МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Нагірняк Світлана Валеріївна

УДК 546.814-31+546.05+621.315.592

НАНОСТРУКТУРИ SnO_2 РІЗНОЇ МОРФОЛОГІЇ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

05.17.01 – Технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Донцова Тетяна Анатоліївна
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”,
доцент кафедри технології неорганічних
речовин, водоочищення та загальної хімічної
технології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Верещак Віктор Григорович
Український державний хіміко-технологічний
університет, м. Дніпро
професор кафедри технології неорганічних речовин
та екології

доктор технічних наук, доцент
Хрипко Сергій Леонідович
Запорізька державна інженерна академія,
м. Запоріжжя
завідувач кафедри мікроелектронних інформаційних
систем

Захист відбудеться «19» вересня 2018 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розіслано «17» липня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Стануму (IV) оксид (SnO_2) – типовий n-напівпровідник, який виявляє ряд характерних функціональних властивостей: значна оптична прозорість у широкому діапазоні спектру світла, високі хімічна стабільність, механічна міцність, адсорбційні властивості, реакційна здатність та електропровідність. Тому матеріали на основі SnO_2 знаходять широке застосування як каталізатори окиснення органічних сполук, матеріали літій-іонних аккумуляторів, у складі прозорих електродів сонячних батарей, органічні світлодіоди, різноманітні електронні й оптичні покриття та як чутливі матеріали металоксидних хеморезистивних газових сенсорів.

У випадку застосування SnO_2 як індикаторного матеріалу для напівпровідникових хеморезисторів вкрай важливими є структура та морфологія його частинок. Для покращення чутливості використовують різні заходи: зменшення розміру частинок, варіювання структурою, модифікування поверхні, допування та створення композитів на основі SnO_2. Перспективним є використання монокристалічних наночастинок SnO_2 різної морфології, що мають меншу дефектність кристалів та більшу питому поверхню, а у випадку ниткоподібних структур – більше співвідношення поверхня / об’єм частинок.

Відомо, що фізико-хімічні властивості стануму (IV) оксиду значною мірою залежать від технологічних особливостей його отримання. Тому вивчення впливу методу синтезу й умов ведення процесу одержання наноструктур SnO_2 та вмісту каталітичних добавок є актуальним завданням для їх подальшого застосування у малорозмірних приладах широкого призначення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, ґрантами. Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до державних програм України, які стосуються охорони навколишнього середовища (Закон України „Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” № 2623-ІІІ від 11.07.2001 р. і № 2519-VI від 09.09.2010 р.) у рамках бюджетних науково-дослідних робіт: «Фундаментальні засади створення новітніх методів синтезу нанокомпозитних та наноструктурованих матеріалів з заданими функціональними властивостями» (2012-2014 рр., державний реєстраційний № 0112U000297), «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., державний реєстраційний № 0115U002322); ініціативних тем «Синтез порошків SnO_2 для використання їх в газових сенсорах» (2012-2015 рр., державний реєстраційний № 0112U000864), «Одержання нанодисперсних оксидів металів карбоксилатної технологією» (2013-2014 рр., державний реєстраційний № 0110U006924), «Дослідження мезопористих структур на основі оксидів металів» (2014-2015 рр., державний реєстраційний № 0112U000863); індивідуального ґранту програми імені Фулбрайта «Газові сенсорні елементи на основі 1D-наноструктур стануму (IV) оксиду» (2016-2017 рр., Університет Центральної Флориди, Орландо, США).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є встановлення зв'язку між фізико-хімічними властивостями стануму (IV) оксиду та методами його одержання; визначення технологічних параметрів синтезу монокристалів стануму (IV) оксиду різної морфології, модифікування їх арґентумом та виявлення впливу модифікатора на фізико-хімічні властивості наноструктур SnO_2.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- вивчення впливу методів синтезу (термічного, золь-гель, паро-газового транспорту) нанорозмірних порошків стануму (IV) оксиду на їх властивості;
- визначення технологічних особливостей одержання наноструктур SnO_2 різної морфології обраним методом та дослідження їх фізико-хімічних властивостей;
- модифікування синтезованих монокристалічних порошків SnO_2 арґентумом і дослідження впливу модифікатора на їхні властивості;
- вибір основних параметрів отримання наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології.

Об'єкт дослідження – процес синтезу нанорозмірних та наноструктурних порошків стануму (IV) оксиду, ниткоподібних нанокристалів SnO_2, модифікованих арґентумом наноструктур стануму (IV) оксиду.

Предмет дослідження – методи синтезу порошків стануму (IV) оксиду; процес модифікування арґентумом наноструктур стануму (IV) оксиду; фізико-хімічні властивості наноструктур SnO_2; вивчення чутливості різних наноструктур стануму (IV) оксиду до ацетону.

Методи дослідження. Теоретичні розрахунки та опрацювання експериментальних даних виконано з використанням програмних пакетів «Microsoft Office», «Origin», «MetaSpec Pro». Дослідження структури, фізико-хімічних, оптичних, електричних властивостей і чутливості зразків стануму (IV) оксиду проводили з використанням термічного аналізу (Derivatograf Q-1500, Paulik-Erdey), просвічуючої (ПЭМ 100-01, Selmi) та скануючої електронної мікроскопії (РЭМ 106И, Selmi), рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізів (Ultima IV, Rigaku), ІЧ- (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Thermo Fisher Scientific) та Раман-спектроскопії (InVia Reflex Raman Spectrometer, Renishaw), низькотемпературної адсорбції азоту (Quantachrome® Autosorb, Quantachrome Instruments), сорбції пари бензолу, адсорбції толуолу, рентгенофлюоресцентного аналізу (EXPERT 3L, INAM), спектрофотометрії (Specord 210, Analytik Jena), вольт-амперних характеристик.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше зі стануму (II) оксалату методом паро-газового транспорту (CVD) одержано монокристалічні наноструктури SnO_2.

Експериментально визначено технологічні параметри синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду, які дозволяють за рахунок варіювання типу прекурсору та швидкості нагріву печі одержувати в процесі синтезу монокристали SnO_2 різної морфології.

Встановлено на основі проведених досліджень, що при переході від нанорозмірних до ниткоподібних наноструктур SnO_2, отриманих методом паро-газового транспорту, змінюються не лише їхні структурні характеристики, але й деякі фізичні властивості.

Отримані дані щодо модифікування наноструктур стануму (IV) оксиду арґентумом свідчать, що вплив морфології SnO_2 має більшу значущість, ніж дія модифікатора: при додаванні арґентуму до нанорозмірного SnO_2 відбувається збільшення величини відгуку на ацетон; модифікування ниткоподібних структур стануму (IV) оксиду призводить до втрати їхньої чутливості.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлені умови отримання нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2 та запропоновано технологічні параметри одержання монокристалічних наноструктур стануму (IV) оксиду зі стануму (II) оксалату методом паро-газового транспорту.

Отримано препаративні партії зразків на основі ниткоподібного стануму (IV) оксиду, які пройшли випробування в умовах функціонування діючих виробництв. Одержані результати підтвердили, що дані дослідні зразки можуть бути рекомендовані для контролю газового середовища на вміст ацетону виробничих підприємств. Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальному курсі «Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля» при підготовці магістрів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин» із двома відповідними актами впровадження лабораторних робіт у навчальний процес. Практичні результати роботи захищено 3 патентами України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Особисто автором було здійснено постановку мети та завдань роботи, узагальнення й аналіз інформації з джерел літератури, проведено експериментальні дослідження, виконано обробку та узагальнення результатів досліджень, в тому числі, при підготовці публікацій згідно теми роботи. Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником к.х.н., доцентом Донцовою Т.А. та науковим керівником кафедри ТНР, В та ЗХТ, д.т.н, проф. Астреліним І.М.

