

УДК 543.272.71

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).10)

Людмила ОЛЕКСЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-7970-6895
e-mail: olexludmil@ukr.net

Неллі МАКСИМОВИЧ¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-3053-5586
e-mail: n.maximovich@gmail.com

Георгій ФЕДОРЕНКО², канд. хім. наук
ORCID ID: 0000-0001-6704-7215
e-mail: georgf@ukr.net

Олександр РІПКО¹, пров. інженер
e-mail: riora@i.ua

Єлизавета СИМОНЕНКО¹, студ.
e-mail: simonenkoelizabetha51@gmail.com

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

Вступ. Для створення адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, що мають високу чутливість і хороші динамічні характеристики у поєднанні з малою масою, габаритами й низьким енергоспоживанням, надзвичайно актуальним є розроблення нових оксидних нанорозмірних матеріалів на основі діоксиду олова.

Метою пропонованої роботи є підвищення чутливості напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова, якого можна досягти, наприклад, зменшенням розміру частинок напівпровідникового матеріалу, що зумовлює збільшення частки атомів матеріалу на його поверхні щодо загальної кількості атомів в об'ємі, яка може обумовлювати розмірний ефект при формуванні чутливості сенсорів, а також синтезувати золь-гель-методом нанорозмірний діоксид олова й дослідити його як матеріал газочутливого шару сенсорів.

Методи. Фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів вивчали методами ТЕМ, РФА, ІЧ-спектроскопії, ДТА-ДТГ, теплової десорбції аргону й електрофізичним методом.

Результати. Золь-гель-методом синтезовано нанорозмірний вихідний напівпровідниковий матеріал на основі діоксиду олова й охарактеризовано його методами ІЧ-спектроскопії, РФА, ДТА-ДТГ, ТЕМ. Сенсорні наноматеріали, одержані із синтезованого діоксиду олова, було приготовано з паст, що містили різні кількості SnO₂ та карбоксиметилцелюлози й були сформовані за температур 400 та 600 °С. Установлено, що склад пасти значною мірою впливає на характеристики сенсорів, отриманих на їх основі. Найвищу чутливість до водню мають сенсори, що створені на основі пасти із 70 % SnO₂. Характеристики сенсорів різного складу пояснюються необхідністю наявності значної кількості контактів між частинками сенсорного матеріалу, що забезпечують електричну провідність сенсора. Екстремальний характер температурної залежності чутливості сенсорів, створених із синтезованого матеріалу, підтверджує внесок розмірного ефекту у формування чутливості.

Висновки. На основі нанорозмірного матеріалу, отриманого в ході золь-гель-синтезу, створено високочутливі напівпровідникові сенсори водню. Дослідження газочутливих властивостей до водню сенсорів, вироблених із синтезованого наноматеріалу, показали перспективність його використання для створення високочутливих напівпровідникових газових сенсорів.

Ключові слова: нанорозмірні матеріали, золь-гель-синтез, діоксид олова, напівпровідникові сенсори, чутливість до водню.

Вступ

Актуальність дослідження. На сьогоднішній день розроблення нових оксидних нанорозмірних матеріалів є актуальним, зокрема при створенні адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, що мають високу чутливість і хороші динамічні характеристики в поєднанні з малою масою, габаритами й низьким енергоспоживанням. Для створення газочутливого шару сенсора можуть бути використані різноманітні оксидні напівпровідникові матеріали, наприклад TiO₂, ZnO, ZrO₂, WO₃ (Guidi et al., 2003; Yan et al., 2021; Chebanenko et al., 2023; Mirzaei et al., 2019; Kelp et al., 2016), проте, завдяки своїй хімічній стійкості, найбільш популярним залишається діоксид олова (Batzill, Diebold, 2005; Peng et al., 2011; Ponzoni, 2022; Cabot, et al., 2000; Oleksenko et al., 2013; Eranna et al., 2004; Oleksenko et al., 2014).

