

**ВЫБРАНІЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

1921 – 2001



80 гадоў

**МІНСК
БДУ
2001**

**ВЫБРАННЯЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

**V
ТОМ**

ХІМІЯ

**МІНСК
БДУ
2001**

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)
ББК 72.4(4Бел)я43+24я43
В92

Р е д а к ц и й н ы с а в е т:

- А. У. Казулін* (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;
С. К. Рахманаў (нам. старшыні), доктар хімічных навук;
С. А. Максіменка (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;
В. М. Анішчык, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
В. М. Гадуноў, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;
А. І. Жук, доктар педагагічных навук, прафесар;
І. І. Пірожнік, доктар геаграфічных навук, прафесар;
В. В. Свірыдаў, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;
М. І. Юрчук, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
А. А. Яноўскі, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р е д а к ц и й н а я к а л е г і я:

- доктар хімічных навук, прафесар,
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі*;
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч*;
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхспрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lohis ТП», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта на навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтру фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось целесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

Редакционная коллегия

М. И. ИВАНОВСКАЯ

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДЫ КАК НОСИТЕЛИ АКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье обобщены результаты исследований природы газовой чувствительности ультрадисперсных оксидов металлов с полупроводниковыми свойствами, выполненных группой сотрудников НИИ ФХП БГУ в последние годы. Особенность этих исследований состоит в том, что газочувствительные оксидные слои в виде керамики, толстых и тонких пленок формируются золь-гель методом с использованием коллоидных растворов гидроксидов металлов, стабилизированных различными веществами (органическими и неорганическими кислотами, ПАВ, связующими). Обзор работ по изучению методов синтеза оксидных систем, процессов их формирования и особенностей структурно-фазового состояния приведен в [1–3].

Разработанный нами золь-гель метод синтеза оксидных структур, в отличие от традиционно используемых методов напыления пленок и спекания порошков (при формировании керамики), позволяет разнообразить структурно-фазовое состояние сложнооксидных систем за счет изменения условий синтеза, варьирования соотношения количества компонентов и условий термообработки, что благоприятствует формированию в некоторых условиях термообработки метастабильных оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизации ионов в необычных степенях окисления, сильному взаимодействию между компонентами, приводящему к изменению их электронного состояния. Указанные особенности структуры влияют на электрофизические, адсорбционно-каталитические и газочувствительные свойства систем при использовании их в качестве сенсоров [4, 5].

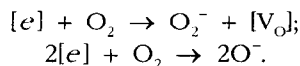
Основная тенденция исследований последних лет в области газовых сенсоров – преобладание в научных исследованиях работ по изучению тонко- и толстопленочных сенсоров, в отличие от предшествующих работ, в которых изучались преимущественно керамические сенсоры. Результаты наших исследований свойств керамических термокаталитических и полупроводниковых сенсоров и их практическое использование рассмотрены в работах [6–14].

Наиболее актуальной проблемой исследований в области газовых сенсоров является выявление путей регулирования чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам в газовых смесях. Решение этой проблемы невозможно без углубленного изучения механизма воздействия молекул газов на поверхность

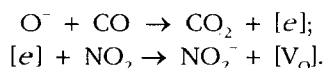
полупроводниковых оксидов и выявления процессов, ответственных за изменение некоторых характеристик полупроводниковых материалов (электропроводности, работы выхода и др.), регистрируемых как выходной сигнал сенсоров. Тонкие пленки являются удобными объектами для изучения процессов, протекающих на границе между газовой средой и поверхностью твердого тела.

1. ПРИРОДА ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

В большинстве исследований газочувствительных свойств тонкопленочных сенсоров рассматривается адсорбционная модель детектирования частиц различных газов на металлоксидных сенсорах. Эта модель предполагает участие в процессе детектирования только адсорбированных форм кислорода и анализируемого газа. Предполагается, что электропроводность оксидов на воздухе определяется степенью заполнения их поверхности адсорбированным в заряженном состоянии кислородом. В полупроводниковых оксидах *n*-типа (SnO_2 , In_2O_3), которые преимущественно используются в качестве чувствительных материалов, проводимость обусловлена присутствием кислородных вакансий и свободных электронов, которые и связываются адсорбированным кислородом:



Частицы анализируемого газа изменяют степень заполнения поверхности кислородом: молекулы газов электронодонорного типа уменьшают содержание кислорода, а электроноакцепторного типа – увеличивают. В результате этих процессов или освобождаются электроны проводимости, или связываются дополнительные. Эти процессы могут быть представлены схемами:



Анализ литературных и собственных экспериментальных данных [15, 16] показывает, что такой механизм детектирования является одним из возможных и экспериментально подтверждается в случае хорошо окисленных оксидных структур. В случае простых оксидов со структурой, близкой к стехиометрической, воздействие молекул газовой среды не доходит до образования дефекта, а завершается переносом заряда и десорбцией.