Апробація результатів дисертації:

- 5 Міжнародна конференція "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур" (Харків, 2011);

- IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012);
- Международная молодежная конференция Нано и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах (Россия, Казань, 13.09.2012);
- VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2013);
- 2nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2014);
- II Міжнародна науково-практична конференція "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво" (Шостка, 2014);
- VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2015);
- 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2015);
- VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016);
- 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, 2016);
- 4th International Conference “Nanotechnologies” (Tbilisi, Georgia, 2016);
- V International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Chernivtsi, 2017).

Чутливість дослідних зразків стануму (IV) оксиду випробувано на ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» та НТЦ «Укрводбезпека», що підтверджено відповідними актами впровадження.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 32 наукових праць, у тому числі 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз WorldCat та Google Scholar, 7 статей у виданнях іноземних держав), 3 патенти України на корисну модель, 3 статті в інших виданнях та 17 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, семи розділів, загальних висновків, та списку використаних джерел зі 195 найменувань на 19 сторінках і 5 додатків на 19 сторінках. Робота містить 70 рисунки та 27 таблиць. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 190 сторінок, з них 152 основного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано обґрунтування необхідності проведення досліджень за обраною темою та її актуальність, сформульовано мету й основні задачі роботи, описано об’єкт і предмет досліджень, показано наукову новизну, теоретичне та практичне значення одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено огляду наукових публікацій щодо перспектив використання наноструктур стануму (IV) оксиду як чутливі матеріали для створення нових ефективних напівпровідникових датчиків. Проведено критичний аналіз існуючих методів синтезу нанорозмірного SnO_2; особливу увагу звернено на ті, які є найбільш придатними для одержання монокристалічних наноструктур контрольованої морфології. Розглянуто механізми детектування газів металоксидними хеморезистивними сенсорами. Проведено стислий огляд літератури щодо підвищення чутливості та селективності газових сенсорів шляхом модифікування / допування SnO_2; а також стосовно впливу температури на сенсорний відгук.

Дослідженню синтезу та вивченню сенсорних характеристик наноструктур стануму (IV) оксиду присвячені роботи таких відомих вчених як: Bârsan N., Tomescu A., Hübner M., Weimar U. Batzill M., Chen Q., Williams D.E., Warren B.E., Wang H., Comini E., Munnix S., Miller T.A., Göpel W., Schierbaum K.S., Sun P., Morrison S.R. Park S., Обвинцева Л.А., Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.

На основі аналізу літератури обрано основні напрямки дослідження та визначено наукові задачі, вирішення яких дасть змогу досягти поставленої мети роботи.

У **другому розділі** представлено характеристики вихідних матеріалів, які використовували для синтезу об'єктів дослідження. Докладно описано методи термічного синтезу (рівняння реакції (1.1)), золь-гель (рівняння реакцій (1.2)÷(1.4)), та паро-газового транспорту (CVD) (рівняння реакцій (1.5) та (1.6)), для одержання досліджуваних наноструктур стануму (IV) оксиду. Наведено методику керованого модифікування синтезованих порошків SnO_2 арґентумом. Представлено фізико-хімічні методи аналізу досліджуваних зразків стануму (IV) оксиду. Описано методики визначення вольт-амперних характеристик та чутливості порошків SnO_2 до ацетону.

$$SnC_2O_4 \rightarrow SnO_2 + 2CO \text{ (T=573 K, в атмосфері повітря)}, \quad (1.1)$$

$$SnCl_2+2H_2O = Sn(OH)_2+HCl \text{ (в спиртовому р-ні)}, \quad (1.2)$$

$$Sn(OH)_2 = SnO+H_2O \text{ (T=573 K)}, \quad (1.3)$$

$$SnO+0{,}5O_2 = SnO_2 \text{ (T=823 K)}. \quad (1.4)$$

$$SnC_2O_4 \rightarrow SnO + CO + CO_2 \text{ (T=573 K, в атмосфері азоту)}, \quad (1.5)$$

$$2SnO \rightarrow SnO_2 + Sn \text{ (T=823 K)}. \quad (1.6)$$

У третьому розділі викладені результати дослідження впливу методу одержання на структурні характеристики зразків стануму (IV) оксиду (табл. 1), здійснено вибір способу синтезу та вивчено вплив умов проведення обраного методу CVD на фізико-хімічні властивості порошків SnO_2.

Методом електронної мікроскопії визначено, що всі методи синтезу (термічний, золь-гель та паро-газового транспорту) дозволяють одержувати нанорозмірні частинки SnO_2. У випадку термічного та золь-гель методів утворюються частинки майже круглястої форми. Отримана дифракційна картина порошку стануму (IV) оксиду, отриманого методом CVD, вказує на одержання монокристалів SnO_2 з високим ступенем кристалічності. В той час як для інших зразків характерне утворення полікристалічних порошків.

Таблиця 1

Зразки SnO_2, синтезовані різними методами

Метод синтезу	Назва зразка	
Термічний спосіб	T-SnO_2	
Золь-гель в етиловому спирті	ЗЕSnO_2	
Золь-гель в ізопропіловому спирті	ЗПSnO_2	
Золь-гель в бутиловому спирті	ЗБSnO_2	
Метод паро-газового транспорту в інертному середовищі	0DSnO_2	1DSnO_2

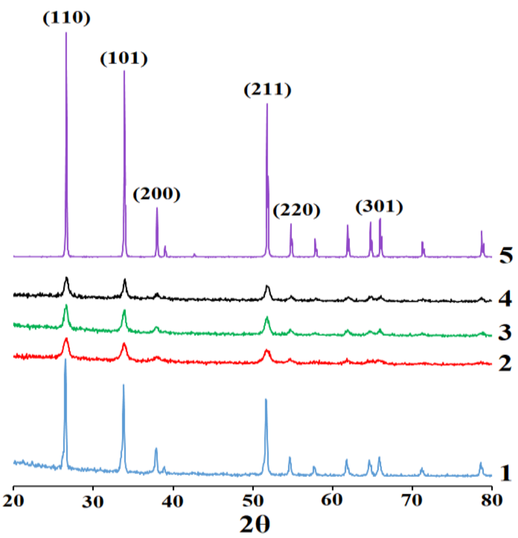

Рис. 1. Дифрактограми зразків стануму (IV) оксиду, одержаних різними методами: 1 – TSnO_2; 2 – ЗЕSnO_2; 3 – ЗПSnO_2, 4 – ЗБSnO_2; 5 – 0DSnO_2.

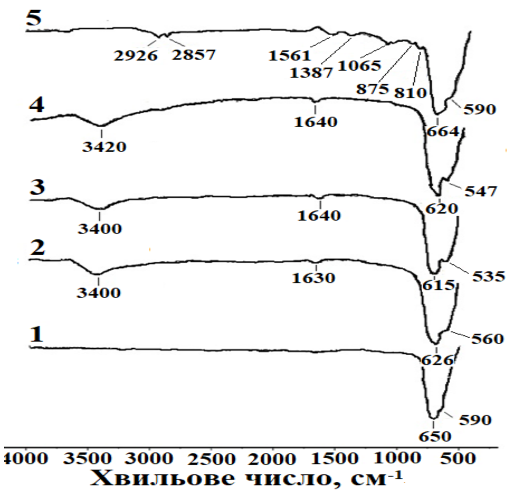

Рис. 2. ІЧ-спектри зразків стануму (IV) оксиду, одержаних різними методами: 1 – TSnO_2; 2 – ЗЕSnO_2; 3 – ЗПSnO_2, 4 – ЗБSnO_2; 5 – 0DSnO_2.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих порошків SnO_2 вказує, що всі досліджувані зразки мають структуру типу рутилу. При цьому, зразки, синтезовані термічним методом та методом CVD характеризуються більш кристалічною структурою. Найбільш інтенсивні піки відповідають граням кристалів (110), (101) та (211) (рис. 1).