Підвищення чутливості напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова можна досягти як введенням каталітично активних добавок у матеріал газочутливого шару сенсора (Peng et al., 2011; Ponzoni, 2022; Cabot et al., 2000; Oleksenko et al., 2013; Eranna et al., 2004,

Oleksenko et al., 2014), так і зменшенням розміру частинок напівпровідникового матеріалу (Geckeler, Rosenberg, 2006; Yamazoe, Shimanoe, 2009). Уведення каталізаторів обумовлює збільшення чутливості сенсорів за рахунок збільшення швидкості каталітичної реакції газу, що аналізується, хемосорбованим на поверхні сенсора киснем повітря. А зменшення розміру частинок матеріалу зумовлює збільшення частки його атомів на поверхні щодо загальної кількості атомів в об'ємі. Це збільшення викликає домінування у формуванні загальних властивостей матеріалу ролі поверхні, яка безпосередньо впливає на величину чутливості сенсорів, тобто виявляється так званий "розмірний ефект" (Yamazoe, Shimanoe, 2009). Таким чином, завдяки зменшенню розміру наночастинок можна досягти кращих газочутливих властивостей сенсорів. Дійсно, збільшення чутливості сенсора зі зменшенням розміру частинок було підтверджено як експериментально, так і теоретично, для багатьох газочутливих наноматеріалів (Geckeler, Rosenberg, 2006; Rounder, 2006).

Мета пропонованої роботи – синтезувати золь-гель-методом нанорозмірний діоксид олова й дослідити його як матеріал газочутливого шару сенсорів.

© Олексенко Людмила, Максимович Неллі, Федоренко Георгій, Ріпко Олександр, Симоненко Єлизавета, 2023

Методи

Нанорозмірний діоксид олова отримували золь-гель-методом зі стадією виділення ксерогелю і його подальшим термічним обробленням. Для оптимізації умов термічного оброблення ксерогелю вивчали його термічне розкладання зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, яке проводили в атмосфері повітря (дериватограф DTG-60H, Shimadzu, Японія).

Морфологію синтезованого матеріалу вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії на приладі SELMI ПЕМ-125K (Україна) із прискорювальною напругою 100 кВ.

Фазовий склад матеріалів досліджували за допомогою дифрактометра LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання $\text{CuK}\alpha$).

Питому поверхню продуктів термічного оброблення ксерогелю визначали методом теплової десорбції аргону.

Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США).

Сенсори виготовляли на основі керамічних плат (кераміка ВК 94), з одного боку яких містяться платинові контакти, між якими влікали газочутливий шар, а з іншого – платиновий нагрівач. Розміри сенсорів становили $2 \times 2 \times 0,5\text{ мм}$. Конструкція сенсора представлена у (Fedorenko et al., 2011).

Газочутливий шар сенсорів виготовляли з пасти, отриманої при змішуванні SnO_2 із 3 %-м розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у воді. Співвідношення компонентів пасти становило 50 мас. % SnO_2 – 50 мас. % КМЦ (50 % SnO_2), 60 мас. % SnO_2 – 40 мас. % КМЦ (60 % SnO_2), 70 мас. % SnO_2 – 30 мас. % КМЦ (70 % SnO_2). Для виготовлення сенсорів плати з нанесеним шаром пасти сушили при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ для видалення надлишку води, а потім нагрівали в атмосфері повітря протягом 7 год до $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ у термопрограмованому режимі із ізотермічними зупинками, які відповідали випаровуванню зв'язаної води і розкладанню КМЦ.

Для визначення параметрів сенсорів використовували спеціальний стенд, електрична схема якого представлена в (Gurlo, 2011). Для дослідження чутливості сенсорів за моделлю була обрана воднево-повітряна суміш із концентрацією 40 ppm H_2 . Для стабілізації величини електричного опору сенсори тренували протягом 3 днів при потужності нагрівача 0,5 Вт із періодичним подаванням на них воднево-повітряної суміші (40 ppm H_2). За міру чутливості сенсорів до водню брали відношення величини електричного опору сенсора в середовищі чистого повітря (R_0) до величини його електричного опору у воднево-повітряній суміші з концентрацією водню 40 ppm (R_r).

Результати

Для отримання нанорозмірного діоксиду олова з оксалату олова поступово, при неперервному перемішуванні, вносили в 10 мл 35 %-го розчину перекису водню у воді. Через 2 год отриманий золь швидко нагрівали для розкладання надлишку перекису водню і випаровування води. У результаті одержували прозорий гель на водній основі, який сушили при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год до перетворення на напівпрозорий ксерогель.