Но существуют многочисленные экспериментальные данные, которые невозможно объяснить только с позиций адсорбционной модели детектирования. Важно отметить, что при условии выполнимости только адсорбционной модели практически не существует возможностей различить сигналы от разных по химической природе веществ, но воздействующих на оксидную полупроводниковую поверхность как доноры или как акцепторы электронов.

При рассмотрении механизма детектирования газов различной химической природы на сложнооксидных системах необходимо учитывать возможность химического взаимодействия между газовой фазой и оксидной поверхностью, участие

решеточного кислорода в этом процессе и связанное с окислительно-восстановительными превращениями обратимое изменение состава поверхностного оксидного слоя, обуславливающее изменение электропроводности. При протекании окислительно-восстановительных реакций между газовой фазой и оксидной поверхностью возможны изменение валентного состояния атомов, координационного окружения, появление анионных вакансий и других структурных дефектов, что вызывает изменение энергии связи металл-кислород и положения уровня Ферми в оксиде. Участие в окислительно-восстановительной реакции с газовой фазой характерно в первую очередь для частично восстановленных (нестехиометрических) оксидных структур. Такие структуры, как отмечено выше, образуются при синтезе их золь-гель методом, основанном на термической дегидратации коллоидных систем гидроксидов металлов.

Следует отметить, что принадлежность некоторых адсорбированных молекул к донорному или акцепторному типу определяется не только их собственной природой, но и природой оксида, на котором происходит адсорбция. Это в полной мере относится к молекулам CO и NO₂. Важную роль при детектировании таких веществ играют дисперсность, дефектность структуры и состояние поверхности оксида. Поэтому при детектировании CO мы наблюдаем в отдельных случаях изменение электропроводности, характерное для воздействия частиц акцепторного типа [17]. Имеются сведения о том, что на хорошо окисленной поверхности оксидов CO ведет себя как донор, а на частично восстановленной – как акцептор электронов. На характер поведения CO при адсорбции на оксидной поверхности оказывают влияние и адсорбированные OH-группы [12].

Всестороннее изучение процессов взаимодействия молекул газов с оксидной поверхностью позволит выявить имеющиеся различия в механизме процессов, ответственных за изменение электрических параметров оксидного слоя и использовать эти различия для селективного определения отдельных газов в газовых смесях.

2. ОСНОВНЫЕ ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анализ собственных экспериментальных результатов и литературных данных по газочувствительным свойствам оксидных систем позволяет прийти к заключению, что наиболее эффективными путями достижения высокой чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам являются: 1) использование газочувствительных слоев сложного химического состава, содержащих компоненты, существенно изменяющие электронные и/или адсорбционно-каталитические свойства оксидной системы или непосредственно участвующие в процессе детектирования; 2) регулирование температуры газочувствительного оксидного слоя с учетом выявленных различий в оптимальной температуре детектирования отдельных компонентов газовой смеси.

Установлено, что активные элементы, в качестве которых нами использованы преимущественно ионы металлов переменной валентности, при гомогенном распределении их в оксидной полупроводниковой матрице могут влиять на газочув-

ствительные свойства оксидной системы двумя путями. Во-первых, они изменяют электронные и каталитические свойства системы в целом через изменение положения уровня Ферми и энергии связи металл-кислород в оксиде. Во-вторых, их присутствие в системе обуславливает появление центров адсорбции иной природы, что вызывает изменение характера взаимодействия анализируемых газов с оксидной поверхностью. В легированных оксидных системах при воздействии газовой фазы необходимо учитывать как химические изменения, происходящие в оксидной матрице, так и изменения в состоянии ионов легирующего металла. Изменение положения уровня Ферми в оксидной системе по-разному сказывается на эффективности хемосорбции молекул донорного и акцепторного типа, а следовательно, и на чувствительности оксидной системы к газам различной химической природы. Изменение энергии связи кислорода с поверхностью оксида оказывает влияние на активность оксида как катализатора реакции полного окисления, что важно при детектировании углеводородов, но не влияет на каталитические свойства в реакциях парциального окисления, эффективность которых определяется спецификой взаимодействия анализируемого газа с поверхностью оксида. Протекание реакций парциального окисления на оксидной поверхности возможно в случае детектирования молекул таких органических соединений, как спирты, альдегиды.

3. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПРОБЛЕМА СЕЛЕКТИВНОСТИ СЕНСОРОВ

3.1. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ CO И CH₄

Величина выходного сигнала на CO тонкопленочных сенсоров с чувствительными слоями разного химического состава имеет два максимума чувствительности: при 250 и 400 °C (рис. 1).

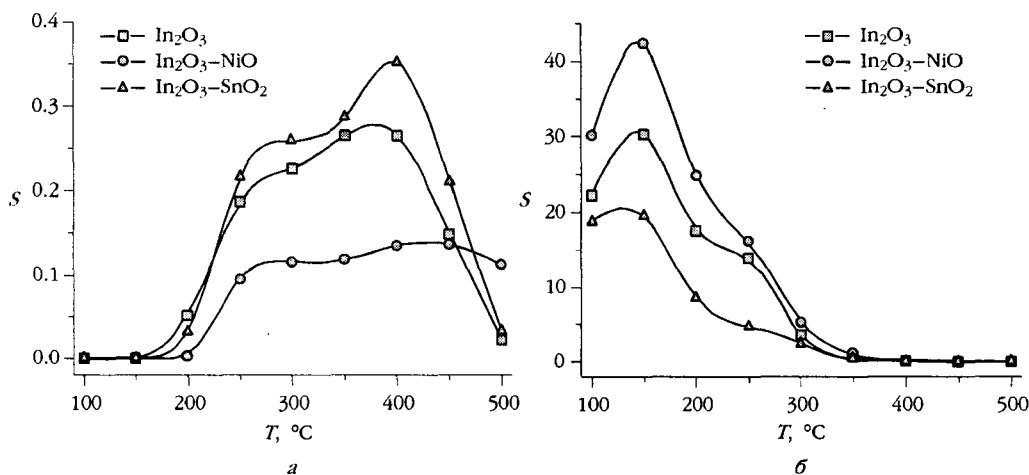


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала (S) тонкопленочных сенсоров различного состава от рабочей температуры при детектировании CO (50 ppm) (а) и NO_2 (1 ppm) (б)

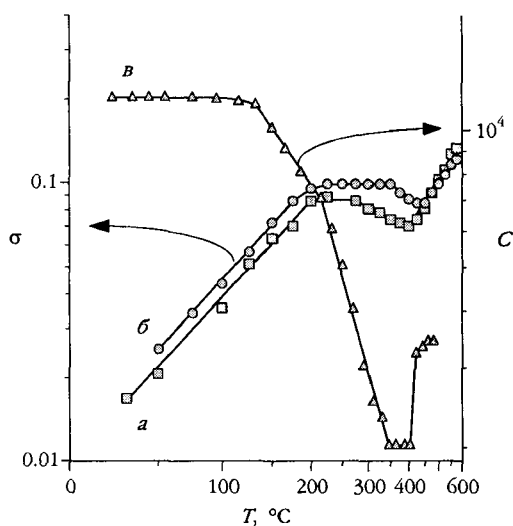
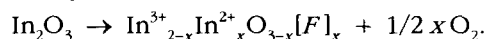
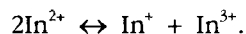


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности σ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) In_2O_3 на воздухе (а) и в CO -воздушной среде (0,11 об. % CO) (б) и зависимость концентрации CO (отн. ед.) от температуры при окислении на модельном In_2O_3 -катализаторе (в)

перекрывания уровней In^{2+} и In^+ . Образование In^{2+} происходит при недостатке кислорода в решетке In_2O_3 :



Присутствие In^{2+} и F -центров установлено нами методом ЭПР [18]. Уширение сигналов и плохое разрешение СТС от ядер $^{113}, ^{115}\text{In}$ в спектрах ЭПР при температуре -196°C указывает на делокализацию неспаренных электронов в кристаллической решетке In_2O_3 . Ионы In^+ в In_2O_3 могут появляться в результате процесса:



Электропроводность In_2O_3 в CO -воздушной среде (0,1 % CO) выше, чем на воздухе при температуре до 450°C (см. рис. 2), а при более высокой температуре различий в электропроводности In_2O_3 на воздухе и в CO -воздушной смеси практически нет. Максимальное различие электропроводности In_2O_3 на воздухе и в CO -воздушной смеси наблюдается при температуре 350°C , соответствующей второму максимуму чувствительности тонкопленочных сенсоров к CO .

