САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

БЕГМАТОВ РИЗАМАТ ХУШВАҚТОВИЧ

ЯРИМЎТКАЗГИЧЛИ СЕНСОРЛАР УЧУН ГАЗСЕЗГИР ОРГАНО-НООРГАНИК МАТЕРИАЛЛАРНИНГ ТЕМПЛАТ СИНТЕЗИ

02.00.02–Аналитик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Самарқанд–2020

УДК 543.27:662.654.3.88

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Бегматов Ризамат Хушвақтович
Яримўтказгичли сенсорлар учун газсезгир органо-ноорганик материалларнинг темплат синтези……..... 3

Бегматов Ризамат Хушвактович
Темплатный синтез газочувствительных органо-неорганических материалов для полупроводниковых сенсоров..... 21

Begmatov Rizamat
Template synthesis of gas-sensitive organic-inorganic materials for semiconductor sensors..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works…….....……. 42

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

БЕГМАТОВ РИЗАМАТ ХУШВАҚТОВИЧ

ЯРИМЎТКАЗГИЧЛИ СЕНСОРЛАР УЧУН ГАЗСЕЗГИР ОРГАНО-НООРГАНИК МАТЕРИАЛЛАРНИНГ ТЕМПЛАТ СИНТЕЗИ

02.00.02–Аналитик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Самарқанд–2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги олий аттестация комиссиясида B2019.2.PhD/K179 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.samdu.uz) манзилига ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	**Абдурахманов Эргашбой** кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	**Султонов Марат Мирзаевич** кимё фанлари доктори, доцент
	Рахматов Худоёр Бобониёзович кимё фанлари номзоди
Етакчи ташкилот:	**Ўзбекистон Миллий университети**

Диссертация ҳимояси Самарқанд давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.K.02.05 рақамли Илмий кенгашнинг «___»_____2020 йил соат____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15 уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305-хона Тел.: (+99866)239-11-40, факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация билан Самарканд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш.,Университет хиёбони, 15-уй. Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51.

Диссертация автореферати 2020 йил «___» _____да тарқатилди.

(2020 йил «___»_____даги __ рақамли реестр баённомаси).

А.М.Насимов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Ш.М.Сайитқулов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., доцент

С.Д.Аранбаев
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси ўринбосари, к.ф.д., доцент

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда саноатнинг жадал ривожланиши билан ғовак кремнезём материалларни темплатлар-структура бошқарувчи агентлар (СА) иштирокидаги золь-гель синтезига йўналтирилган ишларнинг сони ортиб бормоқда. Ғовак кремнезём материаллар саноатнинг жуда кўплаб соҳаларида кенг қўлланилади. Бундай материалларнинг қўлланиш соҳалари ва эффективлиги уларнинг тузилиш тавсифлари: солиштирма юзаси, ғовак ҳажми ва унинг юзада тарқалиши билан белгиланади. Шу сабабли газсезгир плёнкалар, сорбентлар, катализаторлар ва дори-дармонларни етказиб берувчилар учун ғовак материаллар ишлаб чиқариш самарадорлигини янада оширувчи замонавий инновацион технологиялардан фойдаланиш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳон миқёсида водород сульфиди атроф-муҳитни ифлослантирувчи асосий воситалардан бири бўлиб, уни аниқлаш ҳамда назорат қилишда кимёвий сенсорлардан фойдаланилади. Шу сабабли водород сульфиднинг сезгир ва селектив яримўтказгичли сенсорларини ишлаб чиқиш ва бу сенсорлар учун газсезгир материал (ГСМ) ларнинг мақбул таркибини танлаш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада темплатлардан фойдаланган ҳолда ғовак ГСМ лар яратиш, темплатлар иштирокида селектив газсезгир материаллар ҳосил қилиш жараёнларини илмий жиҳатдан асослаш, золь-гель технология асосида ГСМ лар олиш жараёни қонуниятларини аниқлаш ва оптимал шароитларини топиш, юқори эффектив сенсорлар ишлаб чиқиш, уларнинг метрологик, аналитик ва эксплуатацион тавсифларини аниқлаш зарур.