Вивчення методом ДТА-ДТГ термічного розкладання одержаного ксерогелю показало, що втрата його маси відбувається ступінчасто. На першому етапі (до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) спостерігається втрата фізично сорбованої води (~ 10 мас. %), чому відповідає ендоефект на кривій ДТА при $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. При

подальшому підвищенні температури до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається втрата маси (~ 8 мас. %), що відповідає видаленню міцно зв'язаної води. Слід зазначити, що в цьому інтервалі температур може відбуватися також часткова кристалізація отриманого діоксиду олова, про що може свідчити наявність уширеного екзоефекту на кривій ДТА.

В ІЧ-спектрах вихідного ксерогелю і матеріалів, одержаних при нагріванні його до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ з ізотермічним обробленням при цій температурі протягом заданого часу (1 год 20 хв і 2 год 20 хв), спостерігаються кілька смуг поглинання: смуга поглинання при 1632 см^{-1} належить до деформаційних коливань адсорбованої води; широка смуга поглинання в ділянці $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає загальному внеску валентних коливань поверхневих гідроксильних груп і адсорбованої на поверхні води; дві інтенсивні смуги поглинання в ділянці $550\text{--}600$ і $650\text{--}680\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням зв'язку олова з киснем для термінального й місткового фрагментів, відповідно (Fedorenko et al., 2020). При цьому смуга поглинання при 660 см^{-1} є характеристичною для зв'язку $\text{O} - \text{Sn} - \text{O}$ (Orel et al., 1994). Слід зазначити, що збільшення тривалості термічного оброблення ксерогелю зумовлює незначне зміщення (5 см^{-1}) смуги поглинання при $650\text{--}680\text{ см}^{-1}$ в ділянці більших хвильових чисел. При цьому смуга поглинання при 590 см^{-1} для вихідного ксерогелю зміщується до 616 см^{-1} за меншої тривалості його ізотермічного термооброблення і до 631 см^{-1} – за більшої тривалості, що, імовірно, пов'язано із процесами формування кристалічної структури наноматеріалу (Zhang, Liu, 1999). Про додаткове формування структури SnO_2 , що супроводжується перегрупуванням атомів олова і кисню при нагріванні матеріалу, свідчить також зміна співвідношення інтенсивності смуги поглинання термінальних груп $\text{Sn} - \text{O}$ до інтенсивності смуги місткових фрагментів. У матеріалі, прогрітому при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год 20 хв, переважна більшість термінальних фрагментів переходить у місткові, як і в матеріалах, отриманих в (Orel, 1994).

Згідно з даними рентгенофазового аналізу вихідного ксерогелю і матеріалами, одержаними при його нагріванні до температур $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$, незалежно від часу їхнього ізотермічного оброблення (1 год 20 хв та 2 год 20 хв) дифрактограми зразків мають уширені рефлексії, що свідчить про їхню нанорозмірність. Установлено, що всі отримані матеріали мають структуру каситериту (ICDD PDF-2, Version 2,0602 (2006), card no. 00-041-1445).

Розрахунок розмірів частинок цих матеріалів за рівнянням Шеррера ($k = 0,9$) показав, що зі збільшенням температури прогрівання ксерогелю розміри частинок нанорозмірного SnO_2 збільшуються від 4,8 до 12,1 нм (табл. 1). Таке збільшення має спричинити зменшення поверхні матеріалу, що і спостерігається експериментально – величина питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) зменшується від 110 до $37\text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Слід зазначити, що, крім підвищення температури, зменшення питомої поверхні наноматеріалів зумовлює також збільшення тривалості нагрівання. Наприклад, збільшення часу ізотермічного оброблення ксерогелю при 450 і $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з 1 год 20 хв до 2 год 20 хв викликає незначне зменшення питомої поверхні зразків з 85 до $81\text{ м}^2/\text{г}$ для $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ та із 60 до $58\text{ м}^2/\text{г}$ – для $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як видно, збільшення тривалості нагрівання ксерогелю меншою мірою обумовлює зменшення питомої поверхні наноматеріалів, ніж підвищення температури (табл. 1).

