

20. Zhongkai Hu , Lei Zu, Yanhua Jiang, Huiqin Lian, Yang Liu, Zhenzi Li, Fei Chen, Xiaodong Wang , Xiuguo Cui. High Specific Capacitance of Polyaniline/Mesoporous Manganese Dioxide Composite Using KI-H₂SO₄ Electrolyte, *Polymers*, 2015, Vol. 7 (10), pp. 1939-1953.
21. Yang Lu, Xianming Liu, Weixiao Wang, Jinbing Cheng, Hailong Yan, Chengchun Tang, Jang-Kyo Kim, Yongsong Luo. Hierarchical, porous CuS microspheres integrated with carbon nanotubes for high-performance supercapacitors, *Sci Rep.*, 2015, No. 5, pp. 1-11.

Статью рекомендовала к опубликованию к.х.н. М.А. Савенкова.

Моисеева Татьяна Анатольевна – Южный федеральный университет; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: 88634371635; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

Мысоедова Татьяна Николаевна – e-mail: tnmyasoedova@sfedu.ru; кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Moiseeva Tatyana Anatolyevna – Southern Federal University; e-mail: moiseeva.t.a.2012@inbox.ru; 2, Chehova street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department technospheric safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

Myasoedova Tatyana Nikolaevna – e-mail: tnmyasoedova@sfedu.ru; the department echnospheric safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 538.971

В.В. Петров, М.З. Надда, К.К. Арутюнов, В.А. Мангашов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА SiO₂SnO_x-УНТ

Сформированы пленки нанокompозитного материала состава на основе оксидов кремния (SiO₂), оксидов олова (SnO_x) и углеродных нанотрубок (УНТ). Пленки были получены золь-гель методом из спиртовых растворов на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), хлорида олова и УНТ с различным соотношением ТЭОС/УНТ и Sn/УНТ по массе. Углеродные нанотрубки при этом были модифицированы карбоксильными группами – СООН. Пленки формировались на окисленных пластинах кремния и на основе сформированных пленок были изготовлены тестовые структуры для исследования электрофизических и газочувствительных свойств. С помощью электрофизических исследований установлено, что полученные пленки состава SiO₂SnO_x-УНТ, обладают полупроводниковыми свойствами. Рассчитанная из температурных зависимостей проводимостей ширина запрещенной зоны зависела от соотношения Sn/УНТ в растворе. При определенном соотношении Sn/УНТ в растворе равном 163,8 из него формируются пленки газочувствительного материала состава SiO₂SnO_x-УНТ, обладающие наименьшими значениями ширины запрещенной зоны E_g=(0,6–0,63) эВ. Исследование газочувствительных свойств показало, что пленки чувствительны к диоксиду азота с концентрацией 10–250 ppт при температурах близких к комнатной. Максимальным значением газочувствительности при температуре 50 °С обладают образцы пленок состава SiO₂SnO_x-УНТ, сформированные из растворов ТЭОС с большими концентрациями УНТ и хлорида олова (IV) с массовым отношением Sn/УНТ, равным 163,8, имеющие наименьшее значение ширины запрещенной зоны. Увеличение количественного содержания соединений олова в исходном растворе ТЭОС до некоторого значения, из которого в дальнейшем формируются пленки газочувствительного материала, приводит к уменьшению у нее ширины запрещенной зоны, времени отклика и времени восстановления.

Газочувствительный материал; нанокompозитный материал; золь-гель метод; углеродные нанотрубки; оксид олова; газочувствительные свойства.