Республикада бир қатор саноат корхоналарида замонавий технологиялардан фойдаланишга катта эътибор қаратилмоқда, турли тармоқлар учун қатор янги маҳсулотлар ишлаб чиқариш жараёнлари модернизация қилинмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида[1] «саноатни янада модернизация қилиш ва диверсификациялаш, унинг юқори технологияли ишлаб чиқариш тармоқларини, биринчи навбатда маҳаллий хом ашёни чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматга эга тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштиришга йўналтирилган ҳолда уни янги сифат даражасига кўтаришга» қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада технологик чиқинди газларнинг заҳарли таркибий қисмларини (жумладан, водород сульфидни) назорат қилиш учун замонавий, мустаҳкам, экспресс, селектив яримўтказгичли сенсорларни яратиш ҳамда жорий этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-

[1]Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси” тўғрисидаги Фармони.

тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш» тўғрисидаги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқотлар республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Нанокомпозит материалларни золь-гель технологияси бўйича темплат синтезига ва улар асосида сенсорларни ишлаб чиқишга ҳам ҳорижий, ҳам маҳаллий олимларнинг кўплаб тадқиқотлари йўналтирилган. Хусусан, ҳорижий тадқиқотчилар Araki H., Aslam M., Bhobe R., Alem N., Karakoti A.S., Bera D., Barth S., Jung W.G., Jung S.H. ,Kung P., Razeghi M., Seal S., Xu H., Liang S, Cao J., Sun J.Z., Hong J., Li H.Y., Chen H.Z., Wang M. ва бошқалар ғовак материалларни темплат синтез қилиш ва газлар аралашмасининг таркибини назорат қилиш усулларини ишлаб чиқиш билан шуғулланганлар.

Ўзбекистон олимлари, жумладан Б.Дж.Кабулов, Х.И.Акбаров, Х.Т.Шарипов, Т.К.Ҳамрақулов, Н.С.Зокиров, А.М.Геворгян, А.М.Насимов, З.А.Сманова ва бошқалар нанокомпозитли материалларнинг золь-гель синтези муаммосини ҳал қилишда, атроф-муҳит объектларини мониторинг қилиш усуллари ва сенсорларини ишлаб чиқишда ўз тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшишган.

Адабиётларнинг аналитик шарҳи газлар таркибидан экотоксикантларни, шу жумладан H_2S ни яримўтказгичли сенсорлар ёрдамида аниқлашнинг селективлигини таъминлашга бағишланган ишлар сони чекланганлигини кўрсатди. H_2S ни аниқлаш бўйича маълум ишлар асосан уни портловчан концентрацияларини мониторинг қилиш билан чекланади. Юқоридагиларни ҳисобга олган ҳолда экологик хавфсизликни таъминлашнинг долзарб муаммоларидан бири янги ГСМ ларни ишлаб чиқиш ва газлар аралашмасида H_2S ни аниқлаш учун мукаммал ва замонавий яримўтказгичли усуллари ва сенсорларини яратишдан иборат.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқотлари Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот режасининг ИДТ-12-07 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир органо-ноорганик наноматериаллар синтезининг физик-кимёвий асослари ва технологиясини яратиш» мавзусидаги амалий (2012-2014 й.) ва ОТ-Ф7-84 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир материаллар синтези назарий асосларини тадқиқ этиш» мавзусидаги фундаментал (2016-2020 й.) лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади яримўтказгичли сенсорлар учун органо-ноорганик газсезгир материалларни темплат синтез қилиш ва олинган наноматериаллар асосида водород сульфидни аниқлайдиган яримўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

WO_3, CuO ва ПЭГ асосида ГСМ ларнинг золь-гель синтези жараёнида тетраэтоксисилан (ТЭОС) нинг гидролитик поликонденсацияси шароитларини аниқлаш;

ТЭОС, WO_3, CuO асосида яримўтказгичли ГСМ лар ишлаб чиқариш учун бошланғич моддалар таркиби ва нисбатларини танлаш;

ПЭГ нинг эритмадаги концентрацияси ва унинг молекуляр массасининг ГСМ ларни золь-гель синтези қонуниятларига таъсирини баҳолаш;