Методом термопрограммируемого катализа установлены две температурные области эффективного окисления CO на In_2O_3 (см. рис. 2, в): $120\text{--}225^\circ\text{C}$ и $225\text{--}350^\circ\text{C}$ с разной энергией активации. Максимальная степень превращения CO на In_2O_3 -катализаторах наблюдается при $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

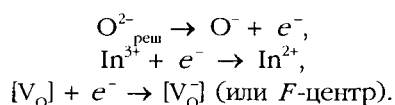
Таким образом, наблюдается корреляция между температурной зависимостью электропроводности In_2O_3 и эффективностью окисления CO на In_2O_3 , что находит отражение и в температурной зависимости выходного сигнала сенсоров на CO . В температурной области максимума чувствительности In_2O_3 к CO ($350\text{--}400^\circ\text{C}$) на

На температурной зависимости электропроводности In_2O_3 имеются два участка экспоненциального возрастания электропроводности с увеличением температуры и минимум между ними при 400°C (рис. 2). В низкотемпературной области ($\leq 200^\circ\text{C}$) энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ, в высокотемпературной ($> 400^\circ\text{C}$) – 0,18–0,20 эВ. Наблюдаемая температурная зависимость электропроводности характерна для полупроводниковых материалов с примесной проводимостью при низких и собственной проводимостью при высоких температурах.

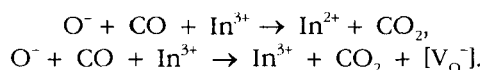
Электропроводность In_2O_3 , по данным многих исследователей, определяется эффективностью обмена электронами между присутствующими в In_2O_3 ионами In^{3+} , In^{2+} , In^+ . При низких температурах осуществляется зонный механизм переноса заряда в результате

поверхности оксидов *n*-типа концентрация адсорбированного кислорода невелика. Отметим, что присутствие радикальных форм кислорода (O^- , O_2^-) на поверхности In_2O_3 , в отличие от SnO_2 и TiO_2 , не обнаружено методом ЭПР и при других режимах термообработки. Однако методом ЭПР установлено изменение стехиометрии In_2O_3 при воздействии CO (увеличение содержания *F*-центров и In^{2+}) [17–19]. Нарушение стехиометрии подтверждает окислительно-восстановительный механизм изменения электропроводности при воздействии CO. Поэтому можно предположить, что при 350 °C в окислении CO на In_2O_3 участвует решеточный кислород, а роль адсорбированного кислорода состоит в «залечивании» образующихся при этом структурных дефектов – кислородных вакансий и окислении In^{2+} . На окислительно-восстановительный механизм изменения электропроводности In_2O_3 при 350–400 °C (попеременное восстановление-окисление с отдельным взаимодействием компонентов) указывают также данные о каталитической активности In_2O_3 в реакции окисления CO и температурной зависимости электропроводности.

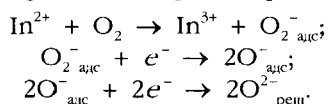
Активация решеточного кислорода и его уход сопровождаются частичным изменением степени окисления In^{3+} до In^{2+} (In^+) и стабилизацией электронов в кислородных вакансиях:



Окисление CO и восстановление поверхности In_2O_3 может происходить по следующим схемам:

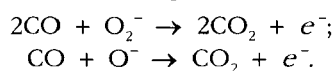


Реокисление поверхности происходит при адсорбции кислорода из газовой фазы:



Чувствительность In_2O_3 к CO в высокотемпературной области связана с высокой активностью $O_{\text{реш}}^{2-}$ в In_2O_3 .

В низкотемпературной области преобладает взаимодействие CO с оксидной поверхностью в режиме катализа с низкой энергией активации, который осуществляется путем перераспределения связей в промежуточном комплексе при участии адсорбированного кислорода. Механизм катализа предполагает, что в промежуточное химическое взаимодействие с поверхностью оксида – катализатора вступают совместно оба реагента (CO, O_2) и при этом реализуется процесс детектирования по механизму ассоциативного типа [20]. Для низкотемпературного переноса заряда важное значение имеет присутствие в оксидной системе ионов металлов в определенном состоянии – валентности, координационном окружении, способных образовывать активные комплексы с адсорбированными CO и O_2 . В таком промежуточном комплексе происходит перенос электрона на кислород с образованием радикалов O^- и O_2^- . Окисление CO происходит по радикальному механизму:



Как правило, детектирование метана и других углеводородов на металлоксидных сенсорах наиболее эффективно протекает при более высокой температуре, чем детектирование CO. Это связано с тем, что для активации молекул метана и их окисления требуется участие решеточного кислорода. Однако на керамических слоях из индивидуальных оксидов индия и олова разница в температуре оптимального детектирования метана и монооксида углерода недостаточно велика, чтобы можно было путем контроля рабочей температуры сенсоров полностью разделить сигналы от этих газов [5, 7]. В случае тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂ различие в оптимальной температуре детектирования CO и CH₄ весьма значительно и, как показано нами в работах [21, 22], может быть использовано для селективного определения метана в присутствии CO. У тонкопленочных SnO₂- и SnO₂-Pd-сенсоров при ≥450 °C отсутствует чувствительность к CO, а максимум чувствительности к CH₄ достигается при 560 °C.

