90%	Необхідно буде встановити ціну нижче, ніж при роботі з іноземними компаніями, 90%
	Зменшення кількості потенціальних споживачів в	50%	Сприяє розширенню асортименту, покращенню якості продукту, пошуку нових споживачів, 80%	Зменшення кількості споживачів	60%	Зменшення прибутку, необхідність піднімати ціну на товар і витрачати гроші на розробки, 70%

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
	Збільшенн я кількості споживачі в	50 %	Збільшенн я прибутку, 100%	Збільшенн я кількості споживачі в	60%	Необхідність розширювати лінію, що є додатковими витратами, 70%
	Втрата споживачі в за рахунок переходу їх до конкуренті в	40 %	Стимул до розвитку і покращенн я схеми, приваблен ня нових споживачів , 90%	Втрата споживачі в за рахунок переходу їх до конкурент ів	50%	Зменшення прибутку, додаткові витрати на розробку, рекламу, 80%

Аналогічно до попередньої таблиці було проаналізовано таблицю 4.

Результати наступні:

Постачальники: можливості 2,45; загрози 3,13.

Посередники: можливості 2,855; загрози 2,29.

Конкуренти: можливості 2,62; загрози 1,68.

Споживачі: можливості 2,575; загрози 2,38.

З факторів зовнішнього оперативного середовища найбільші можливості приносять посередники, а загрози – споживачі. Якісний вибір надійних посередників з великою кількістю зав'язків з державними та іноземними споживачами дає можливості зарекомендувати себе як надійного постачальника не тільки на території України, а й за кордоном і позбавить частини клопот пов'язаних з розповсюдженням продукції. Для подолання проблем які можуть виникнути зі споживачами необхідні будуть постійний аналіз ринку, доцільна маркетингова стратегія і додаткова увага до транспортування продукції, що буде додатковими витратами в найближчий час, але, в перспективі, може принести більший прибуток.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі було проведено критичний аналіз наукової літератури останніх років на тему методів отримання і використання нанокристалічного SnO_2 , методів покращення його селективності і чутливості у газових сенсорах і особливості детектування газів, а саме CO . Для синтезу було обрано золь-гель метод і CVD метод через свою простоту і чистоту отриманого металоксиду. Для покращення підвищення селективності було обрано метод допування. Молібден та манган було обрано в якості модифікаторів, оскільки, згідно літературного огляду, вони зменшують вплив водяної пари і підвищують чутливість датчиків.

Як вихідні речовини для золь-гель методу обрано $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і етиленгліколь; і стануму (IV) оксалат для CVD методу. Дані порошки були модифіковані прекурсорами мангану і молібдену методом просочування з наступним прожарюванням в результаті чого утворювались оксиди.

Дослідження скануючою електронною мікроскопією показали, що при синтезі стануму (IV) оксиду методом CVD отримано суміш 0D і 1D структур.

Визначення характеристик поверхні статико-об'ємним методом адсорбцією-десорбцією азоту показало, що питома площа поверхні 1D структур отриманих CVD методом $54,8 \text{ м}^2/\text{г}$, 0D структур отриманих CVD методом $10,6 \text{ м}^2/\text{г}$, зразку отриманого золь-гель методом – $17,46 \text{ м}^2/\text{г}$. Окрім цього виявлено, що SnO_2 отриманий золь-гель методом є мезопористим матеріалом з діаметром пор $2,05 \text{ нм}$.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено, що всі зразки майже не мають фізично адсорбованої на поверхні води і мають адсорбований CO_2 .

За отриманими ВАХ можна зробити наступні висновки. CVD- SnO_2 притаманна дуже висока провідність за всіх температур, що пояснюється його структурою, але, при цьому, не спостерігається чутливості до CO . При модифікуванні CVD- SnO_2 оксидами Mo і Mn зменшується провідність і з'являється чутливість по відношенню до CO . Зразок, отриманий

модифікацією золь-гель SnO_2 0,5% MnO_2 , показав слабку чутливість до CO за всіх температур. При 100 °C найкращі характеристики показали CVD- SnO_2 з 2% MoO_3 , через наявну чутливість до CO і майже прямолінійний характер ВАХ, а також золь-гель SnO_2 з 0,5% MnO_2 з високою чутливістю до CO. Вольт-амперні характеристики всіх зразків почали набувати лінійного характеру при температурі 200 °C, до цього майже всі мали нелінійний вигляд. При цій температурі найбільшу чутливість показали CVD- SnO_2 з 2% MnO_2 , CVD- SnO_2 з 1% MoO_3 , немодифікований золь-гель SnO_2 і модифікований з вмістом 1% MnO_2 .

Було розроблено стартап-проект, в ході якого було досліджено ринок, загрози і можливості для виробництва сенсорів Mn-SnO₂. Було розраховано собівартість одного сенсору – 2,16 грн. З факторів зовнішнього оперативного середовища найбільші можливості приносять посередники, а загрози – споживачі. Фактор НТП несе одночасно і найбільше загроз, і найбільше можливостей.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. National Library of Medicine [Електронний ресурс] –Режим доступу: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tin_IV_-oxide, вільний. Мова – англійська.
2. Chaisitsak, S., Nanocrystalline SnO₂:F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors Gas Sensors. Sensors 2011, Vol. 11, 7127-7140.
3. Mindat.org [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.mindat.org/min-917.html>, Вільний. Мова – англійська.
4. Schleife, A.; Varley, J. B.; Fuchs, F.; Rödl, C.; Bechstedt, F.; Rinke, P.; Janotti, A.; Van de Walle, C. G. Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties. Physical Review B. 2011. Vol. 83.
5. Wang, H and Rogach, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications, Chemistry of Materials. 2014. Vol. 261. P. 123-133.
6. Mayandi, J; Marikkannan, M.; Ragavendran, V.; Jayabal, P. Hydrothermally synthesized Sb and Zn doped SnO₂ nanoparticles. J. NanoSci. Nanotechnol. 2014. Vol. 2. P 707-710.
7. .Li, S., Meng, F., Chu, Z., Luo, T., Peng, F., Jin, Z. Mesoporous SnO₂ Nanowires: Synthesis and Ethanol Sensing Properties. Advances in Condensed Matter Physics. 2017. P. 1-6.
8. Wenjin, W.; Yuehua, L.; Xingping, R; Yinping, Z; Fan, G.; Heyun, Z. 2D SnO₂ Nanosheets: Synthesis, Characterization, Structures, and Excellent Sensing Performance to Ethylene Glycol. Nanomaterials. Vol. 8. P. 112
9. .Jarzebski, Z. M.; Marton, J.P, Physical Properties of SnO₂ Materials: II . Electrical Properties. J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123.
10. Benhaliliba, M; Benouis, C.E.; Yakuphanoglu, F.; Tiburcio-Silver, A.; Aydin, C; Hamzaoui, S; Mouffak, Z. ,Detailed investigation of