SiO_2/WO_3 ва SiO_2/WO_3+CuO таркибли ГСМ ларини темплат (ПЭГ) иштирокидаги ва темплатсиз золь-гель синтези жараёнининг ҳарорати ва вақт режимларини аниқлаш;

плёнкага адсорбцияланиш жараёни қонуниятларини текшириш ҳамда унинг юзасини тузилиши ва таркибини РФА, СЭМ ва дефференцил термик анализ усулларида аниқлаб бериш;

олинган ГСМ ларни H_2S нинг яримўтказгичли сенсор (ЯЎС-H_2S) ларида амалда қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида (W, Cu) металл оксидлари, ТЭОС, ПЭГ, нефть ва газни қайта ишлаш заводларидан чиқадиган газлар ва стандарт газ аралашмалари танланган.

Тадқиқотнинг предмети газсезгир материалларнинг ТЭОС асосидаги темплатли ва темплатсиз золь-гель синтези, шунингдек водород сульфиднинг селектив яримўтказгичли сенсорини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Ишда кондуктометрия, вискозиметрия, хроматография, потенциометрик титрлаш, фотоколориметрия, РФА, СЭМ ва дифференциал термик анализ сингари комплекс физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор, золь-гель технология усулида газ аралашмалари таркибидан H_2S нинг микроконцентрациясини аниқлашга мўлжалланган W ва Cu оксидлари асосидаги газсезгир материалларни темплат синтези ёрдамида олиш мумкинлиги асосланган;

ПЭГ иштирокида золь-гель синтези усулида олинган SiO_2-WO_3 асосидаги газсезгир материал, H_2S назоратида яримўтказгичли сенсорларнинг оптимал ҳароратини пасайишига, сезгирлик ва ишлаш тезлиги ошишига олиб келиши исботланган;

SiO_2/WO_3+CuO асосидаги ГСМ дан фойдаланиб, яримўтказгичли сенсорнинг H_2, CO ва CH_4 иштирокида H_2S ни аниқлашга нисбатан юқори селективликка эга эканлиги исботланган;

ЯЎС-H_2S нинг метрологик, эксплуатацион ва бошқа кўрсаткичларига турли хил омилларнинг таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

темплат иштирокидаги золь-гель синтези усули водород сульфидни паст концентрациясини ўлчаш учун мўлжалланган яримўтказгичли сенсорларнинг сезгир элементларини ишлаб чиқариш учун истиқболли эканлиги асосланган;

сенсорларнинг H_2S нинг ҳаводаги микроконцентрацияларини экологик назорат қилишда юқори селективлик ва сезгирликка эга эканлиги исботланган;

газ аралашмаларидан водород сульфидни аниқлашнинг юқори сезгирлигини таъминлайдиган яримўтказгичли сенсор конструкциясининг минимал ўлчамлари унинг механик таъсирларга чидамлилигини ошириши аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Натижаларнинг ишончлилиги бир-бирини тўлдирувчи кондуктометрия, потенциометрия, газ хроматографияси, фотоколориметрия, РФА, СЭМ ва дифференциал термик анализ усуллари сингари замонавий усулларга асосланиб олинганлиги билан тасдиқланган. Хулосалар математик статистика усуллари билан қайта ишланган тажрибалар натижалари асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти газсезгир материаллар золь-гель синтези қонуниятларининг аниқланганлиги, W оксиди ва ПЭГ асосида селектив газсезгир нанокомпозит материаллар олиш жараёнининг оптимал шароитини танланганлиги ва улар асосида селектив яримўтказгичли H_2S сенсорларнинг яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибидан водород сульфидни аниқлаш жараёнининг тезкорлиги ва сезувчанлигини ошириш ҳамда энг юқори сезгирликни таъминловчи ҳарорат чегарасини пасайтиришдан иборат. Сигнализаторлар ва автоматик анализаторлар таркибида яратилган сенсорлар бир қатор саноат корхоналарининг атмосфера ҳавосини назорат қилиш ва портлаш хавфини камайтириш ҳисобига муҳим ижтимоий, экологик ва иқтисодий муаммоларни ҳал этилишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Атмосфера ҳавосининг таркибидан водород сульфидни мониторинг қилиш учун яримўтказгичли сенсорларни ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