Таблиця 1

Розміри частинок розраховані за формулою Шеррера, питома поверхня одержаних наноматеріалів – на основі SnO₂

Зразок	Умови формування наноматеріалу		Розмір частинок, нм	S _{пит} , м ² /г
	T, °C	Час ізотермічного оброблення		
SnO ₂	400	1 год 20 хв	4,8	
SnO ₂	400	2 год 20 хв	5,3	110
SnO ₂	450	1 год 20 хв	6,5	85
SnO ₂	500	1 год 20 хв	8,3	60
SnO ₂	550	1 год 20 хв	9,9	48
SnO ₂	600	1 год 20 хв	12,1	37

Дослідження методом TEM матеріалу, отриманого нагріванням ксерогелю при 400 °C протягом 2 год 20 хв, показало, що він містить індивідуальні наночастинки, розмір яких змінюється від 3 до 9 нм, а в середньому становить 5–6 нм (рис. 1, а). Наявність нанорозмірних кристалічних частинок для цього матеріалу підтверджує кільцева електроннограма, що зображена на вставці рис. 2, а. Питома поверхня отриманого нанорозмірного діоксиду олова (табл. 1) становить 110 м²/г.

До синтезованого нанорозмірного SnO₂ додавали різну кількість КМЦ і використовували отримані пасти для формування матеріалів газочутливого шару сенсо-

рів. Для цього пасти наносили на керамічні плати сенсорів і нагрівали їх відповідно до температурного режиму виготовлення сенсорів. Установлено, що склад пасти з різним вмістом діоксиду олова (50–70 % SnO₂) практично не змінює величину питомої поверхні наноматеріалів газочутливого шару сенсорів, яка становить 34–39 м²/г. Зменшення величини питомої поверхні таких сенсорних матеріалів пов'язане з укрупненням і агрегацією їхніх частинок, що підтверджується даними TEM (рис. 1, б). Однак склад пасти для одержання газочутливого шару сенсорів значною мірою впливає на характеристики сенсорів, отриманих на її основі.

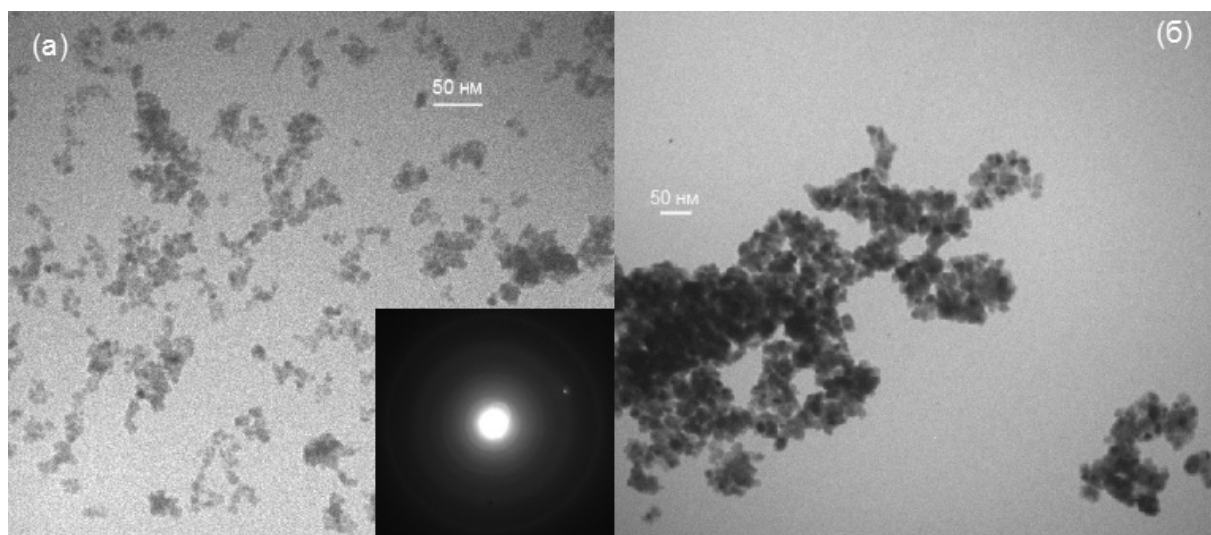


Рис. 1. ПЕМ мікрофотографії: (а) матеріалу, отриманого спіканням ксерогелю при 400 °C протягом 2 год 20 хв (на вставці – електроннограма); (б) матеріалу газочутливого шару, що містить 70 % SnO₂