Згідно із даними дослідження синтезованих зразків SnO_2 методом інфрачервоної спектроскопії, в спектрі зразку стануму (IV) оксиду, синтезованого термічним методом, наявні лише одна сильна смуга коливань з максимумом 650 $см^{-1}$ та слабко виражене плече при 590 $см^{-1}$, що вказують на валентні коливання Sn-O зв'язків Sn-OH та Sn-O-Sn, відповідно. Спектри зразків, синтезованих золь-гель методом у спиртовому середовищі (зразки ЗЕSnO_2, ЗПSnO_2 та ЗБSnO_2), окрім власних коливань, містять смуги коливань зі слабко вираженими максимумами за 1630-1640 $см^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням зв'язку Sn-OH. Це свідчить про наявність зв'язаних молекул H_2O, та більш виразні смуги коливань за 3390-3420 $см^{-1}$. Останні відносять до валентних коливань зв'язку Sn-OH, що відповідає адсорбованим молекулам води.

Коливання за 1065, 1387, 1561, 2857 та 2926 $см^{-1}$ належать молекулам адсорбованих газів (O_2 та CO_2)

різноманітної форми та спостерігаються лише в спектрі зразку $0DSnO_2$. Це свідчить, що саме цей зразок є більш чутливим до молекул газового середовища, а, отже, на наш погляд, найбільш придатним для використання як чутливий матеріал в хеморезистивних елементах.

Визначені методами адсорбції парів бензолу й адсорбції толуолу із розчинів його в ізооктані значення питомої поверхні для всіх синтезованих порошків вказують, що найменші значення питомої поверхні характерні для зразків стануму (IV) оксиду $TSnO_2$ та $ЗБSnO_2$. Для зразків, синтезованих золь-гель методом у спиртовому середовищі спостерігається залежність значень питомої поверхні та розміру частинок від фізичних властивостей спирту. Найвищою питомою поверхнею, характеризується зразок SnO_2, одержаний CVD-методом (табл. 2).

Таблиця 2

Розраховані характеристики зразків SnO_2, синтезованих різними методами

Зразки	Розмір кристалів, нм	Питома поверхня, м^2/г		Розмір частинок, розрахований за $d = \frac{6}{S_{num} \cdot \rho_{SnO_2}}$, нм	
		за бензолом	за толуолом	за бензолом	за толуолом
$TSnO_2$	122	8	9	102	89
$ЗЕSnO_2$	24	14	16	63	53
$ЗПSnO_2$	34	14	15	62	59
$ЗБSnO_2$	39	4	5	220	190
$0DSnO_2$	58	17	-	50	-

Отже, дослідження зразків стануму (IV) оксиду, синтезованих різними методами, свідчать, що використані методи дозволяють отримувати нанорозмірні частинки SnO_2. При цьому, відповідно до результатів рентгенівського аналізу, для всіх зразків має місце утворення чистої фази стануму (IV) оксиду. Проте, найбільш перспективним є метод CVD, яким одержуються монокристали SnO_2 високого ступеня кристалічності, синтезовані порошки мають більші значення питомої поверхні та характеризуються кращими адсорбційними властивостями. Отже, для подальших досліджень способом синтезу наноструктурних порошків SnO_2 було обрано метод паро-газового транспорту.

У результаті проведених досліджень щодо впливу температури, складу газового середовища та швидкості нагріву при використанні CVD-методу встановлено, що:

- чиста фаза SnO_2 утворюється за температури 1123 К;
- дозування кисню до газу-носія у кількості 5 % об. приводить до зміни морфології частинок SnO_2 з круглястих до частинок витягнутої пластинчастої форми;

- зменшення швидкості нагріву печі змінює морфологію стануму (IV) оксиду від нанорозмірних до ниткоподібних наноструктур (рис. 3);
- при підвищенні температури з 1123 до 1323 К товщина ниток SnO_2 збільшується.

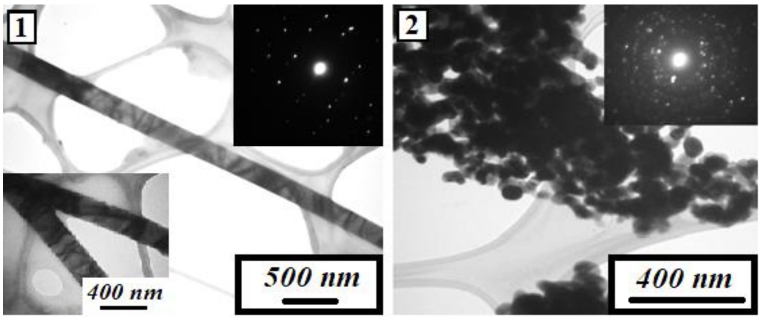

Рис. 3. ПЕМ-зображення зразків стануму (IV) оксиду: 1 – $1DSnO_2$; 2 – $0DSnO_2$.

Таким чином, для одержання ниткоподібних структур SnO_2 з товщиною (умовним діаметром) менше 100 нм, необхідно проводити синтез в низькотемпературному режимі – 1123 К (рис. 4).

Крім того, виявлено, що на структуру синтезованих зразків SnO_2 має вплив навіть реагент, що використовується для одержання прекурсору. Дослідження порошків стануму (IV) оксиду, синтезованих з різних прекурсорів (табл. 3), методом електронної мікроскопії показали, що частинки зразків SnO_2, одержаних зі зразку А, більш агломеровані, мають невизначену форму і характеризуються меншими розмірами (середній розмір 60÷80 нм). Між тим розмір частинок зразків SnO_2, синтезованих зі зразку В, сягає 200 нм.

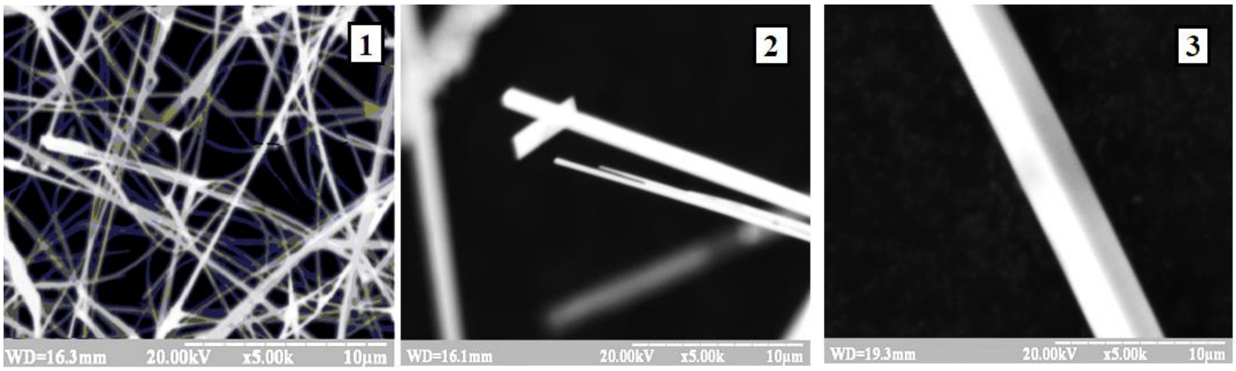

Рис.4. СЕМ-зображення порошків SnO_2, синтезованих за різної температури: 1 – 1123 К; 2 – 1223 К; 3 – 1323 К.

Із дифрактограм зразків, одержаних розкладанням стануму (II) оксалату за різних температур, видно, що найбільш інтенсивний пік, характерний для SnO_2, спостерігається за кута 2θ 26,6 град. для всіх порошків, одержаних зі зразку А стануму (II) оксалату за різних температур термообробки. Для порошків SnO_2, синтезованих зі зразку В, найбільш інтенсивним піком є (101) (рис. 5), що свідчить про початок росту одновимірних наноструктур.