V.V. Petrov, M.Z. Nadda, K.K. Arutyunov, V.A. Mangashov

INVESTIGATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SiO_2SnO_x -CNT GASSENSITIVE MATERIAL

Films of nanocomposite material of structure on the basis of oxides of silicon (SiO_2), oxides of tin (SnO_x) and carbon nanotubes (CNT) are created. Films were received zol-gel by method from spirit solutions on the basis of a tetraetoksisilan (TEOS), chloride of tin and UNT with various ratio of TEOS/CNT and Sn/CNT on weight. Carbon nanotubes thus were modified by carboxyl groups – COOH. Films were formed on the oxidized plates of silicon and on the basis of the created films test structures for research of electrophysical and gas-sensitive properties were made. By means of electrophysical researches it is established that the received films of structure of SiO_2SnO_x -CNT, possess semiconductor properties. Width of the forbidden zone calculated from temperature dependences of provodimost depended on Sn/CNT ratio in solution. At a certain ratio of Sn/CNT in solution equal 163,8 films of gas-sensitive material of structure of SiO_2SnO_x -CNT possessing the smallest values of width of the forbidden zone $E_g = (0,6-0,63)$ эВ are formed of it. Research of gas-sensitive properties showed that films are sensitive to nitrogen dioxide with concentration of 10–250 ppm at temperatures of relatives to the room. The maximum value of gas-sensitivity at a temperature 50 °C samples of films of structure of SiO_2SnO_x -CNT created from TEOS solutions with big concentration of UNT and chloride of tin (IV) with the mass relation of Sn/CNT equal 163,8, having the smallest value of width of the forbidden zone possess. The increase in the quantitative content of compounds of tin in the TEOS initial solution to some value of which films of gas-sensitive material are formed further, leads to reduction of width at it the forbidden zone, time of a response and time of restoration.

Gas sensitive material; nanocomposite material; sol-gel method; carbon nanotubes; tin oxide; gas sensitive properties.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются материалом, совокупность электрофизических, физико-химических и механических свойств которого определяет перспективность их применения в электронике и электромеханических системах. Кроме этого, УНТ проявляют полупроводниковые свойства, являясь полупроводниками p-типа с шириной запрещенной зоны до 1.5 эВ, что позволяет рассматривать их, а также материалы на их основе в качестве чувствительных элементов хеморезистивных сенсоров газов [1–18]. При адсорбции молекул газа на поверхности нанотрубок изменяется их поверхностная проводимость. Экспериментально доказано, что с помощью УНТ можно определять концентрации порядка 1 млн^{-1} (1 ppm) и менее при комнатной температуре [2–5] и при более высоких температурах [6–11]. В работах [19, 20], золь-гель методом из растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) получены пленки композитного наноматериала состава SiO_2 -УНТ. Эксперименты показали хорошую чувствительность данного газочувствительного материала (ГЧМ) к присутствию таких газов, как диоксид азота и аммиак. Однако рабочие температуры сенсоров ($T=170-250$ °C) и времена реакции и восстановления (2–10 мин.) были достаточно большими. В то же время известно, что при модифицировании УНТ оксидами металлов возможно значительное улучшение свойств, отражающих чувствительность исследуемых материалов к газам (коэффициент газочувствительности, рабочая температура пленки ГЧМ, время реакции) [4, 5, 8–10].

Целью данной работы является формирование пленок нового состава SiO_2SnO_x -УНТ сформированных золь-гель методом из растворов ТЭОС и УНТ, модифицированных соединениями олова, и выявление причин улучшения их газочувствительных свойств пленок по сравнению со свойствами пленок состава SiO_2 -УНТ.

Методика исследования. В работе [19] показано, что нанокompозитные пленки диоксида олова с добавлением УНТ, модифицированных карбоксильными группами – COOH [12], полученные золь-гель методом из растворов ТЭОС, обладают полупро-

водниковыми свойствами и проявляют чувствительность к парам аммиака и диоксиду азота при температурах 170–250 °С. Эффективная ширина запрещенной зоны E_g газочувствительного материала состава $\text{Si}_2\text{O}_2\text{-УНТ}$ составляла 1,0 и 1,3 эВ [19].