Як видно з табл. 2, для сенсорів, отриманих на основі пасти з меншим вмістом SnO₂ (50 і 60 %), величини електричного опору на повітрі вищі, ніж для сенсорів, отриманих на основі пасти з більшим вмістом SnO₂ (70 %). Відомо (Oleksenko et al., 2014), що відносно більші величини електричного опору сенсорів можуть обумовлюватися великою кількістю хемосорбованого кисню на більш розвиненій пористій структурі тих матеріалів, що споча-

тку містили більшу кількість КМЦ, розкладання якої відбувається при високотемпературному формуванні сенсорів. Однак це не узгоджується з меншою чутливістю до водню, яка спостерігається експериментально (табл. 3). Для сенсора, створеного на основі пасти з більшим вмістом SnO₂, спостерігаються нижчі величини електричного опору на повітрі (табл. 2), але більш висока чутливість до водню (табл. 3).

Таблиця 2

Електричний опір на повітрі (R₀) сенсорів, що отримані з матеріалу на основі пасти з різним вмістом нанорозмірного SnO₂

Температура сенсора, °C	Електричний опір сенсора на повітрі (R ₀), кОм		
	Вміст діоксиду олова в пасті		
	50 % SnO ₂	60 % SnO ₂	70 % SnO ₂
225			16879
260		38284	11458
295	50554	16583	6021
325	26044	10072	3920
350	20366	9448	3697
380	16958	8063	5208
405	11822	5397	4130

Дискусія і висновки

Характеристики сенсорів, які спостерігаються, можна пояснити тим, що для виявлення сенсорних властивостей газочутливий шар напівпровідникового матеріалу має містити достатню кількість контактів між частинками сенсорного матеріалу, які забезпечують електричну провідність сенсора (Geckeler, Rosenberg, 2006), що, імовірно, досягається для тих сенсорів, які виготовлені з пасти, що містить більшу кількість SnO₂. Подальше збільшення вмісту SnO₂ (>70 %) не дозволило отримати пасту з реологією, яка необхідна для формування міцного газочутливого шару на керамічній платі сенсора.

Зіставлення характеристик сенсорів, які створені в цій роботі, на основі наноматеріалу, що синтезований золь-гель-методом із використанням як прекурсорів SnCl₄ та етиленгліколю (Бувайло та ін., 2010), і сенсорів водню, що відомі з літератури (Wang et al., 2008; Xiuru et al., 2011; Hongnan et al., 2010), показало, що останні мають значно меншу чутливість до H₂ в інтервалі температур 260–340 °C порівняно з дослідженими в цій роботі сенсорами, що узгоджується з уявленнями щодо впливу зменшення розміру частинок наноматеріалу на збільшення чутливості сенсорів (Oleksenko et al., 2014; Geckeler, Rosenberg, 2006).

Таблиця 3

Чутливість до 40 ppm H₂ у повітрі (R₀/R_r) сенсорів з різним вмістом нанорозмірного SnO₂ в матеріалі газочутливого шару

T, °C	R ₀ /R _r		
	Вміст у газочутливому шарі сенсора		
	50 % SnO ₂	60 % SnO ₂	70 % SnO ₂
225	5,4	5,9	6,3
260	7,4	7,7	8,7
295	7,6	7,8	10,1
325	7,2	7,5	9,7
350	6,6	6,6	8,6
380	5,0	5,1	6,8
405	2,8	2,9	3,8

Як видно з табл. 2, електричний опір сенсорів достатньо великий і величина його зменшується зі збільшенням температури сенсора, що є природним для n-напівпровідників (табл. 2). Однак чутливість усіх сенсорів, які отримані з пасти з різним вмістом SnO₂, має максимальні значення (табл. 3). Це, імовірно, пов'язано із впливом на чутливість швидкості реакції окиснення водню, що відбувається на поверхні сенсорів. Дійсно, зі збільшенням температури кількість кисню, що хемосорбований із повітря на поверхні сенсора, спочатку збільшується і досягає максимальних значень, а потім зменшується, що обумовлено впливом температури на процеси хемосорбції та десорбції кисню на газочутливій поверхні. Зміна кількості саме цього кисню визначає швидкість реакції окиснення водню, яка, своєю чергою, обумовлює при збільшенні температури сенсора перехід через максимум величини його чутливості до водню, що спостерігається і в інших роботах (Ponzoni, 2022; Oleksenko et al., 2012).