Таблиця 3

Умови синтезу зразків SnO_2

Зразки	Прекурсор	Температура синтезу, К	Витрата азоту, см^3/хв	Тривалість розкладання, год
$0DSnO_2$-A1123	SnC_2O_4 з $SnCl_2$ та $H_2C_2O_4$ (зразок А)	1123	100	1
$0DSnO_2$-A1223		1223	100	1
$0DSnO_2$-A1323		1323	100	1
$0DSnO_2$-B1123	SnC_2O_4 з $SnCl_2$ та $(NH_4)_2C_2O_4$ (зразок В)	1123	100	1
$0DSnO_2$-B1223		1223	100	1
$0DSnO_2$-B1323		1323	100	1

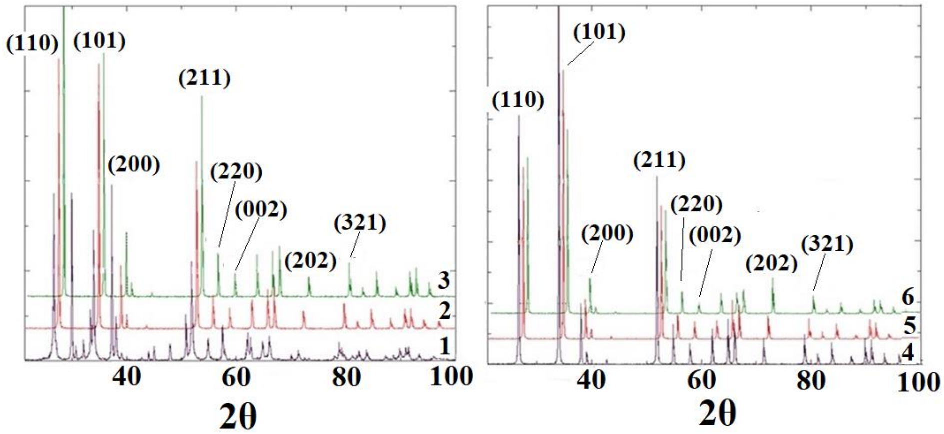

Рис. 5. Дифрактограми зразків SnO_2: 1 – $0DSnO_2$-A1123; 2 – $0DSnO_2$-A1223; 3 – $0DSnO_2$-A1323; 4 – $0DSnO_2$-B1123; 5 – $0DSnO_2$-B1223; 6 – $0DSnO_2$-B1323.

Порівняння ниткоподібного ($0DSnO_2$) та нанорозмірного ($1DSnO_2$) стануму (IV) оксиду, синтезованих методом паро-газового транспорту зі зразку А стануму (II) оксалату за різної швидкості нагріву, показує, що наноструктури SnO_2 мають не тільки візуальні відмінності, але й різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах: для ниток найінтенсивніший пік спостерігається за значення кута 2θ 33,94, а для круглястих частинок – 26,59. Ниткоподібні частинки SnO_2 мають в 5 разів вищу питому поверхню, що є бажаним для їх подальшого застосування як чутливі матеріали в хеморезистивних елементах. Інфрачервоні спектри обох зразків є подібними та вказують на наявність коливань Sn-O у зв'язках Sn-O-Sn і Sn-OH. Проте, ІЧ-спектр $1DSnO_2$, на відміну від $0DSnO_2$, містить характерну для одновимірних структур смугу коливань з максимумом за 563 см$^{-1}$ (рис. 6).

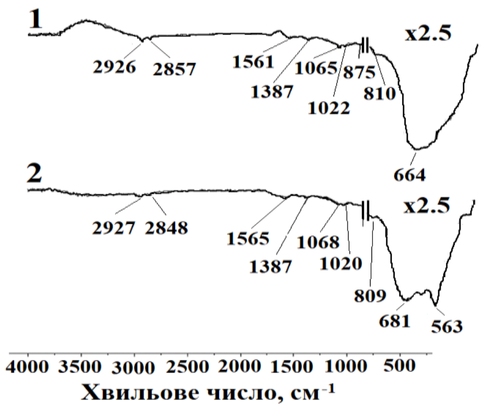

Рис. 6. ІЧ-спектри зразків стануму (IV) оксиду: 1 – $0DSnO_2$; 2 – $1DSnO_2$.

У **четвертому розділі** наведені експериментальні результати щодо фазового та хімічного складу, а також оптичних властивостей немодифікованого та модифікованих порошків стануму (IV) оксиду.

Дифрактограми чистих і модифікованих арґентумом зразків нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду вказують, що фаза аргентуму наявна у всіх модифікованих порошках. Інтенсивність піків аргентуму на дифрактограмі зростає зі збільшенням вмісту Ag.

Аналіз спектрів поглинання модифікованих і немодифікованих зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду та одновимірних наноструктур SnO_2 свідчить, що зразки ниткоподібного стануму (IV) оксиду значно інтенсивніше поглинають УФ-випромінювання в порівнянні з нанорозмірними зразками SnO_2 (рис. 7 та 8). Визначені значення ширини забороненої зони для нанорозмірних та ниткоподібних наноструктур SnO_2 знаходяться в діапазоні від 3,85 до 4,2 еВ та від 2,8 до 3,4 еВ, відповідно. Тобто, на відміну від зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду, значення ширини забороненої зони немодифікованого ниткоподібного SnO_2 дещо нижче теоретичного значення ширини забороненої зони для SnO_2. Таким чином, морфологія частинок стануму (IV) оксиду безпосередньо впливає на оптичні властивості. Як і для попередніх зразків, додавання арґентуму приводить до зменшення значень ширини забороненої зони.

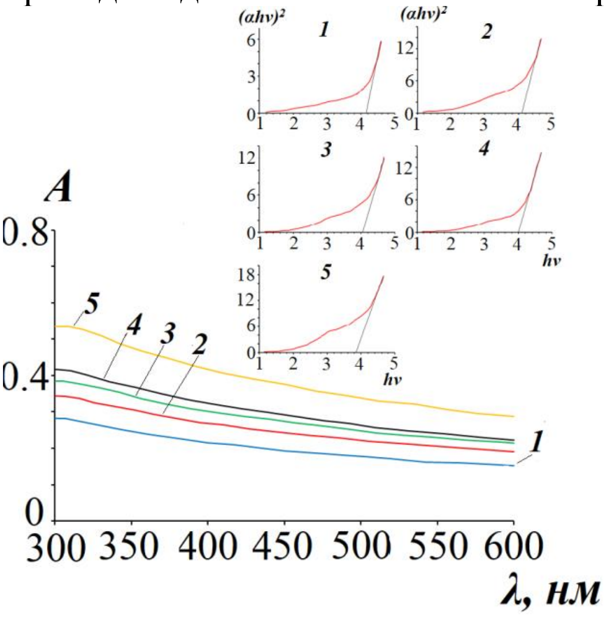

Рис. 7 Спектри поглинання суспензій зразків нанорозмірного стануму (IV) оксиду: 1 – $0DSnO_2$; 2 – $0D2AgSnO_2$; 3 – $0D5AgSnO_2$; 4 – $0D7AgSnO_2$; 5 – $0D10AgSnO_2$.