Для улучшения газочувствительных свойств пленок наноматериалов $\text{SiO}_2\text{-УНТ}$ в исходный золь-гель раствор, методика формирования которого описана в [19], также добавляли соли олова. Соотношение по массе Sn/УНТ при этом для образцов 2–1 и 2–4 составляло 163,8, а у образцов 2–2 и 2–3 было равным 81,9 и 327,6, соответственно. Однако для образцов 2–1 и 2–3 содержание УНТ в растворе было в 2 раза меньше, чем у образцов 2–2 и 2–4. Получаемый раствор наносили на окисленные кремниевые подложки и отжигали при температуре 673 К. После отжига поверх сформированных нанокompозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ методом толстопленочной технологии наносились серебряные контакты на расстоянии 3–5 мм друг от друга и формировали тестовую структуру для исследования электрофизических свойств [8, 10], представляющий собой также чувствительный элемент сенсора газа. Известно, что технологические режимы формирования нанокompозитных материалов из золь-гель растворов в значительной мере влияют на морфологию и фазовый состав пленок [21, 22].

В качестве электрофизических свойств пленок определяли температурные зависимости электрического сопротивления. Измерения проводились с помощью тераомметра Е6-13, блока нагрева образцов до температуры 600 К с тонкопленочным платиновым термосопротивлением точностью $\pm 0,4$ °С, а также системы измерения параметров сенсоров RL-88АС фирмы RealLab. Относительная погрешность измерений не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение. Исследование электрофизических и газочувствительных свойств пленок. На рис. 1. представлены результаты температурные зависимости логарифма электрического сопротивления полученных тестовых структур на основе образцов пленок $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ с разным соотношением Sn/УНТ.

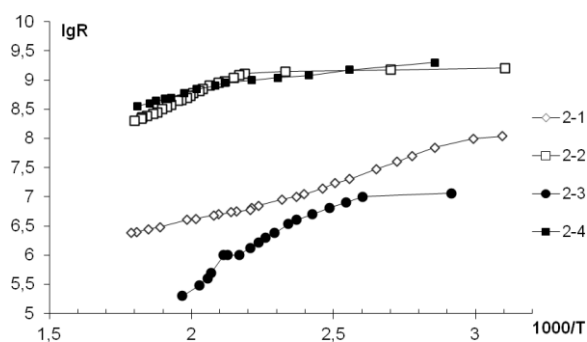


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма сопротивления пленок материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$

Из рис. 1 следует, что температурные зависимости сопротивления тестовых образцов на основе пленок материалов $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ имеют экспоненциальный вид, что указывает на полупроводниковый характер проводимости. Образцы пленок с массовым соотношением Sn/УНТ=163,8 имеют более высокую проводимость, чем образцы Sn/УНТ=81,9.

Значения энергии активации проводимости и ширины запрещенной зоны исследуемых материалов рассчитаны из температурных зависимостей проводимостей σ с помощью выражения

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – энергия активации проводимости, k – константа Больцмана.

Погрешность расчетов составляла 15 %. Энергия активации проводимости для пленок с массовым соотношением Sn/УНТ= 163,8 составляет 0,15 и 0,34 эВ, а эффективная ширина запрещенной зоны 0,6 и 0,63 эВ, для образцов, сформированных из растворов с разным массовым отношением ТЭОС/УНТ. Для пленок с массовым соотношением Sn/УНТ= 81,9 $E_a = 0,11$ эВ, а $E_g = 0,98$ эВ, а для пленок с массовым соотношением Sn/УНТ= 327,6 $E_a = 0,4$ эВ, а $E_g = 1,3$ эВ

Таким образом, при определенных соотношениях Sn/УНТ в растворе (Sn/УНТ= 163,8) из него формируются пленки газочувствительного материала состава SiO_2SnO_x – УНТ, обладающие наименьшими значениями эффективной ширины запрещенной зоны $E_g = (0,6-0,63)$ эВ.

