

ЗОЛ-ГЕЛ ПОЛУЧАЕТСЯ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ АММИАК ИСПОЛЬЗУЕТ НАНОМАТЕРИАЛЫ СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ

Абдурахманов Эргаш

проф. хим. наук,

Самаркандский государственный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич

канд. хим. наук,

Самаркандский государственный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Самарканд.

Холмурзаев Фаррух Фахриддинович

докторант

Самаркандский государственный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

E-mail: фхолмурзаев@yandex.com

Сувонкулов Шохжахон Баходир ўғли

магистрант,

Самаркандский государственный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10117791>

Аннотации

Сегодня использование селективных методов и чувствительных датчиков стремительно развивается в промышленности, при решении экологических проблем, особенно при решении проблемы мониторинга атмосферного воздуха, возникшей во всем мире в результате бурного развития химии, нефти и газа. химия. Полупроводниковые датчики (ППД) - чувствительные устройства, и их основные преимущества - простота использования, малые размеры, большой рабочий ресурс, высокая точность и скорость. Исследованы полупроводниковые газовые сенсоры на основе наноматериалов, полученных с использованием золь-гель процессов, золь-гель технологии изготовления аммиачных полупроводниковых сенсоров и исследования гидролитической поликонденсации ТЭОС при синтезе газочувствительных нанокompозитных пленок.

Annotations

Today, the use of selective methods and sensitive sensors is rapidly developing in industry, in solving environmental problems, especially in solving the problem of atmospheric air monitoring, which has arisen worldwide as a result of the rapid development of chemistry, oil and gas. chemistry. Semiconductor sensors (SPDs) are sensitive devices, and their main advantages are ease of use, small size, long working life, high accuracy and speed. Semiconductor gas sensors based on nanomaterials obtained using sol-gel processes, sol-gel technology for the manufacture of ammonia semiconductor sensors, and studies of the hydrolytic polycondensation of TEOS during the synthesis of gas-sensitive nanocomposite films have been studied.

Keywords: semiconductor sensor, catalyst, selectivity, sensing elements, iron oxide, titanium oxide, ammonia, tetraethoxylane.

Ключевые слова: полупроводниковый сенсор, катализатор, селективность, элементы чувствительности, оксид железа, оксид титана, аммиак, тетраэтоксилан.

Введение. За годы независимости в нашей стране был запущен ряд новых промышленных предприятий, основанных на внедрении современных технологий в различных отраслях промышленности, модернизации и выпуске новых видов продукции на их основе. Газочувствительные материалы на основе SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , WO_3 и V_2O_5 важны при разработке полупроводниковых сенсоров, широко используемых для контроля газовых смесей на этих предприятиях. Особое место среди них занимают газочувствительные материалы (ГЧМ), полученные по золь-гель технологии на основе TiO_2 и Fe_2O_3 , которые очень важны по своим характеристикам. В соответствии со Стратегией действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан создание селективных полупроводниковых газовых сенсоров на основе золь-гель технологий имеет важное значение в развитии химической промышленности.

Во всем мире потребность в экологическом мониторинге атмосферного воздуха растет, особенно в секторах экономики, особенно в транспорте, энергетике и промышленности. В частности, совершенствование существующих аналитических методов и инструментов, создание новых полупроводниковых высокочувствительных сенсоров, научное обоснование процессов селективных газочувствительных материалов. Особое внимание уделяется поиску, разработке высокоэффективных полупроводниковых сенсоров, определяющих их метрологические, аналитические и эксплуатационные характеристики.

Цель исследования. Изучение формирования тонкопленочных сенсорных элементов, содержащих SiO_2 / TiO_2 , и создание селективных полупроводниковых газовых сенсоров, определяющих концентрацию аммиака с использованием наноматериалов на основе золь-гель процессов.

Задачи исследования: определить закономерности процесса синтеза газочувствительной пленки на основе тетраэтоксисилана, состав исходных компонентов процесса, соотношение и температурно-временной режим;

разработка технологической последовательности процесса формирования газочувствительного материала, получение газочувствительного материала, содержащего SiO_2 : TiO_2 , и создание на его основе сенсорных элементов;

Аналитический анализ данных, представленных в литературе, показывает, что количество исследований, посвященных обеспечению селективности процесса определения аммиака из смеси газов, ограничено. Существующие датчики в области обнаружения аммиака позволяют определять их высокую предвзрывную концентрацию. В настоящее время широко изучаются оптические, электрохимические и термокондуктометрические сенсоры и аналитические методы обнаружения газов. Однако эти датчики имеют ряд недостатков, самый главный из которых - они недостаточно избирательны, величина сигнала зависит от внешних факторов. На основании вышеизложенного можно сказать, что разработка новых, усовершенствованных и современных полупроводниковых методов и датчиков для обнаружения токсичных и взрывоопасных компонентов газовых смесей остается одной из наиболее актуальных проблем в области экологической безопасности.