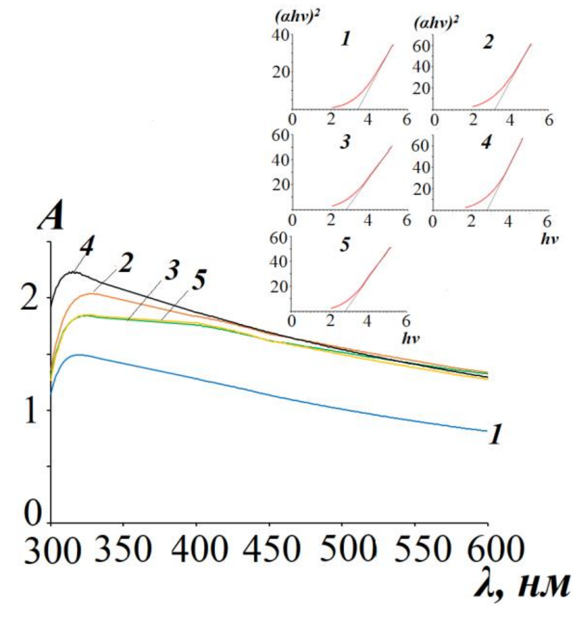

Рис. 8 Спектри поглинання суспензій зразків ниткоподібного стануму (IV) оксиду: 1 – $1DSnO_2$; 2 – $1D2AgSnO_2$; 3 – $1D5AgSnO_2$; 4 – $1D7AgSnO_2$; 5 – $1D10AgSnO_2$.

У **п’ятому розділі** наведені вольт-амперні характеристики (ВАХ) та визначена чутливість стануму (IV) оксиду до ацетону.

Відомо, що в детектуванні газів металоксидними сенсорами важливу роль відіграє хемосорбований оксиген на поверхні чутливого шару. В залежності від температури оксиген може хемосорбуватись на поверхні SnO_2 в різних формах[1]:

$$O_{2\,газ} + e^- \rightarrow O_2{}^-{}_{адс}, \qquad (353\div423\ К) \qquad (1.7)$$

$$O_2{}^-{}_{адс} + e^- \rightarrow 2O^-{}_{адс}, \qquad (423\div533\ К) \qquad (1.8)$$

$$O^-{}_{адс} + e^- \rightarrow O^{2-}{}_{адс}. \qquad (573\div773\ К) \qquad (1.9)$$

Дослідження проводилися в температурному інтервалі 323÷423 К. За даних температур, при детектуванні ацетону, згідно літературних даних[2], має місце наступна сумарна хімічна реакція на поверхні стануму (IV) оксиду, в результаті якої і відбувається зміна величини електричного опору чутливого шару:

$$CH_3COCH_{3\,газ} + 4O_2{}^-{}_{адс} \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 4e^- \qquad (1.10)$$

Порівняння ВАХ нанорозмірного та ниткоподібного стануму (IV) оксиду вказує на різний характер кривих внаслідок відмінностей у морфології наноструктур SnO_2. Для нанорозмірного SnO_2 при всіх температурах спостерігаються нелінійні залежності сили струму від напруги, тоді як ниткоподібний SnO_2 характеризується омічними (лінійними) вольт-амперними кривими (рис. 9,а).

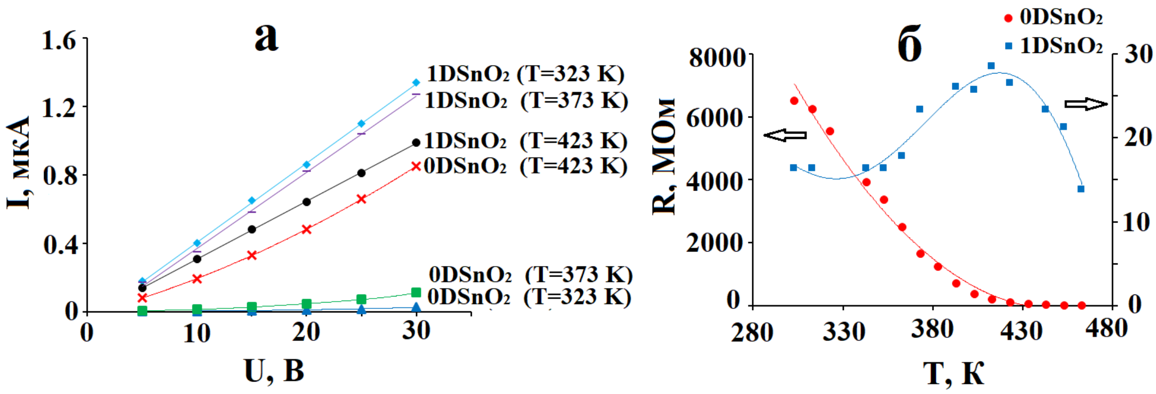

Рис. 9. Електричні властивості зразків стануму (IV) оксиду: а – вольт-амперні характеристики; б – температурні залежності опору за напруги 5В (на додатковій осі ординат наведені значення електричного опору ниткоподібного зразку SnO_2).

Розраховані з одержаних даних величини опору (рис. 9,б) свідчать, що нанорозмірний та ниткоподібний зразки стануму (IV) оксиду відрізняються за величиною електричного опору, причому для зразку $1DSnO_2$ за всіх

[1] 1. Majumdar S., Nag P., Devi P.S. (2014). Enhanced performance of CNT/SnO_2 thick film gas sensors towards hydrogen. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 79-85.

[2] 2. Qin L., Xu J., Dong X et al (2008). The template-free synthesis of square-shaped SnO_2 nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors. *Nanotechnology*, 19, 1-8.

3. Кривецкий В.В. (2010). Направленный синтез материалов на основе нанокристаллического SnO_2 для повышения селективности газовых сенсоров. Автореферат диссертации, 26 с.

температур значення опору знаходяться в діапазоні 13÷28 МОм. В той час як електричний опір зразку $0DSnO_2$ зменшується від 10^2 МОм до 10 МОм з підвищенням температури від 303 до 463 К і за 423 К наближається за значеннями до ниткоподібного SnO_2.

Крім того, наноструктури SnO_2 різняться також характером температурних залежностей опору. Для нанорозмірного SnO_2 значення опору зменшується з підвищенням температури, що характерно для напівпровідникових матеріалів, а температурні залежності електричного опору ниткоподібного SnO_2 проходять через максимум. При цьому найвищі значення електричного опору зразку $1DSnO_2$ спостерігаються за температури 373÷423 К.

Враховуючи, що для провідникових матеріалів електричний опір зростає з ростом температури, а наявність екстремуму вказує на можливу зміну типу провідності матеріалу, можна припустити про перехід провідникових властивостей ниткоподібного зразку SnO_2 до напівпровідникових.

При дослідженні електричних властивостей зразків станум̆у (IV) оксиду, модифікованих арґентумом, виявлено відсутність лінійної залежності між величиною електричного опору та кількістю внесеного модифікатора, як для нанорозмірного, так і ниткоподібного SnO_2. Зі збільшенням вмісту арґентуму значення опору для модифікованих порошків нанорозмірного стануму (IV) оксиду проходить через максимум. А внесення арґентуму в кількості більше 5% спричинює зміну характеру вольт-амперних кривих. У випадку ниткоподібного SnO_2, значення електричного опору зростає з внесенням арґентуму, проте не залежить від вмісту модифікатору. Одержані результати щодо електричного опору свідчать, що модифікування арґентумом у випадку нанорозмірного стануму (IV) оксиду покращує чутливість, а у випадку ниткоподібного SnO_2 – знижує величину відгуку.

Виявлення чутливості зразків SnO_2 реалізовувалось побудовою температурних залежностей опору порошків стануму (IV) оксиду, що отримані з досліджень на повітрі та в атмосфері ацетону (1000 ppm) в діапазоні температур 313÷453 К (рис.10).

Як видно з розрахованих значень чутливості зразків SnO_2 (табл. 4), серед немодифікованих порошків стануму (IV) оксиду вищими значеннями відгуку до ацетону володіє ниткоподібний SnO_2. Серед модифікованих порошків SnO_2 найвищий сенсорний відгук притаманний нанорозмірному стануму (IV) оксиду з вмістом арґентуму 10% мас. При цьому для ниткоподібних зразків SnO_2 модифікування призводить до погіршення чутливості по відношенню до ацетону. Отримані дані відносно впливу модифікатору на чутливість порошків стануму (IV) оксиду до ацетону узгоджуються з результатами щодо впливу арґентуму на значення електричного опору нанорозмірного та одновимірного SnO_2.