Исследование отклика пленок ГЧМ к диоксиду азота и аммиаку определяли при температуре 20–250 °С. Измеряемым параметром являлось сопротивление тестового образца на основе исследуемого материала пленки, величина которого изменялась в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере [20]. После воздействия порции газа камера, где находится образец, продувалась воздухом. Это необходимо для того чтобы молекулы газа десорбировали с поверхности пленки и пленка вернулась к первоначальным характеристикам. На данном этапе также определяли время восстановления, то есть насколько быстро данный материал возвращается к своим первоначальным характеристикам при прекращении действия газов. Было отмечено, что пленки исследуемого материала состава SiO_2SnO_x –УНТ обладают селективной чувствительностью к диоксиду азота в отличие от пленок состава SiO_2 –УНТ, которые чувствительны и к аммиаку, и к диоксиду азота.

На рис. 2 представлена кинетика изменения нормированного сопротивления сенсоров на основе ГЧМ состава SiO_2SnO_x –УНТ при воздействии диоксида азота с концентрацией 73 ppm для образцов с соотношением Sn/УНТ при комнатной температуре.

Из рис. 2 видно, что при воздействии молекул диоксида азота, являющихся акцепторами электронов, сопротивление пленок уменьшалось. Такой характер зависимости указывает, что полученный газочувствительный материал состава SiO_2SnO_x –УНТ является полупроводником p-типа. Кроме того, у сформированного материала время отклика в 6–7 раз, а время восстановления в 2,5–3 раза меньше, чем у ГЧМ состава SiO_2 -УНТ.

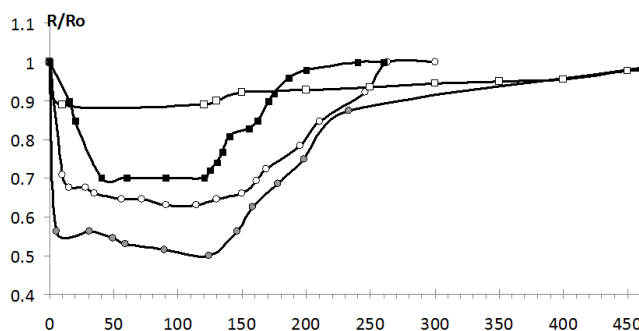


Рис. 2. Кинетика изменения нормированного сопротивления сенсоров на основе ГЧМ состава SiO_2SnO_x –УНТ при воздействии диоксида азота с концентрацией 73 ppm для образцов с различным соотношением Sn/УНТ

Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S , который рассчитывали как: $S_k = R_g/R_o$, при $R_o > R_g$, где R_o – значение сопротивления плёнки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа. Температурная и концентрационная зависимости коэффициента газочувствительности S_k при воздействии концентрации диоксида азота 73 ppm представлена на рис. 3.

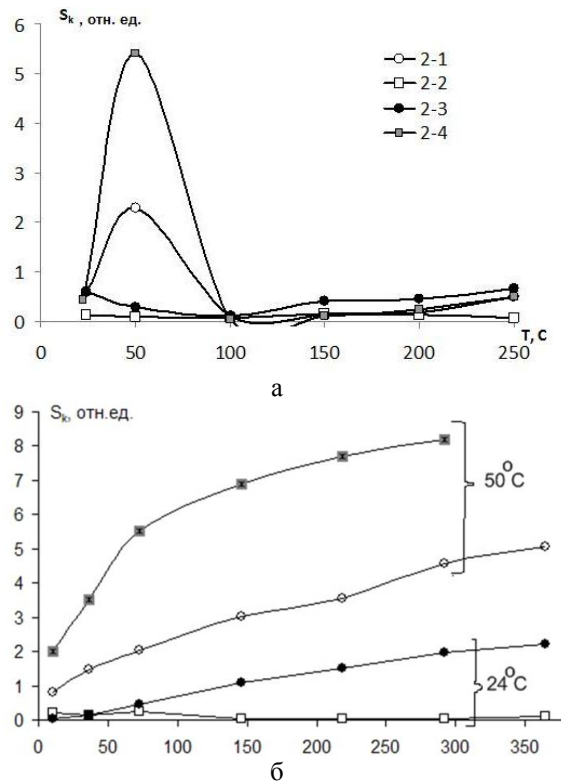


Рис. 3. Температурная (а) и концентрационная (б) зависимости коэффициента газочувствительности сенсоров на основе ГЧМ состава SiO_2SnO_x -УНТ к диоксиду азота