Систематизированы исследования влияния состава газочувствительного материала (ГЧМ) на быстроедействие, чувствительность и селективность полупроводниковых сенсоров (ППС) и проанализированы теоретические аспекты. Рассмотрены принцип работы полупроводниковых датчиков, их основные характеристики, достоинства и недостатки. Проанализированы работы зарубежных и отечественных исследователей в области результатов использования катализаторов в повышении селективности полупроводниковых сенсоров. Анализ цитируемых работ в литературе позволил выбрать цель, задачу и объект исследования данной работы.

Изучены закономерности формирования газочувствительных пленок металлоксидных соединений. Удобство ПВД заключается в их небольшом размере и высокой чувствительности. Однако по некоторым компонентам смеси их селективность недостаточно высока. На практике селективность ПВД достигается добавлением катализатора в состав ГЧМ на этапе его приготовления и подбором оптимальной температуры сенсора. Для выбора катализатора, обеспечивающего селективность ГЧМ, исследована активность оксидов металлов в процессе окисления аммиака кислородом воздуха. Согласно полученным результатам снижение активности исследуемых оксидов в окислении аммиака соответствует следующему порядку: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{MoO}_3$ (температура эксперимента 350°C . Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO и Cr_2O_3 относятся к числу катализаторов с высокой активностью в этом процессе. Последующие эксперименты проводились в присутствии бинарных смесей этих оксидов с оксидом титана. Эти исследования показали, что Fe_2O_3 и TiO_2 обладают наивысшей активностью и селективностью в процессе окисления аммиака.

В последующих экспериментах изучалась взаимосвязь между компонентами и влияние температуры на активность и селективность смеси Fe_2O_3 и TiO_2 в процессе окисления горючих газов.

Взаимное соотношение Fe_2O_3 и TiO_2 исследовали в диапазоне от 1:99 до 10:90 в зависимости от возможностей золь-гель-технологического метода формирования ГЧМ. По полученным результатам определено, что оптимальные значения температуры и GSM в процессе определения аммиака соответствуют 350°C и $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{TiO}_2$, и в этих условиях наблюдается практически полное (99,8%) окисление аммиака. Из проведенных экспериментов в качестве ГЧМ для селективных ПВД был выбран материал, содержащий $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{TiO}_2$. ГЧМ с таким содержанием обеспечивает высокую избирательность процесса обнаружения аммиака. В работе предложена и использована на практике конструкция чувствительного элемента ПВД, состоящего из нагревателя в виде цилиндрической пружины и части, передающей проходящий через него сигнал. Внешний вид разработанного сенсора состоит из реакционной камеры (1) и газопроницаемой сетки (2), закрытой ее вершиной (рис. 1).



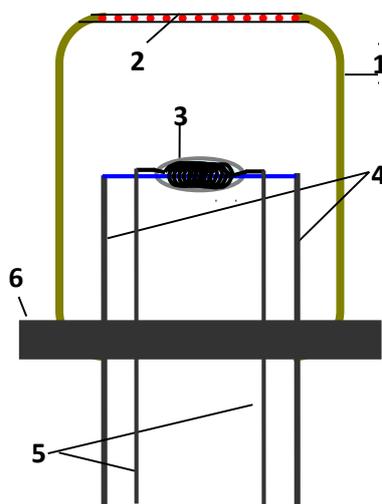
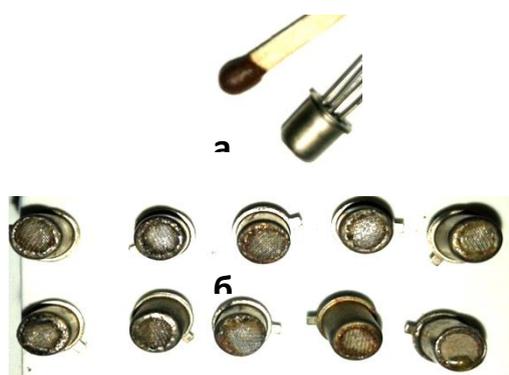


Рисунок 1. Схема полупроводникового датчика аммиака. 1-я реакционная камера, 2-я газопроводная сетка, 3-й газочувствительный элемент, 4-й сигнально-передающий контакт, 5-й токоведущие контакты нагревателя, 6-й корпус.