водород сульфидни аниқловчи яримўтказгичли сенсор ва улар асосида ишлаб чиқарилган газ анализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2019 йил 29 апрелдаги 608/GK-19-04-сон маълумотномаси). Натижада юқори селектив ва сезгир сенсордан фойдаланиш ва намунани олиш ҳамда тайёрлаш босқичларининг йўқлиги ҳисобига водород сульфидни аниқлашнинг юқори аниқлиги ҳамда тезкорлигини таъминлаш имконини берган;

водород сульфидининг сигнализатори таркибида яратилган яримўтказгичли сенсор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2019 йил 22 майдаги 685/GK-19-05-сон маълумотномаси). Натижада сенсорнинг водород сульфиди сигнализатори таркибида қўлланилиши ёпиқ экологик тизимлар (ишлаб чиқариш ва административ бинолар) атмосфера ҳавоси таркибидан водород сульфиднинг миқдорини назорати ҳисобига техника хавфсизлигини таъминлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 11 та, жумладан 2 та халқаро ва 9 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларида 5 та мақола, шу жумладан 3 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалари, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр қилинган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Ғовак материалларнинг темплат (структура бошқарувчи агент) иштирокидаги золь-гель синтези»** деб номланган биринчи бобида ғовак материалларни темплат синтези тизимига киритилган ва назарий аспектлари таҳлил қилинган. ПЭГ нинг структурани бошқарувчи агент темплат сифатидаги хоссалари кўриб чиқилган. Атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибидан H_2S ни аниқлаш усуллари ва асбоблари ҳамда ғовак материаллар асосидаги кимёвий сенсорлар таҳлил қилинган. Адабиётларда келтирилган ишларнинг таҳлили ушбу ишнинг мақсади, вазифаси ва тадқиқот объектини танлашга имкон яратди.

Диссертациянинг **«Водород сульфиднинг яримўтказгичли сенсорларини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказиш технологияси»** деб номланган иккинчи бобида ЯЎС нинг ишлаш принципи ва механизми қараб чиқилган. Селектив ЯЎС учун катализатор танланган, сенсорнинг конструкцияси ва уни тайёрлаш схемаси кўриб чиқилган. Стандарт газ аралашмалари (ГА) ни тайёрлаш ва аттестация қилиш натижалари келтирилган.

ЯЎС ларнинг ишлаш принципи анализ қилинаётган газ муҳити таркибини ўзгартиришига мос яримўтказгич материалини сезгир қатламининг электрофизик хоссаларининг ўзгаришига асосланган. Ишда золь-гель технологияси ёрдамида таркибига WO_3 ва CuO қўшилган SiO_2 асосидаги ГСМ га эга бўлган ЯЎС яратилди ҳамда унинг H_2S га нисбатан сезгирлиги аниқланди. Адсорбцияланган H_2S молекулалари сирт юзадаги кислород ионлари билан таъсирлашганда қуйидаги реакция содир бўлади:

$$H_2S(газ)+3O^-(WO_3\ қаттиқ)\rightarrow SO_2(газ)+H_2O(газ)+3e^- \quad (1)$$

Натижада электрон WO_3 қаватига ўтиб, унинг ўтказувчанлигини оширади. Сенсорнинг H_2S га нисбатан сезгирлиги қуйидаги нисбатдан аниқланди:

$$S=\Delta R/R_{ҳаво}(2),$$

бундаги $\Delta R=(R_{ҳаво}–R_{газ})$, $R_{ҳаво}$-сенсорнинг ҳаводаги қаршилиги, $R_{газ}$–газ муҳитидаги қаршилиги, металл оксидларининг газларга сезгирлиги газсимон компонентларнинг сиртга адсорбцияланган кислород ионлари (O_2^-, O^-, O_2^-) билан ўзаро таъсирига боғлиқ. Металл оксиди ҳавода бўлганда дастлаб унга адсорбиланган кислород наноматериални ўтказувчан юза қаватидан электронларни тортиб олади:

$$O_2(г.)\leftrightarrow O_2(адс.) \quad (3)$$
$$O_2(адс.)+e^-\rightarrow O_2^-(адс.) \quad (4)$$
$$1/2O_2+e^-\rightarrow O^-(адс.) \quad (5)$$