Для селективного определения CO в присутствии углеводородов необходимо введение каталитически активных элементов, которые повышали бы эффективность протекания реакции окисления CO по ассоциативному механизму, который реализуется при более низкой температуре, чем стадийный механизм с участием решеточного кислорода. Такими элементами могут быть ионы некоторых переходных металлов, способные катализировать окисление CO через образование в своей координационной сфере активных комплексов с CO и адсорбированным кислородом. Нами установлено, что селективного определения CO с удовлетворительной пороговой чувствительностью можно достичь при невысокой рабочей температуре (200–250 °C) на керамических сенсорах с чувствительными слоями из оксида индия, легированного никелем, и диоксида олова, легированного молибденом [11, 12]. Методом ЭПР доказано, что в структуре NiO–In₂O₃ центрами адсорбции CO являются координационно-ненасыщенные ионы Ni³⁺, сформированные и стабилизированные в кристаллической решетке In₂O₃ при термической дегидратации золя гидроксида индия в присутствии ионов Ni²⁺. На поверхности NiO–In₂O₃ при невысокой температуре преобладает ассоциативный механизм окисления CO и тормозится протекание процесса окисления по стадийному механизму, который может эффективно происходить на индивидуальном оксиде индия. В комплексах [Ni³⁺–CO] перераспределение электронной плотности осуществляется непосредственно между CO и Ni³⁺. На протекание такого процесса указывает обнаруженное методом ЭПР восстановление Ni³⁺ до Ni²⁺ после воздействия CO при 200 °C и присутствие на поверхности оксида комплексов Ni³⁺–CO. В NiO–In₂O₃, в отличие от In₂O₃, после воздействия CO при 400 °C изменения концентрации In²⁺ и F-центров не происходит. Как установлено нами [12], при 400 °C имеет место высокопрочная адсорбция CO на поверхности NiO–In₂O₃, затрудняющая процесс детектирования CO.

3.2. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ NO₂

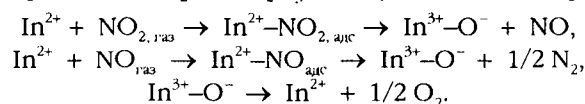
Выходной сигнал тонкопленочных сенсоров на основе In₂O₃ на NO₂ и CO изменяется противоположным образом при изменении температуры сенсоров и при введении примесей (см. рис. 1, б). При этом чувствительность тонкопленочных сенсоров к CO отсутствует полностью в области низких температур (до 200 °C).

Чувствительность к NO_2 при этом велика и достигает максимума при 150°C . Аналогичная температурная зависимость чувствительности к CO и NO_2 наблюдается и в случае тонкопленочных сенсоров на основе SnO_2 [21, 22]. Путем контроля рабочей температуры сенсоров можно эффективно детектировать NO_2 в присутствии CO и других газов донорного типа.

Возможность детектирования низких концентраций NO_2 в воздушной среде в области невысоких температур может быть объяснена высокой химической активностью NO_2 . На хорошо окисленных оксидных поверхностях наблюдается молекулярная адсорбция NO_2 , тогда как на частично восстановленных – диссоциативная. В области невысоких температур ($\sim 150^\circ\text{C}$) центрами хемосорбции NO_2 являются частично восстановленные катионы – In^{2+} в случае In_2O_3 . Хемосорбированные молекулы NO_2 окисляют дефекты структуры оксида – ионы металла (In^{2+}) и кислородные вакансии, повышая концентрацию кислорода на поверхности оксидной пленки. Методом РФЭС показано, что после воздействия NO_2 на поверхности In_2O_3 увеличивается концентрация адсорбированного кислорода, преимущественно O^- , при этом азотсодержащих соединений на поверхности In_2O_3 не обнаружено (см. таблицу).