Газочувствительный элемент датчика (3) изготовлен из платиновой стеклянной проволоки в виде микротрубки (12-кольцевая пружина), а поверхность покрыта GSM.

Минимальные размеры чувствительного элемента обеспечивают его устойчивость к механическим воздействиям. Газочувствительный элемент из платиновой проволоки с покрытием из стекла использует ток 50-70 мВт для обнаружения аммиака при постоянной температуре.

Это, в свою очередь, позволяет использовать созданные ПВД в небольших автономных устройствах с батарейным питанием. Газочувствительный слой, состоящий из 90% TiO_2 -10% Fe_2O_3 , был нанесен на поверхность нагревательного змеевика методом золь-гель технологии. Используемая конструкция увеличивает стабильность и воспроизводимость сигнала ПВД, обнаруживающего аммиак. Платиновое волокно, покрытое стекловолокном (ТУ 610664-018), использовалось при изготовлении нагревательной спирали для чувствительного элемента датчика. Внешний вид разработанного сенсора (а) и приготовленных образцов ПВД (б) показан на рисунке 2. Такая малогабаритная конструкция обеспечивает легкий газообмен реакционной камеры с внешней средой, позволяя разместить датчик в канале забора газа газоанализатора.



Фигура 2. Внешний вид разработанного сенсора (а) и подготовленных образцов

ПВД (б).

Когда напряжение подается от источника переменного тока, сигнал датчика ($U_{\text{вых}}$) равен разности ($U_{\text{вых}}=U_r - U_b$) сигналов чувствительного элемента в среде свежего воздуха (U_b) и в газе. смесь среды (U_r). Технология приготовления газочувствительного покрытия состоит из трех этапов.

Первым делом нужно приготовить спиртовой раствор ТЭОС. Вторым этапом - приготовление водного раствора допанта-модификатора, входящего в состав золя. Для этого соответствующее количество соли титана растворяют в дистиллированной воде и к этому раствору добавляют необходимое количество 30% -ной соляной кислоты. Третий шаг - приготовить золь со всеми компонентами. Для этого раствор, содержащий вторую присадку, постепенно добавляют к первому раствору при перемешивании. Покрытие газочувствительным слоем и катализатором осуществляется в специальном устройстве. В этом процессе контролируется однородность структуры и толщина покрытия из оксида титана.

По данным «Исследования гидролитической поликонденсации ТЭОС в синтезе газочувствительной нанокompозитной пленки» изучены закономерности процесса формирования газочувствительного материала на основе ТЭОС и TiO_2 для ПВД аммиака. В состав исходного раствора, образующего нанокompозитную пленку на основе TiO_2 , входят ТЭОС, вода, органический растворитель, катализатор и соответствующая соль металла. Важные параметры в синтезе GSM включают концентрацию исходного материала, температуру, pH и метод смешивания компонентов. Поэтому в экспериментах на основе ТЭОС добавлялась легирующая добавка и изучалось влияние вышеуказанных параметров на свойства раствора без легирующей примеси. Соотношение исходных материалов при оптимизации процесса золь-гель технологии синтеза газочувствительного материала: $Si(O_2H_5)_4 : H_2O : ROH : HX = (1-4) : (1-40) : (1-45) : (0,01-0,3)$. В данном случае ROH - простые спирты, HX - кислота. В качестве органических растворителей использовались ТЭОС и алифатические спирты (этанол, пропанол-2 и изобутанол), которые являются хорошими растворителями для большинства солей. Увеличение количества спирта в растворе независимо от содержания растворителя в исследуемом диапазоне приводит к снижению его вязкости и плотности. Зависимость кинетики изменения вязкости этанолсодержащего раствора от продолжительности процесса гелеобразования представлена на рисунке 3.

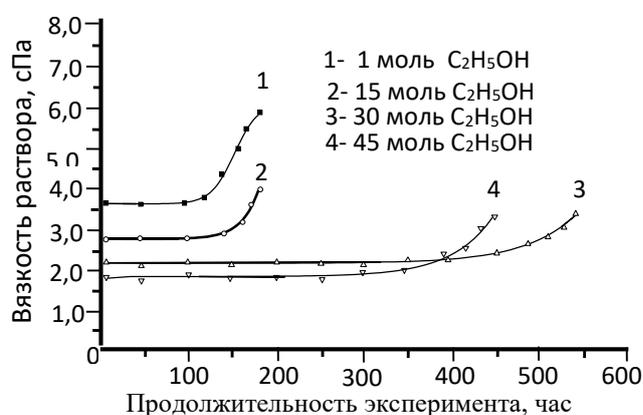


Рисунок 3. График зависимости вязкости раствора при различных соотношениях C_2H_5OH / ТЭОС от продолжительности эксперимента. Количество в растворе (в моль): ТЭОС-1; вода-20; HCl-0.05.