Натижада электронлари кам зона ҳосил бўлади ва ГСМ нинг қаршилиги ортиб кетади. Шуни таъкидлаш керакки, юзадаги адсорбцияланган кислород заррачасининг тури температурага боғлиқ. Паст температураларда яримўтказгич юзасида O_2 нинг ионлашган молекулалари O_2^- нинг миқдоридан юқори бўлади. Юқори ҳароратда юзадаги кислород асосан O^- ва O^{2-} ионлари кўринишида бўлади. Хона ҳароратида WO_3 юзасидаги O_2^- ионларининг юқори концентрацияси O_2^- ва H_2S орасидаги жараёнга янада самарали таъсир кўрсатади ва натижада сенсорнинг юқори сезгирлигини таъминлайди. Реакция натижасида ажралувчи электронлар ўтказувчан қатламга тушади ва газсезгир қатламдан ўтаётган ток миқдори ортади. H_2S ва O_2 орасида борадиган реакция эндотермик тавсифга эга бўлиб энергия чиқиши билан боради, шунинг натижасида CO_2, H_2O молекулалари сиртдан тез десорбцияланади.

ЯЎС нинг афзаллиги унинг тезкорлиги ва юқори сезувчанлигида. Бироқ, унинг селективлиги газ аралашмасининг алоҳида компонентларига етарли даражада юқори эмас. H_2S ни аниқлаш жараёнининг селективлигини таъминлаш учун катализатор танлаш мақсадида биз Fe_2O_3, CoO, NiO, MnO_2, Cr_2O_3, CuO, WO_3, MoO_3, V_2O_5, Bi_2O_3 сингари оксидларни ёнувчан газларни ҳаво кислороди билан оксидланиш жараёнидаги фаоллиги ва селективлигини ўргандик. Тажрибалар 350ºС ҳароратда, H_2S (2,20%), H_2 (2,20%), CO (2,45%), CH_4 (2,50%) ва NH_3 (2,20%) иштирокида олиб борилди. Ўтказилган тажрибаларда H_2S нинг энг кўп оксидланиши WO_3, CuO, Fe_2O_3 ва MnO_2 га тўғри келди (1-жадвал.).

1-жадвал

Айрим металл оксидларининг газларнинг оксидланиши жараёнидаги активлигини ўрганиш натижалари (температура 350°С, n=5, P=0,95)

Катализатор таркиби	Оксидланиш даражаси, $\bar{x} \pm \Delta x$				
	H_2S	NH_3	CH_4	H_2	CO
Fe_2O_3	80,0±0,3	100,0±0,9	11,8±0,1	82,5±0,7	51,5±0,4
MnO_2	69,0±0,5	88,0±1,0	49,8±0,6	100,0±1,3	100,0±1,0
CuO	92,0±1,2	28,4±0,5	16,6±0,4	18,0±0,9	19,5±0,3
WO_3	100,0±1,4	56,0±0,4	42,0±0,4	98,0±1,1	41,1±0,5

Ўрганилган оксидлардан энг фаол ва танлаб таъсир этувчиси WO_3 ва CuO бўлиб ҳароратнинг 350°C қийматида H_2S нинг 100 % оксидланишига WO_3 иштирокида эришилди. Бироқ, WO_3 нинг мавжудлиги H_2S оксидланишининг селективлигини таъминламайди. Ўрганилган катализаторлардан H_2S нинг оксидланишида энг юқори селективликка CuO эга бўлди. Шунинг учун ҳам кейинги текширишлар энг актив (WO_3) ва селектив (CuO) металл оксидларини бинар аралашмалари иштирокида ўтказилди. Тажрибалар 350°C да WO_3 ва CuO нинг турли нисбатларида амалга оширилди (2-жадвал.)