Природно, що такий перехід чутливості має бути для всіх сенсорів, що й встановлено експериментально (табл. 3). Разом із тим для сенсорів, що отримані з пасти, у якій вміст діоксиду олова становив 70 %, абсолютна величина чутливості за всіх досліджених температур є найбільшою (табл. 3). Це пояснюється впливом розмірного ефекту, який найбільш яскраво спостерігається саме для таких сенсорів, які мають найменші серед досліджених розміри частинок газочутливого наноматеріалу.

Отже, на основі нанорозмірного матеріалу, отриманого в ході золь-гель-синтезу, створено високочутливі напівпровідникові сенсори водню. Найвищу чутливість (до 40 ppm H₂) мають сенсори, що створені на основі пасти із 70 % SnO₂ за температури 295 °C. Дослідження властивостей газочутливих до водню сенсорів, отриманих на основі синтезованого наноматеріалу, показало перспективність його використання для створення високочутливих напівпровідникових сенсорів токсичних і вибухонебезпечних газів у повітрі.

Внесок авторів: Людмила Олексенко – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Неллі Максимович – валідація даних, написання – перегляд і редагування; Георгій Федоренко – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Олександр Ріпко – валідація даних; Єлизавета Симоненко – валідація даних.

Подяки, джерела фінансування. Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант для перспективного розвитку наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

Список використаних джерел

- Бувайло, А. І., Олексенко, Л. П., Максимович, Н. П. (2010). Сенсори водню на основі нанорозмірного діоксиду олова. *Наноструктурное материаловедение*, 2, 38–43.
- Batzill, M., Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, № 79(2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
- Cabot, A., Arbiol, J., Morante, J. R. et al. (2000). Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 87–100. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00565-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00565-7)
- Chebanenko, A., Filevska, L., Grinevich, V., Smyntyna, V. (2023). Electrical Characteristics of Nanosized ZnO Films, Obtained Using Polyvinyl Alcohol, in Different Atmospheres. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY, vol. 279, 9 pages)*. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_17
- Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., Gupta R. P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors. *A Comprehensive Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3–4), 111–188. <https://doi.org/10.1080/10408430490888977>
- Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., Vasilenko, I. (2020). Cerium-doped SnO₂ nanomaterials with enhanced gas sensitive properties for adsorption semiconductor sensors intended to detect low H₂ concentrations. *Journal of Materials Science*, 55, 16612–16624. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05199-w>
- Geckeler, K. E., Rosenberg, E. (2006). *Functional Nanomaterials*. American Scientific Publishers.
- Guidi, V., Carotta, M. C., Ferroni, M., Martinelli, G., Sacerdoti, M. (2003). Effect of Dopants on Grain Coalescence and Oxygen Mobility in Nanostructured Titania Anatase and Rutile. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 120–124. <https://doi.org/10.1021/jp013572u>
- Gurlo, A. (2011). Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ Case Studies. *Nanoscale*, 3(1), 154–165. <https://doi.org/10.1039/C0NR00560F>
- Hongnan, Z., Zhenyu, L., Li, L. (2010). Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd–SnO₂ composite nanofibers. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 147(1), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.056>