- submicrometer-sized grains of chemically sprayed ($\text{Sn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) ($0 \leq x \leq 0.085$) thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 2012. Vol 527. P. 40-47.
11. Messad, A., Bruneaux, J., Cachet, H. et al. Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO_2 films. *J Mater Sci.* 1994. Vol.29, P. 5095–5103.
 12. Deyu, G.K.; Muñoz-Rojas, D.; Rapenne, L.; Deschanvres, J.-L.; Klein, A.; Jiménez, C.; Bellet, D. SnO_2 Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Influence of Al Incorporation on the Properties. *Molecules* 2019, 24, 2797.
 13. Jarzebski, Z. M.; Marton, J.P, Physical Properties of SnO_2 Materials: III . Electrical Properties. *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123.
 14. Kar , A., Sain, S., Kundu, S., Bhattacharyya, A., Kumar Pradhan, S. and Patra, A. Influence of Size and Shape on the Photocatalytic Properties of SnO_2 Nanocrystals. *ChemPhysChem.* 2015. Vol 16. P.1017-1025.
 15. Khan, D., Rehman, A., Rafiq, M. Z., Khan, A. M., & Ali, M. (2021). Improving the optical properties of SnO_2 nanoparticles through Ni doping by sol-gel technique. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100079.
 16. Maheswari, C.S., Shanmugapriya, C., Revathy, K. et al. SnO_2 nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 2H-indazolo[2,1-b]phthalazine-triones. *J Nanostruct Chem.* 2017. Vol 7. P 283–291.
 17. Marlowe, J.; Acharya, S.; Zuber, A.; Tsilomelekis, G. Characterization of Sulfated SnO_2 - ZrO_2 Catalysts and Their Catalytic Performance on the Tert-Butylation of Phenol. *Catalysts* 2020, 10, 726.
 18. Wu, G, Ruan, H, Tian, Y, et al. Fluorinated SnO_2 /ER as an antistatic coating for enhancing the surface insulating strength of epoxy insulators. *Polymer Composites.* 2020. Vol.41. P 5281– 5293.
 19. Zhu, z.; Zheng, X.; Bai, Y.; Zhang, T.; Wang, Z.; Xiao, S.; Yang, S. Mesoporous SnO_2 single crystals as an effective electron collector for

- perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 18265-18268.
20. Liangbin, X; Yaxiong, G.; Jian, W.; Liu, H; Pingli, Q.; Guojia, F. Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials.* 2108. Vol. 28.
 21. Huang, B., Li, X., Pei, Y., Li, S., Cao, X., Massé, R.C. and Cao, G, Novel Carbon-Encapsulated Porous SnO₂ Anode for Lithium-Ion Batteries with Much Improved Cyclic Stability. *Small.* 2016. Vol. 12. P. 1945-1955.
 22. Park, H.-G., Jeong, H.-C., Park, T.-K., & Seo, D.-S. . Ion-beam-irradiated solution-derived tin oxide films for Liquid Crystal orientation. *RSC Advances.* 2015. Vol. 5, P. 1918–1922.
 23. Li B., Zhou Q.; Peng S.; Liao Y. Recent Advances of SnO₂-Based Sensors for Detecting Volatile Organic Compounds. *Front. Chem.* 2015. Vol. 8. P. 321.
 24. Park, H.-G., Jeong, H.-C., Park, T.-K., Seo, D.-S. Ion-beam-irradiated solution-derived tin oxide films for Liquid Crystal orientation. *RSC Advances*, 2015. Vol. 5, P. 1918–1922.
 25. Hellstern, H. L.; Bremholm M.; Mamakhel, A.; Becker, J.; Iversen, B.B. Hydrothermal Synthesis of TiO₂@SnO₂ Hybrid Nanoparticles in a Continuous-Flow Dual-Stage Reactor. *HellsChemSusChem*, 2016. Vol. 9, P. 532.
 26. V, Inderan, S., Y, Lim, T.S. Ong, S. Bastien, N. Braidy, H. L, Lee, Synthesis and characterisations of SnO₂ nanorods via low temperature hydrothermal method, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 88, 2015, P. 396-402,
 27. Yalei Zhao et al. Gas-sensing enhancement methods for hydrothermal synthesized SnO₂-based sensors. *Nanotechnology.* 2017. Vol. 28. P 452002
 28. Talebian N., Jafarinezhad F., Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanostructures using hydrothermal method and their photocatalytic applications, *Ceramics International.* Vol. 39, 2013. P. 8311-8317.