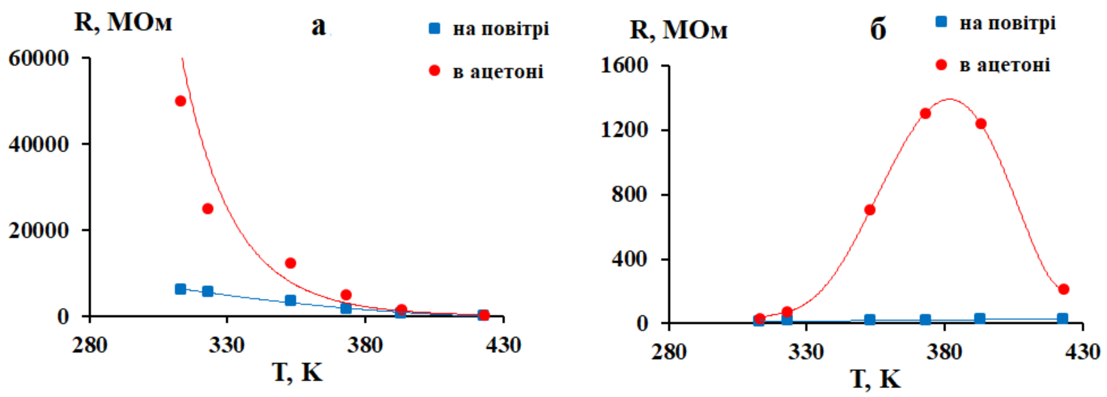

Рис. 10. Залежність електричного опору від температури зразків стануму (IV) оксиду за напруги 5В: а – $0DSnO_2$; б – $1DSnO_2$.

Таблиця 4

Чутливість (R_g/R_a) немодифікованого та модифікованих зразків SnO_2 за напруги 5В

Нанорозмірний SnO_2	Чутливість	Ниткоподібний SnO_2	Чутливість
T=323 K			
$0DSnO_2$	4,5	$1DSnO_2$	**4,1**
$0D2AgSnO_2$	4,4	$1D2AgSnO_2$	1,1
$0D5AgSnO_2$	1,5	$1D5AgSnO_2$	1,1
$0D7AgSnO_2$	1,8	$1D7AgSnO_2$	1,1
$0D10AgSnO_2$	**10,9**	$1D10AgSnO_2$	1,0
T=373 K			
$0DSnO_2$	2,4	$1DSnO_2$	**67,3**
$0D2AgSnO_2$	3,0	$1D2AgSnO_2$	1,1
$0D5AgSnO_2$	1,5	$1D5AgSnO_2$	1,0
$0D7AgSnO_2$	1,3	$1D7AgSnO_2$	1,1
$0D10AgSnO_2$	**10,7**	$1D10AgSnO_2$	1,0
T=423 K			
$0DSnO_2$	1,4	$1DSnO_2$	**8,5**
$0D2AgSnO_2$	2,3	$1D2AgSnO_2$	1,1
$0D5AgSnO_2$	2,6	$1D5AgSnO_2$	1,0
$0D7AgSnO_2$	0,8	$1D7AgSnO_2$	1,0
$0D10AgSnO_2$	**9,8**	$1D10AgSnO_2$	1,0

У **шостому розділі** наведено схему та опис технологічного процесу одержання методом паро-газового транспорту наноструктур стануму (IV) оксиду для використання як чутливі шари хеморезистивних газових сенсорів (рис. 11).

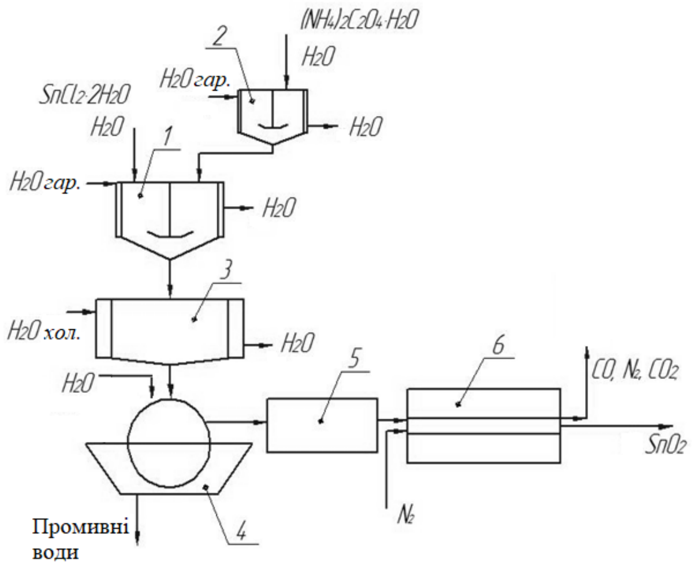

Рис. 11. Принципова схема процесу одержання наноструктур SnO_2: 1,2 – баки з мішалкою; 3 – бак накопичувальний; 4 – вакуум-фільтр; 5 – сушильна шафа; 6 – трубчаста піч.

Згідно запропонованої технологічної схеми було складено матеріальний й тепловий баланс та здійснено вибір обладнання для проведення CVD-методу.

В **сьомому розділі** проведено техніко-економічну оцінку собівартості одержання наностуктур стануму (IV) оксиду різної морфології методом паро-газового транспорту. Собівартість нанорозмірного SnO_2 становить 4268,8 грн за 1 кг; ниткоподібного – 12806,4 грн за 1 кг.

У додатках представлені стандартні дифрактографічні картки JCPDS стануму (II) оксалату, стануму (IV) оксиду, стануму (II) оксиду, стануму та арґентуму; результати досліджень SnO_2, синтезованого зі стануму (IV) ізопропоксиду; ізотерми адсорбції /десорбції SnO_2; акти впровадження в навчальний процес та дослідно-промислових випробувань наноструктур SnO_2 в умовах діючих виробництв на ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» та НТЦ «Укрводбезпека».

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну задачу, яка полягала в одержанні наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології та встановленні технологічних особливостей їх синтезу для подальшого їх використання як чутливі матеріали для металоксидних хеморезистивних газових сенсорів. У результаті проведених досліджень зроблені наступні висновки:

1. Вперше проведено співставлення фізико-хімічних властивостей порошків стануму (IV) оксиду, отриманих термічним методом, золь-гель технологією та методом паро-газового транспорту. Встановлено, що метод паро-газового транспорту дозволяє отримувати нанорозмірні монокристали SnO_2 з високим ступенем кристалічності, структура і морфологія яких

істотним чином залежать від типу прекурсору і швидкості досягнення заданої температури синтезу та незначно від температури проведення процесу і складу газового середовища;

2. Визначено технологічні особливості синтезу нанорозмірного та ниткоподібного SnO_2. Встановлено, що ріст одновимірних структур відбувається при використанні оксалату стануму, синтезованого з оксалату амонію та зменшенні швидкості нагріву печі з 80 град/хв до 20 град/хв. Проведено порівняння їх фізико-хімічних властивостей і виявлено, що наноструктури SnO_2 мають не тільки візуальні відмінності, але й різняться інтенсивністю піків на дифрактограмах, значеннями питомої поверхні та, у випадку ниткоподібного SnO_2, наявністю сильної смуги коливань з максимумом за значення хвильового числа 563 $см^{-1}$, що характерно для ІЧ-спектрів одновимірних структур SnO_2;

3. Експериментально встановлено, що модифікування наноструктур SnO_2, одержаних методом паро-газового транспорту, арґентумом призводить до зменшення ширини забороненої зони. При цьому нанорозмірний стануму (IV) оксид характеризується дещо завищеними значеннями ширини забороненої зони, а для ниткоподібних структур значення ширини забороненої зони є заниженими. Даний факт пов’язаний, на нашу думку, з більш досконалою структурою ниткоподібного SnO_2 в порівнянні з нанорозмірними наноструктурами.