Максимальному значению устойчивости раствора в среде этанола соответствует отношение $C_2H_5OH / TЭОС$, равное 30. При таком соотношении раствор сохраняет стабильность в течение 450 часов, в течение которых его можно использовать при изготовлении газочувствительного элемента ЯОС. Результаты исследования влияния количества воды в растворе на его свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние содержания воды на свойства раствора смеси ТЭОС-Н₂O-НCl-этанол, образующей газочувствительную пленку

т/р	Состав раствора, моль				Свойства раствора		
	ТЭОС	H ₂ O	HCl	i-бутанол	Плотность, г/см ³	Электричество проводимость, мС	Вязкость, сПа
1	1	1	0,05	30	0,8248	9,6	1,7
2	1	10	0,05	30	0,8365	10,4	2,1
3	1	20	0,05	30	0,8578	16,5	2,3
4	1	30	0,05	30	0,8631	18,5	2,4
5	1	40	0,05	30	0,8684	20,0	2,6

Максимальная стабильность раствора составляет 445 часов, что соответствует соотношению $H_2O / TЭОС = 20$. Результаты исследования влияния количества ТЭОС в растворе на стабильность золя в диапазоне 1-4 моль показали, что проведение синтеза ГЧМ при низкой концентрации ТЭОС в растворе, равной 1 моль, обеспечивает высокую устойчивость решения. Такая концентрация ТЭОС в растворе позволяет получить однородный гель с высокой стабильностью, без признаков седиментации.

Влияние величины рН среды раствора на его стабильность изучали при соотношении ТЭОС: HCl в диапазоне от 1: 0,01 моль до 1: 0,30 моль. Результаты эксперимента показали, что оптимальным соотношением было то, когда количество HCl, соответствующее 1 моль ТЭОС в растворе, было равно 0,05 моль. Когда концентрация кислоты превышает оптимальное значение, стабильность раствора снижается. Оптимальному условию получения ГЧМ соответствует соотношение HCl: ТЭОС = 0,05, что обеспечивает наивысшую 450-часовую стабильность раствора. Изучение влияния состава и соотношения компонентов пленкообразующего раствора на кинетику процесса гелеобразования позволило определить наиболее оптимальные соотношения, обеспечивающие стабильность исходного раствора. В экспериментах наибольшей величиной была стабильность раствора при соотношении исходных компонентов ТЭОС: H₂O: спирт: HCl = 1: 20: 30: 0,05.

Введение TiO₂ в силикатную матрицу позволяет получать селективный газочувствительный нанокompозитный материал с высокой чувствительностью к полупроводниковому датчику аммиака. В качестве источника TiO₂ использовалась соль TiCl₄. В ходе исследования было исследовано влияние содержания легирующей примеси на вязкость и стабильность пленкообразующего раствора. Результаты показали, что динамическая вязкость раствора допанта (2,6-3,8 сПа) была выше, чем вязкость раствора допанта (2,1 сПа). Было замечено, что стабильность растворов,

содержащих допант, мала по сравнению со стабильностью раствора без примеси того же состава.

В процессе синтеза газочувствительной пленки изучалось влияние температуры раствора на ее свойства в диапазоне температур 20-60 °С при атмосферном давлении. Результаты показали, что повышение температуры с 20 до 40 °С приводит к снижению устойчивости раствора в 2,5 раза.

В экспериментах метод кондуктометрии использовался наряду с вискозиметрией для контроля синтеза GSM. Кондуктометрическое наблюдение за кинетикой процесса созревания легированных и нелегированных растворов показало, что его высокая стабильность может быть обеспечена изменением скорости гидролиза и поликонденсации пленкообразующего раствора в результате изменения состава и количества добавляемых компонентов. . Покрытие инертной поверхности пленкой осуществляли путем погружения покрытого образца в пленкообразующий раствор. Особенность пленки на основе ТЭОС заключается в том, что после испарения растворителя на поверхности инертной подложки образуется пленка ксерогеля, состоящая из модифицированной полисилоксановой матрицы из молекул модифицированного соединения, состоящего из оксида Ti. Формирование пленки осуществляли путем ее сушки при 20 -1200 °С (в течение 60 минут) и термообработки при 370, 450 и 550 °С. Наилучшие результаты были получены, когда термообработка пленки, полученной на основе TiO₂, проводилась в течение 25-30 минут при каждой температуре. Увеличение времени термообработки от него приводит к снижению степени пористости пленки. В заключение на основании проведенных исследований следует отметить, что свойства материалов, полученных золь-гель методом, во многом зависят от исходного состава смеси и условий получения пленки.