29. Shim, Seung. SnO₂ microparticles by thermal evaporation and their properties. *Ceramics International - CERAM INT.* 2016. Vol. 32. P 943-946.
30. Lee, G.H. Change in the morphology of SnO₂ crystals synthesized by thermal evaporation of SnO₂ powder mixed with graphite in ambient air. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2018, Vol. 126.
31. C. Duduman, M. Pérez et al, Synthesis of SnO₂ by Sol-Gel Method. *Solid State Phenomena*. Vol. 254, 2016, p. 200-206.
32. S. Haq, W. Rehman et al, Adsorption of Cd²⁺ ions onto SnO₂ nanoparticles synthesized via sol-gel method: physiochemical study". *Mater. Res. Express*, 2019.
33. S. Asha, A. Sandeep, et al. Synthesis of Au-SnO₂ nanoparticles for electrochemical determination of vitamin B12. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, 6, p. 14321-14337, 2020.
34. Xi-Tao Yin, Wen-Dong Zhou et al. A highly sensitivity and selectivity Pt-SnO₂ nanoparticles for sensing applications at extremely low level hydrogen gas detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 805, p. 229-236.
35. Dujardina, R., Delorme, F., et al. A high yield one-pot aqueous synthesis of crystalline SnO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, vol. 187, p. 151-153, 2017.
36. Al-Saadi, T. M., Hussein, B. H. Study the Structural and Optical Properties of Cr doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. *Energy Procedia*, 2019, Vol. 157, p. 457-465.
37. M. Duhan, N. Kumar et al, Enhanced room temperature ferromagnetism in Cr and Fe co-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Vacuum*, vol. 181, 2020.
38. Smritimala, S.; Ashok, K. Optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Indian Journal of Physics*. 2010. Vol. 84.
39. Ravaro, L; Dos Santos, D; Scalvi, L. Effect of pH of colloidal suspension on crystallization and activation energy of deep levels in SnO₂ thin films

- obtained via sol–gel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. Vol. 70. P 1312-1316.
40. I. H. Kadhim and H. A. Hassan. Effect of aging heat time and annealing temperature on the properties of nanocrystalline tin dioxide thin films. *Modern Physics Letters B*. 2017. Vol.31.
 41. Lu, Y. SnO₂ thin films - chemical vapor deposition and characterization. Gießen, Justus-Liebig-Universität, Diss., 2015
 42. Nahirniak, Svitlana & Lutz, Victoriya & Dontsova, Tetiana & Ihor, Astrelin. Synthesis and Characterization of Tin(IV) Oxide Obtained by Chemical Vapor Deposition Method. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11.
 43. Lu, Y. M., Jiang, J., Becker, M., Kramm, B., Chen, L., Polity, A. Meyer, B. K.. Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass. *Vacuum*. 2015. Vol. 122. P 347–352.
 44. Van Mol, A. M. B., Chae, Y., McDaniel, A. H., & Allendorf, M. D. Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications. *Thin Solid Films*, 2016, Vol. 502, P. 72–78.
 45. Pan, J. Dissertation “Chemical Vapor Deposition of One Dimensional Tin Oxide Nanostructures: Structural Studies, Surface Modifications and Device Applications”, University of Cologne, 2010.
 46. Sayago, I., Fernandez, M. J., Fontecha, J. ., Horrillo, M. C., & Santos, J. P. (2015). Synthesis and characterization of SnO₂ nanowires grown by CVD for application as gas sensors. 2015 10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE)
 47. Masoudeh, M. and Seyed, R. An economic CVD technique for pure SnO₂ thin films deposition: Temperature effects. 2013. *Bulletin of Materials Science*.
 48. Rubin Pedrazzo, A.; Ceccone, C.; Morandi, S.; Manzoli, M.; Bracco, P.; Zanetti, M. Nanosized SnO₂ Prepared by Electrospinning: Influence of the Polymer on Both Morphology and Microstructure. *Polymers* 2021, Vol. 13, P. 977.

49. Liao, Y., Fukuda, T., Wang, S., 2016, 'Electrospun Metal Oxide Nanofibers and Their Energy Applications', in M. M. Rahman, A. M. Asiri (eds.), *Nanofiber Research - Reaching New Heights*, IntechOpen, London.
50. W. Matysiak, T. Tanski, W. Smok, Electrospinning as a versatile method of composite thin films fabrication for selected applications, *Solid State Phenomena*, Vol. 293, 2019, P. 35–49.
51. Guy Tournier, Christophe Pijolat Selective filter for SnO₂ based gas sensors: application to hydrogen trace detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, 2005, Vol. 106 (2), p.553-562.
52. K.Fukui and K.Komatsu, H₂ gas sensor of sintered SnO₂, *Pro. Int. Mtg. on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, 1983, p 52-56.
53. Wada and M.Egashira, Improvement of gas-sensing properties of SnO₂ by surface chemical modification with diethoxydimethylsilane, *Sens. Actuators, B*, Vol. 53, 1998, p. 147-154
54. K.Wada and M.Egashira, Improvement of gas-sensing properties of a Pd/SnO₂ sensor by SiO₂ coating films formed by dipping method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Int.Edition, Vol. 106, 1998, p 86-90.
55. Li, G; Kawi, S. MCM-41 modified SnO₂ gas sensors: sensitivity and selectivity properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, Vol. 59, P. 1-8.
56. Fedorenko, G; Oleksenko, L.; Maksymovych, N.; Skolyar, G.; Ripko, O. Semiconductor Gas Sensors Based on Pd/SnO₂ Nanomaterials for Methane Detection in Air. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. 1
57. Cai Z., Park, S. Synthesis of Pd nanoparticle-decorated SnO₂ nanowires and determination of the optimum quantity of Pd nanoparticles for highly sensitive and selective hydrogen gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020. Vol. 322
58. Yin, X.T., Zhou, W.D., Li, J.; Wang, Q; Wu, F.Y.; Dastan, D.; Wang, D.; Garmestani, H.; Wang, X.M; Țălu, S. A highly sensitivity and selectivity Pt-SnO₂ nanoparticles for sensing applications at extremely low level hydrogen