- Kelp, G., Tätte, T., Pikker, S., Mändar, H., Rozhin, A. G., Rauwel, P., Vanetsev, A. S., Gerst, A., Merisalu, M., Mäeorg, U., Natali, M., Persson, I., Kessler, V. G. (2016). Self-assembled SnO₂ micro- and nanosphere-based gas sensor thick films from an alkoxide-derived high purity aqueous colloid precursor. *Nanoscale*, № 8, 7056–7067. <https://doi.org/10.1039/C5NR07942J>
- Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., Kim, S. S. (2019). Gasochromic WO₃ Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview. *Applied Science*, 9(9), 1775. <https://doi.org/10.3390/app9091775>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Buvailo, A. I., Matushko, I. P., Dollahon, N. (2012). Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.079>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized semiconductor materials CoxOy/SnO₂ for sensors to carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49(5), 295–299. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Sokovykh, E. V., Matushko, I. P. (2014). Effect of Palladium Additives on the Functional Characteristics of Semiconductor Hydrogen Sensors Based on Nanosized SnO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 50(2), 115–120. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9355-9>
- Orel, B., Lavrencic-Stangar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P., Kosec, M. (1994). Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*, 167(3), 272–288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90250-X)
- Peng, S., Yingshuo, Yu, Jing, X., Yanfeng, S., Jian, M., Geyu, L. (2011). One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO₂ nanorods modified by Pd loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.043>
- Ponzoni, A. (2022). Metal Oxide Chemiresistors: A structural and functional comparison between nanowires and nanoparticles. *Sensors*, 22(9), 3351–3390. <https://doi.org/10.3390/s22093351>
- Rounder, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- Wang, B., Zhu, L. F., Yang, Y. H., Xu, N. S., Yang, G. W. (2008). Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, № 112(17), 6643–6647. <https://doi.org/10.1021/jp8003147>
- Xiuru, X., Jinghui, S., Hongnan, Z. et al. (2011). Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, 160, 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.072>
- Yamazoe, N., Shimanoe, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.023>
- Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., Hu, N. (2021). Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. *Nano Materials Science*, 3(3), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
- Zhang, G., Liu, M. (1999). Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of Materials Science*, 34, 3213–3219. <https://doi.org/10.1023/A:1004685907751>
- Fedorenko, G., Oleksenko, L., Maksymovych, N., Vasylenko, I. (2020). Cerium-doped SnO₂ nanomaterials with enhanced gas sensitive properties for adsorption semiconductor sensors intended to detect low H₂ concentrations. *Journal of Materials Science*, 55, 16612–16624. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05199-w>
- Geckeler, K. E., Rosenberg, E. (2006). *Functional Nanomaterials*. American Scientific Publishers.
- Guidi, V., Carotta, M. C., Ferroni, M., Martinelli, G., Sacerdoti, M. (2003). Effect of Dopants on Grain Coalescence and Oxygen Mobility in Nanostructured Titania Anatase and Rutile. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 120–124. <https://doi.org/10.1021/jp013572u>
- Gurlo, A. (2011). Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ Case Studies. *Nanoscale*, 3(1), 154–165. <https://doi.org/10.1039/C0NR00560F>
- Hongnan, Z., Zhenyu, L., Li, L. et al. (2010). Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd-SnO₂ composite nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(1), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.056>
- Kelp, G., Tätte, T., Pikker, S., Mändar, H., Rozhin, A. G., Rauwel, P., Vanetsev, A. S., Gerst, A., Merisalu, M., Mäeorg, U., Natali, M., Persson, I., Kessler, V. G. (2016). Self-assembled SnO₂ micro- and nanosphere-based gas sensor thick films from an alkoxide-derived high purity aqueous colloid precursor. *Nanoscale*, 8, 7056–7067. <https://doi.org/10.1039/C5NR07942J>
- Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, H. W., Kim, S. S. (2019). Gasochromic WO₃ Nanostructures for the Detection of Hydrogen Gas: An Overview. *Applied Science*, 9(9), 1775. <https://doi.org/10.3390/app9091775>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Buvailo, A. I., Matushko, I. P., Dollahon, N. (2012). Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.079>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Shuvar, L. V., Matushko, I. P. (2013). Nanosized semiconductor materials CoxOy/SnO₂ for sensors to carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 49(5), 295–299. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9330-x>
- Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P., Sokovykh, E. V., Matushko, I. P. (2014). Effect of Palladium Additives on the Functional Characteristics of Semiconductor Hydrogen Sensors Based on Nanosized SnO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 50(2), 115–120. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9355-9>
- Orel, B., Lavrencic-Stangar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P., Kosec, M. (1994). Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*, 167(3), 272–288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90250-X)
- Peng, S., Yingshuo, Y., Jing, X., Yanfeng, S., Jian, M., Geyu, L. (2011). One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO₂ nanorods modified by Pd loading. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.07.043>
- Ponzoni, A. (2022). Metal Oxide Chemiresistors: A structural and functional comparison between nanowires and nanoparticles. *Sensors*, 22(9), 3351–3390. <https://doi.org/10.3390/s22093351>
- Rounder, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
- Wang, B., Zhu, L. F., Yang, Y. H., Xu, N. S., Yang, G. W. (2008). Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 6643–6647. <https://doi.org/10.1021/jp8003147>
- Xiuru, X., Jinghui, S., Hongnan, Z. et al. (2011). Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*, 160, 858–863. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.072>
- Yamazoe, N., Shimanoe, K. (2009). New perspectives of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.023>
- Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., Hu, N. (2021). Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. *Nano Materials Science*, 3(3), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
- Zhang, G., Liu, M. (1999). Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of Materials Science*, 34, 3213–3219. <https://doi.org/10.1023/A:1004685907751>