Из рис. 3 видно, что для образцом 2–4 ($Sn/УНТ= 163,8$) наилучшая чувствительность к диоксиду азота проявляется при температуре 50 °С. При этом коэффициент газочувствительности в более чем в 10 раз выше, чем для материалов состава SiO_2 -УНТ. Образцы ГЧМ 2–2 ($Sn/УНТ=81,9$) обладают незначительной газочувствительностью в диапазоне температур от комнатной до 250 °С.

Пленки материалов SiO_2SnO_x -УНТ также исследовалась на чувствительность к аммиаку при температурах от комнатной до 250 °С. При воздействии аммиака незначительная газочувствительность наблюдалась только у образца 2–4 при температуре 30 °С и не превышала 0,4. Исследование воздействия диоксида азота показало интересные закономерности.

На рис. 4,а представлены значения газочувствительности пленок материалов SiO_2SnO_x -УНТ от отношения $Sn/УНТ$ в растворе, из которого пленки были сформированы, при воздействии диоксида азота с концентрацией 73ppm при температуре 50 °С.

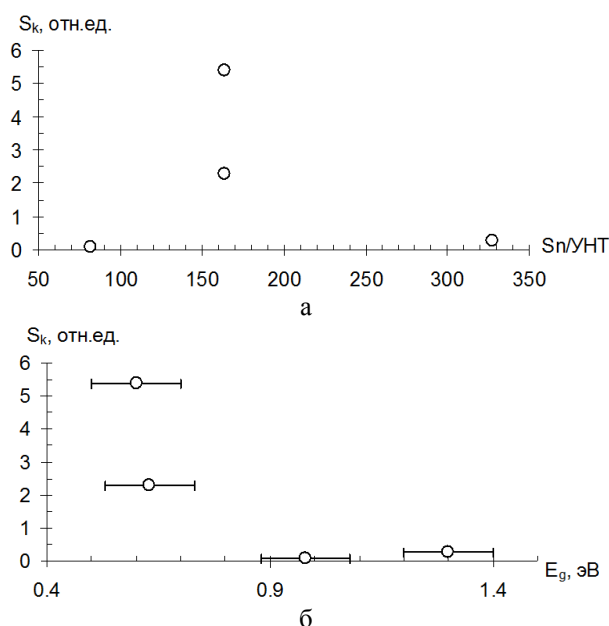


Рис. 4. Зависимость газочувствительности пленок материалов $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ от отношения Sn/УНТ в растворе (а) и ширины запрещенной зоны E_g (б)

Из рис. 4 видно, что наибольшие значения S_k наблюдаются у образцов пленок, сформированных из растворов с отношением Sn/УНТ , равным 163,8. В то же время, можно видеть, что эти образцы имеют эффективную ширину запрещенной зоны E_g равную 0,6 эВ, что в 1,8–2,1 раза меньше чем, для пленок состава $\text{SiO}_2\text{-УНТ}$. Однако из двух образцов, имеющих близкие значения E_g , наилучшей газочувствительностью обладает образец пленки 2–4, полученный из растворов ТЭОС с большими концентрациями УНТ и хлорида олова (IV).

Из рис. 3 также видно, что наилучшие времена отклика и восстановления наблюдаются у образца 2–4, которые составляют 20 и 100с, соответственно.