- gas detection, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 805, 2019, P. 229-236.
59. Miao, Y.E; He, S.; Zhong, Y.; Yang, Z.;Tjiu, W.; Liu, T. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag/SnO₂ composite nanotubes by electrospinning. *Electrochimica Acta*. 2013. Vol.99. P. 117-123.
 60. S. Mohammad-Yousefi et al. The effect of noble metal additives on the optimum operating temperature of SnO₂ gas sensors 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* 939.
 61. Kim, H.-J., & Lee, J.-H.. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014., Vol.192, P. 607–627.
 62. Yan B.P., Peng J., Chai C.K. Preparation, structure and gas sensing properties of Fe₂O₃ thin films *Journal of Electronics & Information Technology*, Vol. 17, 1995, pp. 506-511
 63. Batzill M. and Diebold U., “The surface and materials science of tin oxide,” *Prog. Surf. Sci.* Vol. 79, P. 47–154. 2005.
 64. Barsan, N., & Weimar, U. 7.3.3 fundamentals of Metal Oxide Gas Sensors. *Proceedings IMCS 2012*
 65. Lee C, Oh S, Park SC, Lee HN, Kim HJ, Lee J, Lim H. Self-Assembled Monolayers Coated Porous SnO₂ Film Gas Sensor with Reduced Humidity Influence. *Sensors*. 2021. Vol. 21, P.610.
 66. Morrison, S. R. *The Chemical Physics of Surfaces*, Springer, New York, 1990.
 67. Henrich, V. E., Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
 68. Shankar, P.; Rayappan, J. B. Balaguru. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases -A review. *Science Letters*. 2015. Vol. 4. 126.

69. Izydorczyk, W., Izydorczyk, J. Structure, Surface Morphology, Chemical Composition, and Sensing Properties of SnO₂ Thin Films in an Oxidizing Atmosphere. *Sensors*, 2021. Vol. 2117, P. 5741.
70. Mauraya, A., Singh, P., Muthiah, S., Kushvaha, S. and Muthusamy, S. Effect of post-oxidation processes and thickness of SnO₂ films prepared by vacuum evaporation on CO gas sensing characteristics. *Ceramics International*, Vol. 47, 2021, P. 13015-13022.
71. Firooz, A., Mahjoub, A. and Khodadadi, A., 2009. Effects of flower-like, sheet-like and granular SnO₂ nanostructures prepared by solid-state reactions on CO sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), pp.196-199.
72. Kim, B., Lu, Y., Hannon, A., Meyyappan, M., & Li, J. Low temperature Pd/SnO₂ sensor for carbon monoxide detection. *Sensors and Actuators B-chemical*, Vol. 177, 2013, P. 770-775.
73. Wurzinger, O. and Reinhardt, G., 2004. CO-sensing properties of doped SnO₂ sensors in H₂-rich gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103(1-2), pp.104-110.
74. Zhou, Q., Chen, W., Xu, L., Kumar, R., Gui, Y., Zhao, Z., Tang, C. and Zhu, S., 2018. Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO₂ nanomaterials. *Ceramics International*, 44(4), pp.4392-4399.
75. Ratna Phani, A., Manorama, S., & Rao, V. J. (1995). Effect of additives on the response of sensors utilizing semiconducting oxide on carbon monoxide sensitivity. *Applied Physics Letters*, 66.
76. Nadimicherla, R., Li, H., Tian, K. and Guo, X., 2017. SnO₂ doped MoO₃ nanofibers and their carbon monoxide gas sensing performances. *Solid State Ionics*, 300, pp.128-134.
77. Ivanovskaya, M., Lutynskaya, E., & Bogdanov, P. The influence of molybdenum on the properties of SnO₂ ceramic sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 48, 1998. P. 387–391.

78. aravanakumar, M., Agilan, S., Muthukumarasamy, N., Rukkumani, V., Marusamy, A. and Ranjitha, A.,. Effect of Mn Doping on the Structural, Optical and Magnetic Properties of SnO₂ Nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*. Vol. 127. 2015. P.1656-1661.
79. Wei, Y., Liu, J., Cheng, F., & Chen, J. (2019). Mn-doped atomic SnO₂ layers for highly efficient CO₂ electrochemical reduction. *Journal of Materials Chemistry A*.
80. Rajeshwaran, P. and Sivarajan, A., 2014. Influence of Mn doping on structural, optical and acetone gas sensing properties of SnO₂ nanoparticles by a novel microwave technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(1), pp.539-546.
81. Huang, J., Liu, Y., Wu, Y. and Li, X., 2017. Influence of Mn Doping on the Sensing Properties of SnO₂ Nanobelt to Ethanol. *American Journal of Analytical Chemistry*, 08(01), pp.60-71.
82. Інноваційні неорганічні технології. Металоксидні сенсорні системи для моніторингу ґрунтового повітря [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Т. А. Донцова, О. І. Янушевська ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 92 с.
83. Нагірняк С.В. Наноструктури SnO₂ різної морфології: синтез, властивості, застосування.: дис. канд. техн. наук. – Київ – 2018 – 196 с.
84. Stella, C., Soundararajan, N. and Ramachandran, K., 2014. Structural, optical, dielectric and magnetic properties of Mn_{1-x}Co_xO₂ nanowires. *Superlattices and Microstructures*, 71, pp.203-210.
85. Angamuthuraj, C.; Sanjini, B. A. Sivan, B. (). Flower-like hierarchical h-MoO₃: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catalysis Science & Technology*. 2013. Vol. 3. P. 1405.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Статико-об'ємний метод визначення питомої поверхні SnO₂ синтезованого ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ



Summary Report

Page 1

Model: BK112-01-Analysis Station1	Method: static volumetric method
Project: Каськова	Sample: SnO ₂ solgel
Adsorbate: N ₂	Charge Number: #1
Bath Temperature: 77.35 K	Sample Weight: 0.9099(g)
Operator:	Degas Conditions: 150
Started: 2022-06-01 12:04:54	Completed: 2022-06-01 12:51:57
Reviewer:	Reviewed:

Surface Area

Single Point Surface Area at p/p ₀ =0.20000:	16.964	(m ² /g)
BET Surface Area:	17.460	(m ² /g)
Langmuir Surface Area:	4.353	(m ² /g)
t-Plot Micropore Area:	0.000	(m ² /g)
t-Plot External Surface Area:	17.460	(m ² /g)

Pore Volume

Total Pore Volume at p/p ₀ = 0.99000:	0.009	(cm ³ /g)
t-Plot Micropore Volume:	0.000	(cm ³ /g)

Pore Size

Average Pore Diameter (4V/A):	2.050	(nm)
-------------------------------	-------	------