При хемосорбции NO_2 на In^{2+} происходит разрыв связи N-O и окисление $\text{In}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$. При этом энергия разрыва связи N-O должна компенсироваться энергией образования связи In-O , что с учетом величин энергии связей возможно.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить следующую схему детектирования NO_2 на In_2O_3 (без учета элементарных стадий):



Из представленных данных следует, что наиболее активной по отношению к NO_2 является система $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ с наибольшей степенью отклонения от стехиометрии. Концентрация In^{2+} , по данным ЭПР, убывает в ряду оксидных систем так же, как и чувствительность к NO_2 [17].

3.3. О РАЗЛИЧИЯХ В МЕХАНИЗМЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ NO_2 И O_3

Тонкопленочные сенсоры на основе In_2O_3 характеризуются высокой чувствительностью к NO_2 и O_3 . Максимум чувствительности In_2O_3 к этим газам находится в одной

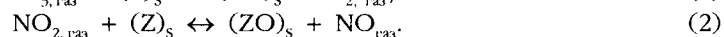
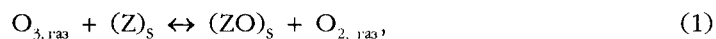
Результаты РФЭС-исследования пленок In_2O_3 после термообработки в различных газовых средах

Параметры	Воздух, 700 °С, 1 ч		NO_2 , 1×10^2 Па; 200 °С; 0,5 ч		Вакуум, 1×10^{-4} Па; 200 °С; 0,5 ч		O_2 , 1×10^4 Па; 200 °С, 0,5 ч		
	In 3d _{5/2} , E _{св} , эВ	444,9		444,8		444,8		444,8	
In 3d _{5/2} , ПППВ, эВ	1,6		1,5		1,5		1,6		
O 1s-I, E _{св} , эВ	%	530,8	75	530,8	60	530,8	90	530,8	75
O 1s-II, E _{св} , эВ	%	533,0	25	533,0	40	533,0	10	533,0	25
n_c/n_n	1,6		1,9		1,5		1,7		

и той же температурной области – 100–150 °С. Для разделения сигналов от этих газов необходимо выявить возможные различия в механизме их детектирования.

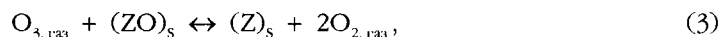
Механизм детектирования O_3 и NO_2 на оксидных пленочных сенсорах при 100–200 °С можно представить в виде двух стадий (без учета элементарных стадий реакций).

Первая стадия процесса детектирования для O_3 и NO_2 завершается хемосорбцией кислорода:



Центрами хемосорбции $(Z)_s$ в In_2O_3 могут быть In^{2+} и F -центры, $(ZO)_s$ в In_2O_3 представляют собой $(In^{3+}-O^-)_s$, $(V_o-O^-)_s$.

Вторая стадия процесса – удаление хемосорбированного кислорода – имеет некоторые различия. При детектировании O_3 удаление хемосорбированного кислорода с поверхности оксида может протекать по двум механизмам: в результате бимолекулярной реакции взаимодействия O_3 с хемосорбированным кислородом



путем десорбции кислорода



Реакция (4) тормозится кислородом газовой фазы. Скорость ассоциативной десорбции (3) значительно превышает скорость прямой десорбции (4) и преобладает при низких температурах. С повышением температуры повышается вероятность протекания реакции (4), и при ≥ 200 °С она становится преобладающей.