Заключение. Таким образом, вновь сформированные пленки нанокompозитных материалов состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ обладают улучшенными газочувствительными характеристиками по сравнению с пленками состава $\text{SiO}_2\text{-УНТ}$. Прежде всего, пленки состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ характеризуются селективной чувствительностью к диоксиду азота. Коэффициент газочувствительности сформированных пленок выше более чем в 10 раз, чем у пленок ГЧМ состава $\text{SiO}_2\text{-УНТ}$, а времена отклика и восстановления в 6–7 раз и в 2,5–3 раза меньше, соответственно. Причиной такого поведения является снижение эффективной ширины запрещенной зоны для пленок нанокompозитных материалов состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$ в 1,8–2,1 раза по сравнению с E_g пленок состава $\text{SiO}_2\text{-УНТ}$.

Максимальным значением газочувствительности при температуре 50 °С (5,5 отн.ед.) обладают образцы пленок, сформированные из растворов ТЭОС с большими концентрациями УНТ и хлорида олова (IV) с массовым отношением Sn/УНТ , равным 163,8, имеющие наименьшее значение ширины запрещенной зоны равное 0,6 эВ.

Кроме того, сенсоры газов, изготовленные на основе исследованных газочувствительных материалов состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{-УНТ}$, будут обладать низким энергопотреблением по сравнению с применяемыми и могут применяться в системах обеспечения пожарной безопасности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
2. Sayago I., Terrado E., Horrillio M.C. Single-walled carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection // Proceeding Eurosensors XIX, Barcelona 2005. – P. 25-38.
3. Ionescu R., Espinosa E.H. MWCNT with gold and silver nanoclusters for room temperature gas sensing // Proceeding Eurosensors XIX, Barcelona 2005. – P. 20-23.
4. Espinosa E.H., Ionescu R., Chambon B. and oth. Low temperature gas detection with hybrid metal oxides/MWCNTs// Proceeding EurosensorsXX. – Göteborg, Sweden. 17-20 September 2006. – M3A-P10.
5. Ionescu R., Espinosa E.H., Leghrib R., and oth. Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides // Sensors and Actuators B. – 2008. – Vol. 131. – P. 174-182.
6. Woo-Sung C., Seung Moona. Patterned multiwall carbon nanotube films as materials of NO₂ gas sensors // Sensors and Actuators. – 2005. – P. 10-23.
7. Sayago I., Alexandre M., Horrillo M.C. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection// Proceeding Eurosensors XIX, Барселона 2005. – P. 34-44.
8. Jianwei Gong, Jianren Sun, Quanfang Chen. Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor // Sensors and Actuators B. – 2008. – Vol. 130. – P. 829-835.
9. Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Pham Thanh Huy and oth. Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application // Physica E. – 2008. – Vol. 41. – P. 258-263.
10. Yan-Li Liu, Hai-Feng Yang, Yu Yang, Zhi-Min Liu, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 497. – P. 355-360.
11. Ionescu R., Espinosa E.H., Sotter E. and oth. Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers // Sensors and Actuators. – 2005. – Vol. 113. – P. 36-46.
12. Li Niu, Yanling Luo, Zhanqing Li. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol) // Sensors and Actuators B. – 2007. – Vol. 126. – P. 361-367.
13. Nguyen Van Hieu, Nguyen Quoc Dunga, Phuong Dinh Tamb and oth. Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH₃ sensor operated at room temperature // Sensors and Actuators B. – 2009. – Vol. 140. – P. 500-507.
14. Kharat H.J., Kakde K.P., Savale P.A., Kan doth., Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor // Polym. Adv. Technol. – 2007. – Vol. 18. – P. 397-402.
15. Bekyarova E., Davis M., Burch T., and oth. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors // J. Phys. Chem. B. – 2004. – No. 108. –P. 19717-19720.
16. Hernandez S.C., Chaudhuri D., Chen W., Myung N.V., Mulchandani A. Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor // Electroanalysis. – 2007. – Vol. 19. – P. 2125-2130.
17. Kong J., Franklin N.R., Zhou C. and oth. Nanotube molecular wires as chemical sensors // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 622-625.
18. Петров В.В., Королев А.Н. Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2008. – 154 с.
19. Надда М.З., Петров В.В., Шихабудинов А.М. Исследование свойств нанокompозитного материала для высокочувствительных сенсоров диоксида азота // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 4. – Ч. 2.
20. Петров В.В., Plugotarenko Н.К., Королев А.Н., Назарова Т.Н. Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.
21. Яловега Г.Э., Шматко В.А., Назарова Т.Н., Петров В.В., Заблуда О.В. Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO₂CuO_x, методами рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэлектронной спектроскопии // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2010. – № 4. – С. 31-35.
22. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Korolev A.N. Preparation of Sols from Water-Alcohol Solutions of Tetraethyl Orthosilicate and SnCl₄ and the Effect of Sol Composition on the Surface Morphology of Sol-Gel Films // Inorganic Materials. – 2007. – Vol. 43, No. 9. – P. 1010-1014.