Продовж. дод. А



BET Surface Area Report

Page 5

Model: BK112-01-Analysis Station1	Method: static volumetric method
Project: Каськова	Sample: SnO2 solgel
Adsorbate: N2	Charge Number: #1
Bath Temperature: 77.35 K	Sample Weight: 0.9099(g)
Operator:	Degas Conditions: 150
Started: 2022-06-01 12:04:54	Completed: 2022-06-01 12:51:57
Reviewer:	Reviewed:

BET Equation

$$(P/P_0)/[V(1-P/P_0)] = (C-1)/(V_m \cdot C) \cdot P/P_0 + 1/(V_m \cdot C)$$

$$(\text{For N}_2) S_w = 4.35 \cdot V_m / \text{Mass}$$

Single Point BET Equation ($C > 1$)

$$V_m = V \cdot (1 - P/P_0)$$

BET Surface Area Report

Single Point Surface Area at $p/p_0 = 0.20000$:	16.96402	m ² /g
BET Surface Area:	17.45956	m ² /g
Slope:	0.24756	
Y-Intercept:	0.00174	cm ³ /g STP
V _m :	4.01128	cm ³ /g STP
C:	143.13848	
Correlation Coefficient:	0.99999	

Продовж. дод. А



t-Plot Report

Page 11

Model: BK112-01-Analysis Station1	Method: static volumetric method
Project: Каськова	Sample: SnO2 solgel
Adsorbate: N2	Charge Number: #1
Bath Temperature: 77.35 K	Sample Weight: 0.9099(g)
Operator:	Degas Conditions: 150
Started: 2022-06-01 12:04:54	Completed: 2022-06-01 12:51:57
Reviewer:	Reviewed:

Thickness Equation

$$t = \{13.99/[0.034 - \log(p/p_0)]\}^{1/2}$$

$$S_{ext} = 1.5468 * dV_g/dt$$

$$V_{micro} = 0.00154 * V_g$$

t-Plot Report

External Surface Area:	17.45956	m ² /g
Micropore Area:	0.00000	m ² /g
Micropore Volume:	0.00000	cm ³ /g
Slope:	11.90487	
Y-Intercept:	-0.33663	cm ³ /g STP
Correlation Coefficient:	0.99947	

ДОДАТОК Б

Результати дослідження електричних і сенсорних властивостей
немодифікованого і модифікованого стануму Мо і Мп стануму (IV) оксиду

Б1 – ВАХ для SnO₂ отриманого золь-гель методом

I, мкА (золь-гель метод)																		
T, °C		Повітря									CO							
	U, В	Mn		Mo					U	Mn		Mo						
	0	0,5	1	2	0,5	1	2		0	0,5	1	2	0,5	1	2			
20 (17)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	
	2	0,03	0,09	0,13	0,01	0	195,83	0	2	0,02	0,06	0,12	0,01	0	193,2	0	0	
	4	0,05	0,33	0,9	0,08	0	391,2	0	4	0,05	0,19	0,53	0,03	0	386,1	0	0	
	6	0,09	0,66	2,58	0,12	0	591,2	0	6	0,07	0,34	1,45	0,07	0	584,1	0	0	
	8	0,14	1,06	3,9	0,14	0	799	0	8	0,1	0,53	1,98	0,09	0	796,3	0	0	
	10	0,22	1,58	4,8	0,18	0,01	1011	0	10	0,14	0,74	3,5	0,12	0	999,4	0	0	
	12	0,33	2,23	5,72	0,21	0,01	1222,6	0	12	0,19	1,6	4,8	0,14	0	1209,7	0	0	
	14	0,45	2,84	6,68	0,25	0,01	1435,7	0	14	0,27	1,49	5,49	0,16	0	1421,2	0	0	
20	0,64	3,5	9,33	0,28	0,02	1648,5	0	16	0,38	2,18	6,4	0,17	0	1629,5	0	0		
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	0,01	0,21	0,11	0	0	190,68	0	2	0	0,17	0,04	0	0	190,73	0	0	
	4	0,02	0,59	0,27	0,01	0	380,8	0	4	0,01	0,55	0,12	0	0	281	0	0	
	6	0,03	1,22	0,56	0,02	0	547,7	0	6	0,02	1,11	0,29	0,01	0	574,9	0	0	
	8	0,05	1,98	1,06	0,03	0	776,5	0	8	0,03	1,84	0,48	0,02	0	776,6	0	0	
	10	0,08	2,89	1,37	0,05	0,01	981,7	0	10	0,04	2,77	0,8	0,03	0	981,9	0	0	
	12	0,11	4,17	1,68	0,08	0,01	1187,8	0	12	0,06	3,83	1,24	0,05	0	1188	0	0	
	14	0,14	5,63	2,2	0,11	0,01	1394,8	0	14	0,08	5,15	1,64	0,07	0,01	1395	0	0	
50	0,18	7,61	2,6	0,15	0,2	1601,5	0	16	0,12	7,18	2,19	0,1	0,01	1602,1	0	0		
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	0	0,28	0	0,08	0	187,58	0,01	2	0	0,14	0	0,07	0	187,4	0,01	0	
	4	0,01	0,76	0,01	0,23	0	375	0,02	4	0	0,3	0	0,18	0	374,7	0,02	0	
	6	0,02	1,35	0,01	0,43	0	565,7	0,04	6	0,01	0,49	0,01	0,36	0	565,2	0,03	0	
	8	0,03	2,08	0,02	0,72	0	763,8	0,05	8	0,02	0,71	0,01	0,55	0	763,2	0,04	0	
	10	0,05	2,95	0,03	1,13	0,01	965,6	0,06	10	0,03	0,98	0,02	0,86	0	964,9	0,05	0	
	12	0,07	4,03	0,05	1,79	0,01	1168,2	0,08	12	0,04	1,23	0,03	1,26	0,01	1167,4	0,06	0	
	14	0,11	5,38	0,08	2,71	0,01	1371,9	0,09	14	0,07	1,54	0,05	1,85	0,01	1370,8	0,08	0	
100	0,14	7,02	0,12	4,14	0,02	1575,5	0,1	16	0,1	1,87	0,07	2,6	0,01	1574,4	0,09	0		
150	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	0	0,25	0	0	0,01	181,6	0,03	2	0	0,21	0	0	0,01	178,6	0,03	0	
	4	0,01	0,53	0	0	0,02	367,7	0,07	4	0	0,48	0	0	0,02	357,7	0,05	0	
	6	0,02	0,84	0,01	0	0,03	553,6	0,1	6	0,01	0,78	0,01	0	0,03	550,7	0,07	0	
	8	0,04	1,17	0,02	0	0,05	746,2	0,13	8	0,02	1,11	0,02	0	0,05	742,8	0,1	0	
	10	0,05	1,54	0,04	0	0,06	941,6	0,17	10	0,04	1,45	0,03	0	0,06	938,7	0,13	0	
	12	0,07	1,95	0,06	0	0,08	1138,8	0,22	12	0,05	1,85	0,04	0	0,08	1135,4	0,17	0	
	14	0,1	2,41	0,09	0	0,1	1337,2	0,27	14	0,07	2,29	0,06	0	0,1	1332,2	0,21	0	
150	0,14	2,88	0,14	0,01	0,12	1535	0,31	16	0,09	2,75	0,8	0	0,12	1531,9	0,25	0		
200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2	0,02	0,23	0,02	0,01	0,16	178,3	0,74	2	0,02	0,21	0,02	0	0,12	171,8	0,73	0	
	4	0,06	0,54	0,05	0,03	0,34	356,2	1,55	4	0,04	0,48	0,04	0,01	0,27	346	1,46	0	
	6	0,09	0,88	0,08	0,06	0,52	735,8	2,37	6	0,08	0,8	0,07	0,03	0,42	522,4	2,21	0	
	8	0,14	1,24	0,11	0,08	0,7	722	3,15	8	0,1	1,17	0,1	0,06	0,61	705,6	2,96	0	
	10	0,18	1,67	0,15	0,11	0,87	911	3,98	10	0,14	1,56	0,13	0,08	0,82	890,3	3,71	0	
	12	0,23	2,16	0,2	0,13	1,05	1101	4,9	12	0,18	2	0,17	0,11	1,02	1082	4,45	0	
	14	0,28	2,7	0,26	0,15	1,26	1292	5,82	14	0,24	2,5	0,22	0,13	1,2	1274,5	4,94	0	
200	0,34	3,25	0,36	0,18	1,49	1482	6,6	16	0,29	3,04	0,26	0,15	1,6	1463,6	5,67	0		