Выводы

1. Изучено влияние состава и соотношения компонентов исходного раствора на кинетику золь-гель процесса формирования селективного полупроводникового газочувствительного материала на основе тетраэтоксилана (ТЭОС) в широком диапазоне концентраций и температур. Состав TEOS: H₂O: Этанол: HCl = 1: 20: 30: 0,05. Была определена самая высокая стабильность соответствующего раствора. Выбран оптимальный температурно-временной режим (450 °С и 30 мин) синтеза SiO₂-TiO₂-содержащих газочувствительных пленок. По результатам исследования рекомендован метод управления золь-гель процессом получения газочувствительного материала для высокочувствительного сенсора NH₃.
2. Разработан метод формирования газочувствительных материалов на основе оксидов титана и железа методом золь-гель технологии. Получены тонкопленочные образцы, содержащие TiO₂-Fe₂O₃, для создания селективных сенсоров NH₃. Структура пленки состоит из двухслойного покрытия, первый слой представляет собой слой на основе TiO₂, основа которого полностью и непрерывно зависит от состава исходного золя, а второй слой представляет собой слой, состоящий в основном из катализатор Fe₂O₃.
3. С учетом тенденций развития и технических условий газовых сенсоров, конструкция сенсора детектора NH₃ представляет собой спираль из покрытой стеклом платиновой проволоки, поверхность чувствительного элемента покрыта газочувствительным материалом на основе. Предложены и применены оксиды титана и железа по золь-гель технологии. Размер чувствительного элемента и низкая

теплопроводность платинового материала, передающего сигнал, позволили снизить напряжение, подаваемое на датчик, до 100 мВт. Это позволяет использовать датчики при производстве небольших устройств с батарейным питанием.

Список литературы:

1. Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в экологической диагностике // Сенсор. -2001. -№2. -С. 2-10. [In Russian]
2. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей / В.И. Козинцев [и др.] М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Бауман, 2003. 352 с. [In Russian]
3. Кэтролл Роберт В. Химические сенсоры.-М.: Научный мир, 2000.-144с.
4. Шмидт Д., Шварц А. Оптоэлектронные сенсорные системы. -М.: Мир, 1991. -96 с. [In German]
5. Лю Д., Фу С.Н., Тан М., Шум П., Лю Д.М. Система волоконно-оптического датчика метана на основе гребенчатого фильтра со снижением перекрестной газовой чувствительности // Журн. Lightwave Technol, - 2012. Т.30. -с. 3103–3109. [In America]
6. Газоанализаторы Колион-1. Руководство по эксплуатации. YRKG 2 840 003 RE2. -2017. -46 с. [In Russian]
7. Карелин А.П. Создание взрывного устройства: устройство для определения взрывоопасной концентрации газов с помощью термokatалитических датчиков // XXXVI Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения 2010», том 3, 2010 - с. 25-26. [In Russian]
8. Карелин А.П. Метод задания измерительной информации на термokatалитический датчик при работе с различными горючими газами и небинарными смесями // Безопасность в техносфере. М.: ИНФРА-М. 2014. С 12-23. [In Russian]
9. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных газовых сенсоров / С.И. Рембеза [и др.] // Сенсор. - 2004. - №. 1. - С. 20–28. [In Russian]
10. Таратын И.А., Хатько В.В. Особенности сенсорного отклика термokatалитических газовых сенсоров с различными типами нагревателей. // Вестн. Полоц. состояние ун-та. Серия Б. Прикладные науки. -2011. -№ 3. -С. 53-57. [In German]
11. В.В. Толстопленочные сенсоры Kormosh Semiconductor на основе SnO₂ - Au для обнаружения СО. // Свиридовские чтения: сборник статей. Изобразительное искусство. - Минск, 2012.-Вып. 8. -С. 51-58. [In Russian]
12. Абдурахманов Э. Насимов А.М., Салехджанова Р.М.-Ф. Термokatалитический анализатор для селективного контроля водорода в газовой среде // Заводск. Лаборатория. -М.: 2000. -Т.66, -№. 8. -С. 21. [In Ўзбекистан]