4. Виявлено, що характер вольт-амперних залежностей наноструктур SnO_2 істотним чином залежить від їх морфології: у випадку нанорозмірного стануму (IV) оксиду ВАХ є характерними для напівпровідникових матеріалів; вигляд кривих ниткоподібного SnO_2 є типовим для речовин з металічними властивостями (омічні вольт-амперні залежності).

5. Визначено, що серед немодифікованих порошків стануму (IV) оксиду найкращою чутливістю до ацетону володіє ниткоподібний SnO_2, серед модифікованих – найвищий відгук спостерігається для нанорозмірного стануму (IV) оксиду з вмістом арґентуму 10% мас. Отримані дані добре узгоджуються з одержаними значеннями електричного опору модифікованих та немодифікованих порошків нанорозмірного та одновимірного SnO_2.

6. Запропоновано технологічну схему процесу одержання наноструктур стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту для їх використання як чутливі матеріали хеморезистивних газових сенсорів. Проведений техніко-економічний розрахунок собівартості отримання наноструктур SnO_2 різної морфології свідчить про економічну доцільність їх синтезу обраним методом.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексеєв О.Ф., Романенко Ю.М. (2012). Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). *Наукові вісті НТУУ «КПІ».*

Хімічні технології, 2, 151-155. (Наукове фахове видання України. Входить да наукометричих баз даних WorldCat та Google Scholar).

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології.

2. Dontsova T.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M., **Nagirnyak S.V.** (2014). Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. *Journal of Electrical Engineering*, 2, 34-38. (Іноземне видання. Входить до наукометричної бази Google Scholar).

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу нанокомпозитів SnO_2 з вуглецевими нанотрубками та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології.

3. **Nagirnyak, S.V.**, Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2015). One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукові вісті НТУУ «КПІ». Хімічні технології*, 5, 119-128. (Наукове фахове видання України. Входить да наукометричих баз даних WorldCat та Google Scholar).

Особистий внесок здобувача: критичний аналіз наноструктур SnO_2 для застосування в чутливих шарах газових сенсорів.

4. Люц В.А., **Нагирняк С.В.**, Донцова Т.А. (2016). Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. *European Journal of Scientific Research*, 1(13)-V.II, 881-889. (Іноземне видання).

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень оптичних властивостей немодифікованого та модифікованих арґентумом порошків SnO_2.

5. **Nagirnyak, S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 331-342. (Іноземне видання. Входить до наукометричної бази Scopus).

Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання статті.

6. **Nagirnyak S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. (2016). Synthesis and characterization of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. NanoScale Research Letters, 11:343, 1-7. (Іноземне видання. Входить до наукометричної бази Scopus).

Особистий внесок здобувача: обговорення результатів, написання статті.

7. **Nagirnyak S.**, Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. (2016). Electrical properties of pure and Ag-doped SnO_2 nanostructures obtained be chemical vapor deposition technique. *Nano Studies*, 13, 233-240. (Іноземне видання).

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень електричних характеристик немодифікованого та модифікованих арґентумом порошків SnO_2.

8. Dontsova T.A., **Nagirnyak S.V.**, Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. (2017). SnO_2 nanostructures: effect of processing parameters on their structural

and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 12:332, 1-7. (Іноземне видання. Входить до наукометричної бази Scopus).

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2, аналіз даних, одержаних при визначенні їх структури і морфології, проведення досліджень електричних характеристик синтезованих порошків SnO_2.

9. **Nagirnyak S.**, Dontsova T. (2017). Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO_2. *Nano Research & Applications*, 2:8, 1-5. (Іноземне видання).

Особистий внесок здобувача: критичний аналіз наукових публікацій щодо впливу та механізмів допування і модифікування на сенсорні властивості SnO_2.

10. Донцова Т.А., Іваненко І.М., Астрелін І.М., **Нагірняк С.В.,** Гамдзій М.О., Кузьменко В.В. Спосіб синтезу нанокомпозиту оксид стануму (IV) – багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ). Пат. України № 73357, МПК C01G 19/00; заявник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; заявл. 16.02.2012, опубл. 25.09.2012, бюл. №18.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу.

11. **Нагірняк С.В.,** Донцова Т.А., Астрелін І.М. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду. Пат. України № 98761, МПК C01G 19/00; заявник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; заявл. 17.10.2014, опубл. 12.05.2015, бюл. №9.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу.

12. Люц В.А., **Нагірняк С.В.,** Донцова Т.А. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду. Пат. України № 110032, МПК C01G 19/02; заявник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; заявл. 09.03.2016, опубл. 26.09.2016, бюл. №18.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні формули винаходу.

13. **Nagirnyak, S.V.**, Dontsova T.A. (2015). Ways for improvement selectivity of semiconductor gas sensors. *Молодий вчений*, 10(25)-1, 15-17.

Особистий внесок здобувача: критичний аналіз наукових публікацій щодо шляхів покращення чутливості напівпровідникових газових сенсорів.

14. Люц В.А., **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2015). Оптичні властивості наночастинок стануму (IV) оксиду, отриманих CVD методом. *Молодий вчений*, 12(27)-1, 61-64.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу нанодисперсних порошків SnO_2 та аналіз даних, одержаних при визначенні їх структурних та оптичних властивостей.

15. **Nagirnyak S.**, Dontsova T. (2017). Gas sensor device creation. *IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*, P.1, 333-336.

Особистий внесок здобувача: критичний аналіз наукових публікацій щодо технології створення сенсорних елементів.

16. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2011). Синтез і структура нанокомпозитів оксид олова - багатошарові вуглецеві нанотрубки. *Збірка тез доповідей 5 Міжнародної конференції "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур"*, Харків, 163-165.

17. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2012). Синтез ультрадисперсного оксиду стануму (IV) золь-гель -методом. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 45.

18. **Нагирняк С.В.**, Донцова Т.А., Иваненко И.Н. (2012). Синтез нанодисперсного оксида олова термическим методом. *Сборник тезисов докладов Международной молодежной конференции Нано и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах*, Россия, Казань.

19. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А., Іваненко І.М. (2013). Вплив сульфуру на питому площу поверхні порошків стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 35-36.

20. **Nagirnyak S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A. (2014). Fabrication of SnO_2 from SnC_2O_4 by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 2nd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 238.

21. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2014). Газові сенсори на основі 1D наноструктур. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 109-110.

22. Люц В.А., **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2014). Синтез монокристалічного оксиду стануму (IV) CVD методом. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції "Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво"*, Шостка, 105.

23. **Nagirnyak S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Characterization of SnO_2 obtained using different precursors by CVD method. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 13-14.

24. **Nagirnyak, S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). Synthesis of one dimensional SnO_2 nanostructures by chemical vapor deposition. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 17-18.

25. Люц В.А., **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2015). Синтез 1D структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 151.

26. **Nagirnyak, S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A. (2015). The temperature influence on the morphology of SnO_2 nanostructures obtained by vapor transport method. *Abstract Book of 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 154.

27. **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2016). Засоби моніторингу газового середовища на основі одновимірних структур SnO_2. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 24.

28. Жоров В.В., **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2016). Розробка стенду для дослідження чутливих шарів металоксидних газових сенсорів. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 34.

29. Люц В.А., **Нагірняк С.В.**, Донцова Т.А. (2016). Одержання одновимірних структур стануму (IV) оксиду. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 53.

30. **Nagirnyak S.V.**, Lutz V.A., Dontsova T.A. (2016). Synthesis of 1D SnO_2 nanostructures by chemical vapor deposition. *Abstract Book of 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 171.

31. **Nagirnyak S.V.**, Dontsova T.A. (2016). Multisensory systems based on nanostructured metal oxides. *Abstract Book of 4th International Conference “Nanotechnologies”*, Tbilisi, Georgia.