Продовж. дод. Б

Б2 – ВАХ для SnO₂ отриманого CVD методом

T	U	Повітря								CO							
		Mn				Mo				Mn				Mo			
		0	0,5	1	2	0,5	1	2	U	0	0,5	1	2	0,5	1	2	U
20 (17)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	14200	0	0	0	0,04	0,01	0	2	14200	0	0	0	0,04	0	0	0
	4	27000	0	0,01	0,01	0,14	0,03	0,01	4	27000	0,01	0,01	0,01	0,14	0,01	0,01	0,01
	6	37700	0	0,01	0,02	0,26	0,06	0,01	6	37600	0,01	0,01	0,02	0,26	0,02	0,01	0,01
	8	46200	0	0,02	0,03	0,44	0,09	0,01	8	46000	0,01	0,01	0,03	0,39	0,03	0,01	0,01
	10	52500	0,01	0,02	0,05	0,66	0,12	0,01	10	51800	0,02	0,02	0,04	0,57	0,04	0,01	0,01
	12	56500	0,01	0,03	0,06	0,96	0,16	0,02	12	56200	0,02	0,02	0,05	0,81	0,05	0,02	0,02
	14		0,01	0,03	0,07	1,31	0,2	0,02	14		0,02	0,03	0,05	1,14	0,06	0,02	0,02
	16		0,01	0,04	0,08	1,76	0,22	0,03	16		0,02	0,03	0,06	1,48	0,08	0,03	0,03
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	12655	0	0	0,69	0,8	0,27	0	2	12631	0	0	0	0,04	0,2	0,01	0,01
	4	24350	0	0	1,48	2,5	0,56	0	4	24200	0	0	0	0,12	0,59	0,02	0,02
	6	34190	0	0	2,22	4,3	0,88	0	6	34150	0	0	0	0,25	1,18	0,04	0,04
	8	42030	0	0	3,25	6,9	1,24	0	8	42170	0	0	0	0,42	2,02	0,05	0,05
	10	48130	0	0	4,2	10,3	1,62	0	10	48110	0	0	0	0,63	3,2	0,07	0,07
	12	52650	0	0	5,2	14,2	2,03	0	12	52600	0	0	0	0,87	4,88	0,09	0,09
	14		0	0	6,28	18	2,47	0	14		0	0	0	1,2	7,02	0,11	0,11
	16		0	0	7,4	20,5	2,92	0	16		0	0	0	1,61	11,2	0,14	0,14
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	10641	0	0	0	0,11	2,25	0,09	2	10720	0	0	0	0	0,62	0,05	0,05
	4	20630	0	0	0	0,29	4,6	0,18	4	20830	0	0	0	0	1,72	0,11	0,11
	6	29500	0	0	0	0,55	7,1	0,28	6	29780	0	0	0	0	3,15	0,17	0,17
	8	36950	0	0	0	0,92	9,8	0,38	8	37400	0	0	0	0	4,86	0,23	0,23
	10	43050	0	0	0	1,39	12,65	0,5	10	43570	0	0	0	0	6,9	0,3	0,3
	12	47810	0	0	0	1,97	15,65	0,61	12	48430	0	0	0	0	9,88	0,38	0,38
	14	51470	0	0	0	2,74	18,7	0,74	14	53100	0	0	0	0	13,17	0,46	0,46
	16	54180	0	0	0	3,9	21,9	0,86	16	54900	0	0	0	0	17,2	0,56	0,56
150	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	8900	0	0	2,5	2,11	6,5	0,34	2	8910	0	0	0	5,02	2,92	0,61	0,61
	4	17300	0	0	5,8	21,09	13,5	0,72	4	17420	0	0	0	10,8	6	1,24	1,24
	6	25040	0	0	9,8	31,7	20,5	1,04	6	25210	0	0	0	17,4	9,5	1,9	1,9
	8	31820	0	0	14,1	39	27,2	3,48	8	32040	0	0	0	23,3	13,1	2,48	2,48
	10	37530	0	0	18,8	48,1	35,3	4,3	10	37870	0	0	0	29,9	17,15	3,15	3,15
	12	42280	0	0	24,5	51,68	42,2	5,29	12	42680	0	0	0	37,08	21,6	3,66	3,66
	14	46080	0	0	30,7	59,41	50,5	6,17	14	46540	0	0	0	44,1	27	4,33	4,33
	16	48920	0	0	37		57,9	7,06	16	49530	0	0	0	52,7	33,6	4,81	4,81
200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	7400	0,03	0,03	0,03	13,03	28,5	5,6	2	7600	0,03	0,06	0,02	11,6	25,2	7	7
	4	15060	0,06	0,05	0,07	26,75	56,3	11,5	4	14900	0,07	0,16	0,05	23,3	50	14,06	14,06
	6	21800	0,1	0,07	0,11	39,5	83	17,58	6	21700	0,11	0,25	0,08	34,9	73,2	21,2	21,2
	8	28000	0,13	0,1	0,15	53,5	108	23,8	8	26800	0,15	0,38	0,1	44,5	95	27,8	27,8
	10	33300	0,17	0,13	0,18	65,5	135,7	30,6	10	32100	0,19	0,47	0,13	55,6	118,5	33,8	33,8
	12	37900	0,22	0,16	0,22	80,4	159	36,2	12	37200	0,24	0,56	0,16	65,1	141,4	40,6	40,6
	14	41700	0,27	0,18	0,26	93,4	183,4	42,8	14	41100	0,28	0,74	0,18	74,51	159,2	46,1	46,1
	16	44500	0,34	0,21	0,3	109	211	50,9	16	44400	0,34	0,91	0,21	83,6	180	51,8	51,8