REFERENCES

1. Nanotekhnologii v elektronike [Nanotechnologies in electronics], Ed. by Yu.A. Chaplygina. Moscow: Tekhnosfera, 2005, 448 p.
2. Sayago I., Terrado E., Horrillio M.C. Single-walled carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection, *Proceeding Eurosensors XIX, Barcelona 2005*, pp. 25-38.
3. Ionescu R., Espinosa E.H. MWCNT with gold and silver nanoclusters for room temperature gas sensing, *Proceeding Eurosensors XIX, Barcelona 2005*, pp. 20-23.
4. Espinosa E.H., Ionescu R., Chambon B. and oth. Low temperature gas detection with hybrid metal oxides/MWCNTs, *Proceeding Eurosensors XX. Göteborg, Sweden. 17-20 September 2006*. M3A-P10.
5. Ionescu R., Espinosa E.H., Leghrib R., and oth. Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides, *Sensors and Actuators B*, 2008, Vol. 131, pp. 174-182.
6. Woo-Sung C., Seung Moona. Patterned multiwall carbon nanotube films as materials of NO₂ gas sensors, *Sensors and Actuators*, 2005, pp. 10-23.
7. Sayago I., Alexandre M., Horrillo M.C. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection, *Proceeding Eurosensors XIX, Barcelona 2005*, pp. 34-44.
8. Jianwei Gong, Jianren Sun, Quanfang Chen. Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, 2008, Vol. 130, pp. 829-835.
9. Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Pham Thanh Huy and oth. Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application, *Physica E*, 2008, Vol. 41, pp. 258-263.
10. Yan-Li Liu, Hai-Feng Yang, Yu Yang, Zhi-Min Liu, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes, *Thin Solid Films*, 2006, Vol. 497, pp. 355-360.
11. Ionescu R., Espinosa E.H., Sotter E. and oth. Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers, *Sensors and Actuators*, 2005, Vol. 113, pp. 36-46.
12. Li Niu, Yanling Luo, Zhanqing Li. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol), *Sensors and Actuators B*, 2007, Vol. 126, pp. 361-367.
13. Nguyen Van Hieu, Nguyen Quoc Dunga, Phuong Dinh Tamb and oth. Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH₃ sensor operated at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 2009, Vol. 140, pp. 500-507.
14. Kharat H.J., Kakde K.P., Savale P.A., Kan doth., Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor, *Polym. Adv. Technol.*, 2007, Vol. 18, pp. 397-402.
15. Bekyarova E., Davis M., Burch T., and oth. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors, *J. Phys. Chem. B*, 2004, No. 108, pp. 19717-19720.
16. Hernandez S.C., Chaudhuri D., Chen W., Myung N.V., Mulchandani A. Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor, *Electroanalysis*, 2007, Vol. 19, pp. 2125-2130.
17. Kong J., Franklin N.R., Zhou C. and oth. Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, 2000, Vol. 287, pp. 622-625.
18. Petrov V.V., Korolev A.N. Nanorazmernye oksidnye materialy dlya sensorov gazov [Nanodimensional oxidic materials for sensors of gases]. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2008, 154 p.
19. Nadda M.Z., Petrov V.V., Shikhabudinov A.M. Issledovanie svoystv nanokompozitnogo materiala dlya vysokochuvstvitel'nykh sensorov dioksida azota [Research of properties of nanocomposite material for highly sensitive sensors of dioxide of nitrogen], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering journal of Don], 2012, No. 4, Part 2.
20. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Nazarova T.N. Tekhnologiya formirovaniya nanokompozitnykh materialov zol'-gel' metodom [Technology of formation of nanocomposite materials zol-gel by method]. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2011, 156 p.
21. Yalovega G.E., Shmatko V.A., Nazarova T.N., Petrov V.V., Zabluda O.V. Issledovanie fazovogo sostava nanokompozitnykh materialov SiO₂CuOx, metodami rentgenovskoy spektroskopii pogloshcheniya i fotoelektronnoy spektroskopii [Research of phase composition of the nanocomposite materials SiO₂CuOx by methods of x-ray spectroscopy of absorption and photoelectronic spectroscopy], *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoy tekhniki* [Izvestiya vuzov. Materials of Electronics Engineering], 2010, No. 4, pp. 31-35.

22. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Korolev A.N. Preparation of Sols from Water–Alcohol Solutions of Tetraethyl Orthosilicate and SnCl₄ and the Effect of Sol Composition on the Surface Morphology of Sol–Gel Films, *Inorganic Materials*, 2007, Vol. 43, No. 9, pp. 1010-1014.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.Х. Аджиев.

Петров Виктор Владимирович – Южный федеральный университет; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: 88634371635; кафедра техно-сферной безопасности, экологии и химии; д.т.н.; профессор.

Арутюнов Кирилл Карэнович – кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

Мангашов Виталий Анатольевич – кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

Надда Мария Замировна – Societe africaine distribution et d'industrie; e-mail: mari-batalova@rambler.ru; Браззавиль, Конго; инженер.

Petrov Viktor Vladimirovich – Southern Federal University; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 2, Chehova street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of a technosphere safety, ecology and chemistry; dr. of eng. sc.; professor.

Arutyunov Kirill Karenovich – the department of technospheric safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

Mangashov Vitaliy Anatol'evich – the department of technospheric safety, ecology and chemistry; undergraduate student.

Nadda Maria Zamirovna – Societe africaine distribution et d'industrie; e-mail: mari-batalova@rambler.ru; Brazzaville, Congo; engineer.

УДК 53.3997

Н.М. Невзорова, И.Н. Леонтьев, Г.Э. Яловега

**«IN SITU» ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА
НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РТ В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ***

Нанокмпозитные материалы на основе платины являются хорошими катализаторами для протонно-обменных топливных ячеек. Каталитическая активность таких наноматериалов зависит в первую очередь от размера наночастиц платины, поэтому важно получить нанокатализаторы с малым размером частиц. Целью работы является определение кинетики нуклеации и роста, структурных параметров наноразмерных катализаторов на основе платины при нагревании в атмосфере гелия. Задачей является определить температурную зависимость разложения прекурсора в атмосфере гелия, подтвердить образование наночастиц платины в процессе нагревания. В качестве прекурсора Pt использовался ацетилацетонат платины Pt(acac)₂. Для решения поставленных задач использовался метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS (XANES и EXAFS) высокого разрешения с использованием синхротронного излучения (ESRF, Франция, Гренобль). Наночастицы были получены путем восстановления Pt из прекурсора Pt(acac)₂ в атмосфере гелия при нагревании от 25 °С до 260 °С. В процессе нагревания непрерывно регистрировались спектры XANES (каждые 6 минут), в контрольных точках – EXAFS. Все полученные спектры рентгеновского поглощения были обработаны в специализированной программе

* Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (тема № 11.2432.2014/К).