32. **Nagirnyak S.V.**, Dontsova T.A. (2016). Effect of topology on semiconductor gas sensors performance. *Abstract Book of 5th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Chernivtsi.

АНОТАЦІЯ

Нагірняк С.В. Наноструктури SnO_2 різної морфології: синтез, властивості, застосування. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена одержанню наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології, встановленню технологічних особливостей їх синтезу та дослідженню їх фізико-хімічних властивостей з метою подальшого використання як чутливі матеріали для металоксидних хеморезистивних газових сенсорів. В роботі розглянуто вплив методів

(термічного, золь-гель, паро-газового транспорту) на структуру та морфологію порошків стануму (IV) оксиду. Обрано та науково обґрунтовано найбільш раціональний метод синтезу нанорозмірних порошків SnO_2 та винайдено умови (тип прекурсору, склад газового середовища, швидкість нагріву, тривалість синтезу, температура) синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду різної морфології.

Проведено порівняння характеристик нанорозмірного і ниткоподібного SnO_2 і показано, що наноструктури SnO_2 різняться не лише візуально, але й мають відмінності у фізико-хімічних та оптичних властивостях. Встановлено вплив морфології та модифікування на оптичні, електричні характеристики та чутливість наноструктур SnO_2.

Розроблено технологічну схему синтезу наноструктур стануму (IV) оксиду, згідно якої здійснено вибір обладнання, розраховано матеріальний та тепловий баланс. Зроблено техніко-економічне обґрунтування доцільності одержання наноструктур SnO_2 різної морфології методом паро-газового транспорту. Проведено дослідно-промислові випробування наноструктур SnO_2 в умовах діючих виробництв.

Ключові слова: стануму (IV) оксид, нанорозмірні та ниткоподібні наноструктури, метод CVD, напівпровідники, газовий сенсор, модифікування, ширина забороненої зони, вольт-амперні характеристики, чутливість.

АННОТАЦИЯ

Нагирняк С.В. Наноструктуры SnO_2 различной морфологии: синтез, свойства, применения. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на присвоение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», МОН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена получению наноструктур олова (IV) оксида различной морфологии, установлению технологических особенностей их синтеза и исследованию их физико-химических свойств с целью дальнейшего использования в качестве чувствительных материалов для металоксидних хеморезистивних газовых сенсоров. В работе рассмотрено влияние методов (термического, золь-гель, паро-газового транспорта) на структуру и морфологию порошков олова (IV) оксида. Выбран и научно обоснован наиболее рациональный метод синтеза наноразмерных порошков SnO_2 и определены условия (тип прекурсора, состав газовой среды, скорость нагрева, продолжительность синтеза, температура) синтеза наноструктур олова (IV) оксида различной морфологии.

Проведено сравнение характеристик наноразмерного и нитевидного SnO_2 и показано, что наноструктуры SnO_2 отличаются не только визуально, но и имеют различия в физико-химических и оптических свойствах. Установлено влияние морфологии и модифицирования на оптические, электрические характеристики и чувствительность наноструктур SnO_2.

Разработана технологическая схема синтеза наноструктур олова (IV) оксида, согласно которой осуществлен выбор оборудования, рассчитан материальный и тепловой баланс. Сделано технико-экономическое обоснование целесообразности получения наноструктур SnO_2 различной морфологии методом паро-газового транспорта. Проведены опытно-промышленные испытания наноструктур SnO_2 в условиях действующих производств.

Ключевые слова: олова (IV) оксид, наноразмерные и нитевидные наноструктуры, метод CVD, полупроводники, газовый сенсор, модифицирование, ширина запрещенной зоны, вольт-амперные характеристики, чувствительность.

ABSTRACT

Nagirnyak S.V. SnO_2 nanostructures of different morphologies: synthesis, properties, applications. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical science degree in speciality 05.17.01 «Technology of inorganic substances» – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the obtaining of tin (IV) oxide nanostructures of various morphologies, the establishment of technological features of their synthesis and the study of their physical and chemical properties for further use as sensitive materials for metal oxide chemoresistive gas sensors.

The influence of methods (thermal, sol-gel, vapor transport) on the structure and morphology of tin (IV) oxide powders is considered in the paper. Investigation of tin (IV) oxide samples, synthesized by different methods, shows that the used methods allow to obtain nano-sized particles of SnO_2 and, in accordance with the results of X-ray analysis, the formation of a pure phase of tin (IV) oxide occurs in all samples. However, the most promising is the vapor transport method (CVD), which produces single SnO_2 crystals of high crystallinity degree, and powders based on them have higher values of the specific surface area and characterized by better adsorption properties. Therefore, the vapor transport method was chosen for synthesis of SnO_2 nanostructured powders.

As a result of the studies on the influence of temperature, composition of the gas medium and the heating rate when using the CVD method, technological features of the synthesis of nanosized and one-dimensional SnO_2 nanostructures were invented. It was established that: the pure SnO_2 phase is formed at 1123 K; dosage of oxygen to the carrier gas in the amount of 5% vol. leads to a change in the morphology of SnO_2 from circular particles to the elongated lamellar form; reducing the heating rate of the furnace from 80 deg/min to 20 deg/min changes

the morphology of the tin (IV) oxide from nanosized to one-dimensional nanostructures; with a rise in temperature from 1123 to 1323 K the thickness of the SnO_2 filaments increases.

The comparison of the characteristics of nanosized and one-dimensional SnO_2 has been carried out. The influence of morphology and modification on optical, electrical characteristics and sensitivity of SnO_2 nanostructures is established.

It has been shown that SnO_2 nanostructures differ not only visually, but also are vary in physical and chemical properties. In particular, they are dissimilar by intensity of peaks on diffractograms, by values of the specific surface area, and in the case of one-dimensional SnO_2, it differs in the presence of a strong band of oscillations with a maximum for the value of the wave number of 563 cm^{-1}, which is characteristic of infrared spectra of one-dimensional SnO_2 structures.

The study of optical characteristics of modified and unmodified samples of nanosized tin (IV) oxide and one-dimensional SnO_2 nanostructures shows that one-dimensional tin (IV) oxide samples much stronger absorb UV radiation in comparison with nanosized SnO_2 samples. The determined values of the band gap width for nanosized and one-dimensional SnO_2 nanostructures are in the range from 3.85 to 4.2 eV and from 2.8 to 3.4 eV, respectively.

The comparison of the volt-ampere characteristics of the nanosized and one-dimensional tin (IV) oxide indicates a different nature of the curves due to the differences in the morphology of SnO_2 nanostructures. For nanosized SnO_2 at all temperatures, there are non-linear dependencies that are characteristic of semiconductor materials. While the one-dimensional SnO_2 is characterized by ohmic (linear) volt-ampere curves that are typical for substances with metallic properties.

In the study of electrical properties of tin (IV) oxide samples modified by argentum, a lack of a linear relationship between the value of the electrical resistance and the amount of the introduced modifier was found for both nanosized and one-dimensional SnO_2. Calculated values of the sensitivity of SnO_2 samples indicate that among unmodified tin (IV) oxide powders the higher response to acetone has the one-dimensional SnO_2. Among the modified SnO_2 powders, the highest sensor respond has nanosized tin (IV) oxide sample with argentum content of 10% by weight. Modification of one-dimensional SnO_2 samples results in deterioration of sensitivity towards acetone.

A technological scheme for the synthesis of tin (IV) oxide nanostructures was developed, according to which the choice of equipment was made, material and thermal balances were calculated. Feasibility studies for obtaining of SnO_2 nanostructures of different morphologies by CVD method were done. Experimental-industrial tests of SnO_2 nanostructures in the conditions of existing production were carried out.

Keywords: tin (IV) oxide, 0D and 1D nanostructures, CVD method, semiconductors, gas sensor, modification, bandgap width, current-voltage curves, sensitivity.