ДОДАТОК В

Публікація тез доповіді

УДК 54(06)

X 46

*Друкується за рішенням Вченої Ради ДВНЗ УДХТУ
(протокол № 10 від 28.10.2021 р.)*

ISBN 978-617-7478-62-0

Х Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» / тези доповідей, 23-24 листопада. – У 6-и томах. – Т. I. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2021. – 138 с.

Режим доступу: <https://udhtu.edu.ua/studentskinaukovizahodu>

В збірнику надані тези доповідей Х Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології», присвяченої вирішенню сучасних фундаментальних, теоретичних і практичних проблем в області неорганічної, фізичної, аналітичної хімії, технології неорганічних речовин, гібридних і наноматеріалів, технології води та промислової екології.

Збірник розрахований для використання робітниками хімічної промисловості, науковими співробітниками, аспірантами та студентами спеціальностей хімічного профілю.

УДК 54(06)

ISBN 978-617-7478-62-0

© ДВНЗ УДХТУ

Продовж. дод. В

X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології»

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЧУТЛИВІСТЬ ШАРУ СТАНУМ (IV) ОКСИДУ МОДИФІКОВАНОГО ІТРІЕМ У ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

Каськова А.В., Донцова Т.А.

e-mail: kaskova.a00@gmail.com

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

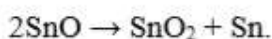
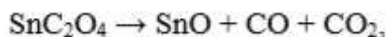
Україна, Київ

Стануму (IV) оксид являється напівпровідником *n*-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ, який знайшов широкого застосування як матеріал для газових сенсорів через свою стабільність, високу чутливість, селективність і швидкість відгуку. Введення модифікаторів в поверхневий шар частинок стануму (IV) оксиду може збільшувати кількість адсорбційних областей поверхні, що може призвести до підвищення чутливості і збільшення відгуку зразка. В якості модифікаторів в останній час набули широкого використання рідкоземельні матеріали.

Метою даної роботи було синтез та дослідження електричних властивостей та чутливості шару стануму (IV) оксиду модифікованого ітрієм та порівняння з немодифікованим.

Для синтезу станум (IV) оксиду (SnO₂) використали CVD-метод, для чого у човник з термічно стійкої кераміки поміщали стануму (IV) оксалат (SnC₂O₄) і розташовували його в центрі кварцового реактора циліндричної форми, який поміщали у трубчасту піч. Краї човника попередньо змащували тонким шаром платинової черні, що є каталізатором у реакції термічного розкладу солі. Процес проводили за температури 900°C впродовж 5 годин. Для попередження процесу окиснення, через кварцовий реактор впродовж синтезу постійно продували азот N₂, зі швидкістю подачі газу близько 100 см³/хв.

Розкладання стануму (II) оксалату протікало за наступними реакціями [1]:



СЕМ отриманого зразку представлено на рисунку 1.

В результаті синтезу утворювався SnO₂структури каситериту.

Для модифікування SnO₂використовували водний розчин ітрій (III) нітрату. Реагенти змішували і суміш поміщали у скляний бюкс з кварцового скла. Суміш висушувалась за температури 200°C і прожарювалась впродовжоднієї години за температури 600°C, в результаті чого на поверхні частинок SnO₂ утворювався шар ітрію (III) оксиду.