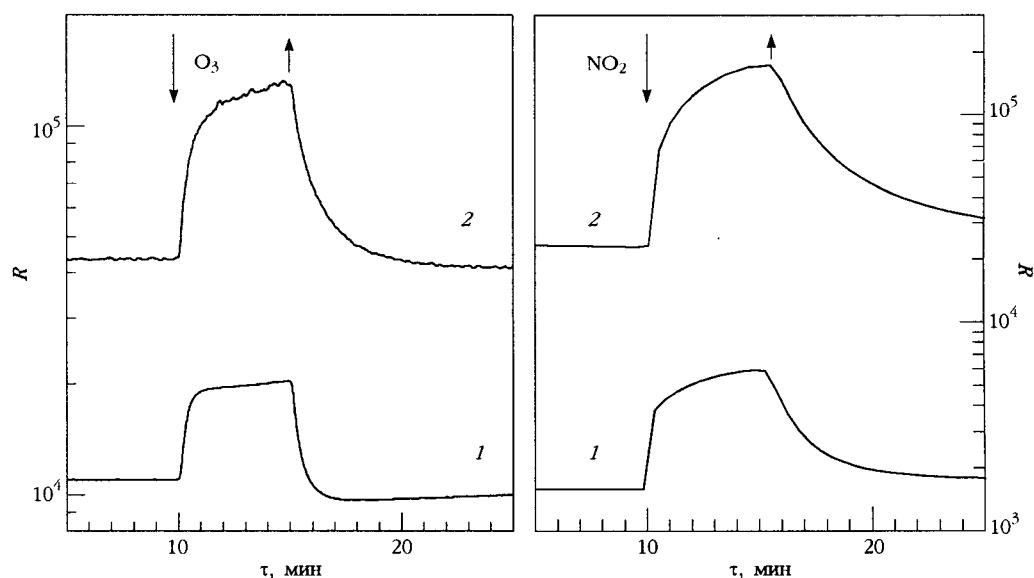


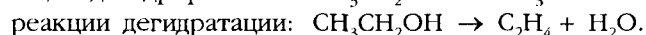
Рис. 3. Динамика изменения сопротивления R (Ом) In_2O_3 - (1) и $In_2O_3-MoO_3$ -сенсоров (2) при 200 °С и воздействии 400 ppb O_3 и NO_2 в воздухе

В случае NO_2 десорбция кислорода возможна только по реакции (4), эффективность которой с повышением температуры возрастает. Эта реакция является лимитирующей при разложении NO_2 на оксидах. На это указывает длительное время релаксации параметров сенсоров после воздействия NO_2 и его зависимость от температуры (рис. 3).

Рассмотренные различия в механизме взаимодействия O_3 и NO_2 с оксидами могут быть использованы для изменения характеристик сенсоров на основе оксидных пленок по отношению к этим газам. Введение в In_2O_3 примесей, повышающих энергию связи металл–кислород, а также создающих центры адсорбции с высокой энергией связи с кислородом (например, Mo^{5+}), приводит к повышению температуры детектирования NO_2 на In_2O_3 -сенсорах [23]. В случае пленок In_2O_3 -NiO с высокой степенью отклонения от стехиометрии оптимальная температура детектирования озона остается низкой.

3.4. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ СПИРТА

Известно, что оксиды металлов с высокой энергией связи с кислородом, в том числе и MoO_3 , могут быть эффективными катализаторами парциального окисления и характеризуются высокой селективностью в различных процессах, в том числе в превращении метанола в формальдегид. Для эффективного протекания реакций парциального окисления необходима активация не кислорода, как в случае окисления углеводородов, а молекул спирта. Превращение молекул спирта на оксидных поверхностях может протекать по двум реакциям:



Из имеющихся в литературе данных следует, что реакция дегидрирования протекает преимущественно на оксидах с основными свойствами и требует более высоких температур, чем реакция дегидратации. Реакция дегидратации является типичным примером кислотно-основной реакции и преобладает при более низких температурах на оксидах с кислотными свойствами. Детектирование этанола на SnO_2 , по данным [24], идет по механизму дегидрирования. На SnO_2 молекулы этанола адсорбируются на атомах олова, процесс идет с отщеплением H от OH-группы и образованием альдегида CH_3CHO .

MoO_3 является типичным кислотным катализатором. Однако свойства MoO_3 как кислотного катализатора проявляются только при образовании объемной фазы. В случае многокомпонентных оксидных систем могут наблюдаться сложные зависимости в реакциях превращения спиртов. Часто закономерности изменения каталитической активности в кислотных реакциях противоположны найденным для окислительно-восстановительных реакций. Нами установлено, что при введении MoO_3 в SnO_2 чувствительность пленок к CH_4 , CO и NO_2 снижается [25]. Но при этом увеличивается выходной сигнал на этанол и снижается температуры оптимального детектирования этанола и метанола с 400 до 300 °C (рис. 4).

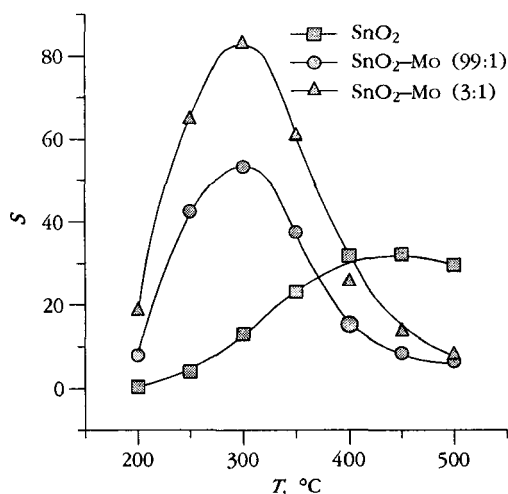


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала S (отн. ед.) SnO₂ и SnO₂-MoO₃ тонкопленочных сенсоров к этанолу (500 ppm) от рабочей температуры

Известно, что MoO₃ обладает низкой активностью в реакциях глубокого окисления и при образовании твердого раствора MoO₃-SnO₂ снижает активность SnO₂. Причина низкой активности MoO₃ – высокая энергия связи металл–кислород и ее повышение в SnO₂ при введении молибдена затрудняет адсорбцию электроноакцепторных молекул NO₂ на MoO₃-SnO₂ и активацию кислорода для окисления CH₄ и CO.