References

- Batzill, M., Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
- Buvailo, A. I., Oleksenko, L. P., Maksymovych, N. P. (2010). Sensors to hydrogen on the base of nanosized tin dioxide. *Nanostructured material science*, 2, 38–43 [in Ukrainian].
- Cabot, A., Arbiol, J., Morante, J. R. et al. (2000). Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 87–100. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00565-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00565-7)
- Chebanenko, A., Filevska, L., Grinevich, V., Smyntyna, V. (2023). Electrical Characteristics of Nanosized ZnO Films, Obtained Using Polyvinyl Alcohol, in Different Atmospheres. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY*, vol. 279, 9 pages). https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_17
- Eranna, G., Joshi, B. C., Runthala, D. P., Gupta R. P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors. *A Comprehensive Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3–4), 111–188. <https://doi.org/10.1080/10408430490888977>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.05.23
Прорецензовано / Revised: 18.06.23
Схвалено до друку / Accepted: 22.06.23

Luidmila OLEKSENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID: 0000-0002-7970-6895
e-mail: olexludmil@ukr.net

Nelly MAKSYMIVYCH¹, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-3053-5586
e-mail: n.maximovich@gmail.com

George FEDORENKO², PhD (Chem.)
ORCID: 0000-0001-6704-7215
e-mail: georgf@ukr.net

Oleksandr RIPKO¹, Leading Engineer
e-mail: riora@i.ua

Elizavita SYMONENKO¹, Student
e-mail: simonenkoelizaveta51@gmail.com

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

NANOSIZED MATERIALS FOR CREATION OF HIGH SENSITIVE SEMICONDUCTOR GAS SENSORS

Background. *The development of new oxide nanosized materials based on tin dioxide is extremely relevant for creation of adsorption-semiconductor gas sensors that have high sensitivity and good dynamic characteristics in combination with small mass, dimensions and low energy consumption. An increase in the sensitivities of the semiconductor sensors based on tin dioxide can be achieved, in particular, by reducing the sizes of the particles of the semiconductor materials, which leads to an increase in the proportion of atoms of the material on its surface in relation to the total number of atoms in the volume, which can determine the size effect in the formation of the sensitivities of the sensors.*

Methods. *The physico-chemical properties of the synthesized materials were studied using TEM, XRF, IR spectroscopy, DTA-DTG, argon thermal desorption and electrophysical method.*

Results. *Nanosized initial semiconductor tin dioxide based sensor material has been synthesized by sol-gel technique and characterized by XRD, IR-spectroscopy, DTA-DTG and TEM-methods. Nanosized SnO₂-based sensor materials have been prepared from the pastes with different quantities of tin dioxide and carboxymethylcellulose and formatted at various temperatures 400 and 600 °C. It is found that the composition of the pastes significantly affects the characteristics of the sensors obtained on their base. The sensors created on the paste with 70 % SnO₂ have the higher sensitivities to hydrogen. The characteristics of the sensors of different compositions are explained by necessity of the presence of a sufficient number of contacts between the particles of the sensor material, which ensure the electrical conductivity of the sensor. Extreme nature of the temperature dependences of the sensitivities of the sensors based on the synthesized materials confirms the contribution of the size effect in the formation of the sensitivity.*

Conclusions. *High sensitive semiconductor sensors to hydrogen were created on the base of nanomaterial synthesized by a sol-gel method. Study of the gas-sensitive properties of hydrogen sensors created on the basis of the synthesized nanomaterial have shown the prospects of using it to create highly sensitive semiconductor gas sensors.*

Keywords: *nanosized materials, sol-gel synthesis, tin dioxide, semiconductor sensors, sensitivity to hydrogen.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.