Продовж. дод. В

Секція «Технологія неорганічних речовин, гібридних і наноматеріалів, технологія води та промислова екологія»

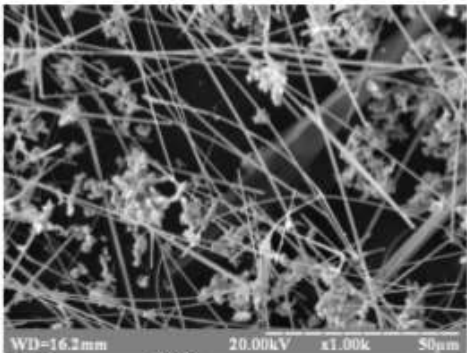


Рисунок 1 – СЕМ станум (IV) оксиду отриманого CVD-методом

Для дослідження електричних властивостей та чутливості немодифікованого SnO_2 та модифікованого оксидом ітрію SnO_2 було спеціально виготовлено тестові зразки чутливих елементів – сіталові підкладки з нанесеними нікелевими електродами та посрібленими мідними виводами у фторопласті. Газочутливі шари були нанесені методом осадження суспензії оксиду на підкладку. Дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) синтезованих зразків здійснювалося за методикою з використанням температурних залежностей ВАХ від значення прикладеної напруги. Визначення електричних властивостей досліджуваних зразків газових сенсорів проводили в середовищі повітря та в атмосфері цільових газів – ацетону CH_3COCH_3 і вуглекислого газу CO_2 . На основі цих значень обчислювали чутливість сенсора.

Сенсорні властивості модифікованого та немодифікованого SnO_2 наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Чутливість немодифікованого (1DSnO_2) та модифікованого ($1\text{DSnO}_2+\text{Y}$) зразків до карбон (IV) оксиду і ацетону

Зразок \ Чутливість	Чутливість зразків по відношенню до CO_2 за прикладеної напруги, В								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1DSnO_2	74	55	51	51	53	54	53	53	54
$1\text{DSnO}_2+\text{Y}$	95	85	85	90	89	89	89	87	88
Зразок \ Чутливість	Чутливість зразків по відношенню до CH_3COCH_3 за прикладеної напруги, В								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1DSnO_2	97	96	95	94	93	92	91	90	90
$1\text{DSnO}_2+\text{Y}$	95	71	72	68	65	67	67	65	66

Продовж. дод. В

*X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів
вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології»*

Аналізуючи дані можна сказати, що модифікація SnO_2 ітрієм (III) оксидом підвищує чутливість станум (IV) оксиду до CO_2 . При цьому чутливість модифікованого зразка по відношенню до ацетону буде менше ніж у немодифікованого. Для обох зразків спостерігається зниження чутливості відносно обох цільових газів при збільшенні величини прикладеної напруги, причому ступінь зниження є більшою для модифікованого зразка SnO_2 .

Вольт-амперні характеристики чистого та модифікованого ітрієм стануму (IV) оксиду записані в повітряному середовищі в діапазоні значень початкової напруги 1–9 В за температур 296–373 К, представлені на рисунку 3.

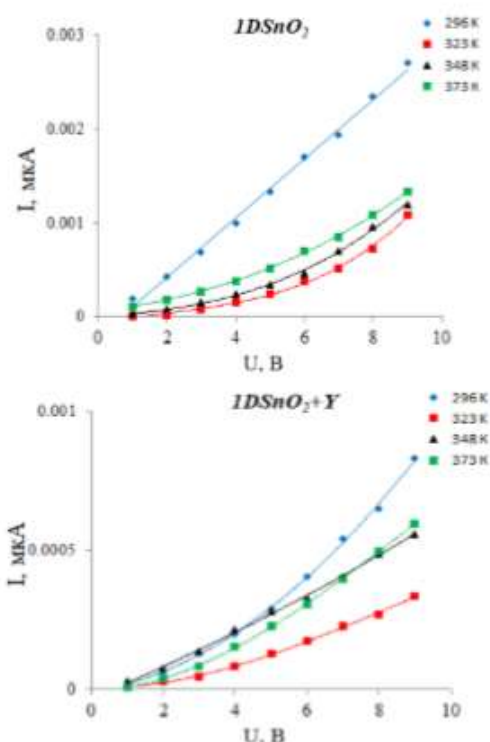


Рисунок 2 – ВАХ чистого та модифікованого зразків одновимірного стануму (IV) оксиду

З залежностей видно, що чисті та модифіковані ітрієм структури SnO_2 характеризуються аналогічними, наближеними до омичних, вольт-амперними кривими. Вольт-амперні характеристики немодифікованого SnO_2 , зняті за кімнатної температури 296 К відрізняються значною лінійністю.

Продовж. дод. В

*Секція «Технологія неорганічних речовин, гібридних і наноматеріалів,
технологія води та промислова екологія»*

На рисунку 3 представлені температурні залежності опору синтезованих зразків стануму (IV) оксиду, одержані з даними вольт-амперних вимірювань.

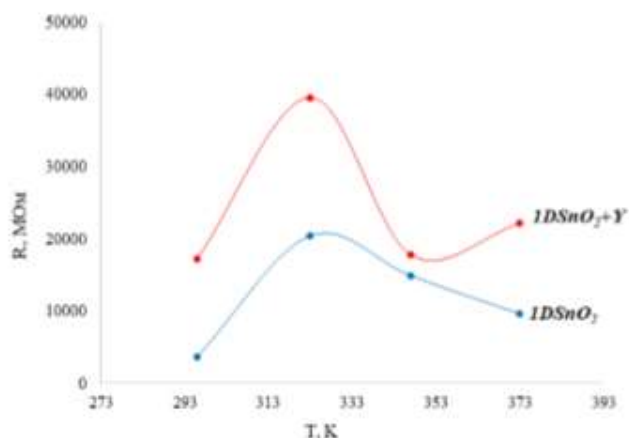


Рисунок 3 – Залежність електричного опору від температури чистого та модифікованого зразків одновимірного стануму (IV) оксиду за напруги 5 В

Для обох зразків спостерігається наявність екстремуму за температури 323 К.

Дякуємо Міністерству освіти і науки України за підтримку та фінансування спільного українсько-індійського науково-дослідного проєкту в 2021 році, в рамках якого виконано представлені дослідження.

Список використаної літератури

1. Dontsova, T.A., Nagirnyak, S.V., Zhorov, V.V. et al. SnO₂ Nanostructures: Effect of Processing Parameters on Their Structural and Functional Properties. *Nanoscale Res Lett* 12, 332 (2017).