Известно, что сложнооксидные молибденсодержащие системы являются эффективными катализаторами окислительного дегидрирования спиртов:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Имеются данные о том, что метанол на молибденсодержащих оксидных системах окисляется по стадийному механизму. В процессах парциального окисления (в отличие от глубокого окисления) скорость реакции определяется не энергией связи кислорода в оксидном катализаторе, а спецификой взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализатора. Высказываются предположения, что связь Mo=O обладает избирательной способностью к разрыву связи C–H с отщеплением H. По данным ЭПР и оптической спектроскопии, после воздействия спирта возрастает концентрация Mo(V) в Mo–SnO₂ [26, 27]. Состояния Mo(VI) ↔ Mo(V) действуют при протекании реакции окисления спирта как центры электронного обмена, а ионы кислорода решетки оксида участвуют в экстракции протона. Активные состояния кислорода O[–], необходимые для отщепления водорода, возникают за счет передачи электронов поверхностным ионам Mo(VI) с восстановлением их до Mo(V). Восстановленный после взаимодействия с молекулами спирта катализатор MoO₃-SnO₂ реокисляется кислородом из газовой фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что молибден в виде Mo(VI) и Mo(V), находящийся в кристаллической решетке SnO₂, выполняет роль каталитически активной добавки, повышающей эффективность реакции окислительного дегидрирования спиртов. На тонкопленочных сенсорах MoO₃-SnO₂ при 300 °C достигается селективное определение этанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных результатов по изучению газочувствительных свойств синтезированных оксидных систем, изменению их электропроводности и каталитической активности позволил установить механизм детектиро-

вания газов различной химической природы. На основании выявленных различий в механизмах процессов, ответственных за изменение электропроводности оксидных материалов, предложены принципы выбора газочувствительных материалов для селективного анализа газов различной химической природы (CO, CH₄, NO₂, O₃, паров спирта).

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 121–137.
2. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293–322.
3. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144–152.
4. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. V. 33. P. 108–112.
5. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A. // The MTEC 2000: Int. Conf. on Sensors and Transducers. Birmingham, 2000. P. 27–34.
6. Браницкий Г. А., Баран С. В., Ивановская М. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. С. 3–11.
7. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Orlik D., Gurlo A. // Microsystems Technology Activities in Baltic Region: Proc. of VIth NEXUSPAN Workshop / Ed.: V. Snitka. Kaunas, 1999. P. 69–72.
8. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A. // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2–5 July 2000. P. 94.
9. Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Гурло А. Ч. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 1. С. 69–73.
10. Ивановская М. И., Орлик Д. Р. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 10. С. 1827–1830.
11. Ivanovskaya M., Lutynskaya E., Bogdanov P. // Sensors and Actuators B. 1998. V. 48. P. 388–392.
12. Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators B. 1998. V. 53. P. 44–53.
13. Богданов П. А., Романовская В. В., Ивановская М. И. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 3. С. 444–447.
14. Romanovskaya V., Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators B. 1999. V. 56. P. 31–36.
15. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M., Weimar U. et al. // Sensors and Actuators B. 1998. V. 47. P. 92–99.
16. Гурло А. Ч., Ивановская М. И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 2. С. 364–367.
17. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. // Sensors and Actuators B. 2000. V. 68. P. 344–350.
18. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A., Weimar U. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 307. P. 288–293.
19. Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E. et al. // Sensors and Actuators B. 1999. V. 57. P. 153–158.
20. Голодец Г. И. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, № 2. С. 337–341.
21. Ivanovskaya M. I., Bogdanov P. A., Orlik D. R. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 41–43.

22. Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Гурло А. Ч. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 1. С. 69–73.
23. *Ivanovskaya M., Gurlo A.* // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2-5 July 2000. P. 487.
24. *Kohl D.* // Sensors and Actuators B. 1989. V. 18. P. 71–113.
25. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. et al.* // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2–5 July 2000. P. 479.
26. Ивановская М. И., Лютынская Е. В., Ивашевич Л. С. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, № 10. С. 1716–1720.
27. Ивановская М. И., Лютынская Е. В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71, № 10. С. 1830–1833.