2-жадвал

WO_3 ва CuO нинг ўзаро нисбатларининг H_2S ни оксидлаш жараёнидаги катализаторнинг активлиги ва селективлигига таъсири (аралашмада ҳаж. % да: H_2S -2.20, NH_3-2.20 H_2-2.20, CO-2.45, CH_4-2.50%)

Катализатор таркиби, оғ %	H_2S	NH_3	H_2	CO	CH_4
1CuO + 99 WO_3	81,0	7,3	6,5	4,3	1,8
5CuO + 95 WO_3	97,2	5,5	7,6	5,4	0,8
10CuO + 90 WO_3	100	5,2	8,6	7,6	0,8

Тажриба натижалари танлаб олинган 10%CuO+90%WO_3 таркибли аралашмани ЯЎС-H_2S нинг газсезгир қатлами сифатида фойдаланиш имкониятини тасдиқлайди.

Шундай қилиб, ёнувчи газларнинг оксидланишида алоҳида ва бинар оксидларнинг активлиги ва селективлигини ўрганиш натижасида H_2S сенсори газсезгир қатлами учун катализаторнинг таркиби танланган. Танланган катализаторлардан фойдаланиб ҳарорат ва концентрациянинг кенг оралиғида ЯЎС-H_2S нинг юқори селективлиги таъминланган.

«Бошқариладиган золь-гель технология усулида темплатсиз ва темплат (ПЭГ) иштирокида олинган SiO_2:WO_3 таркибли газсезгир плёнкаларнинг тадқиқи» деб номланган диссертациянинг учинчи бобида H_2S сенсорининг газсезгир элементи сифатида WO_3 асосида тайёрланган яримўтказгичли материал ишлатилди. WO_3 нинг бошқа оксидлардан устунлиги унинг кимёвий барқарорлиги ва плёнкаларни ишлаб чиқаришда қулайлигидадир. Бироқ, илмий ва техник адабиётларда, ТЭОС нинг вольфрам тузлари иштирокида поликонденсация жараёнини оптималлаштириш бўйича тадқиқотлар сони жуда чекланган. Шунинг учун бундай тадқиқотларни ўтказиш ва кимёвий сенсорлар яратиш жараёнида кенг қўлланиладиган кўп функцияли допантланган силикат қопламаларини синтез қилиш бўйича тавсиялар ишлаб чиқиш жуда муҳимдир.

Тажрибаларда WO_3 манбаи сифатида K_2WO_4 ишлатилган. Эритманинг барқарорлигини аниқлаш учун капилляр вискозиметрия усулидан фойдаланилган. Прикурсор сифатида ортосиликат кислотанинг этил эфири-тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ қўлланилган. Ортосиликат кислота эфирларининг гидролитик поликонденсацияси жараёни учун кислород манбаи сув кислородидир. Барча тажрибаларда структурани белгиловчи темплат агент сифатида полиэтиленгликоль ишлатилган. Бошланғич таркибий қисмларнинг моляр нисбати қуйидаги диапазонда ўзгартирилди: $Si(OC_2H_5)_4$:H_2O:C_2H_5OH:HCl=(1-4):(1-40):(1-45):(0,01-0,3).

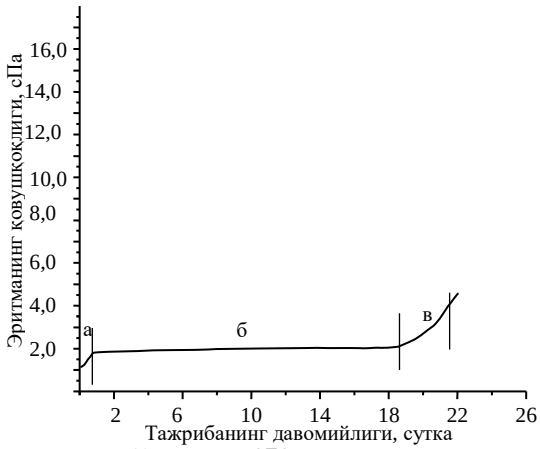
Эритувчининг плёнка ҳосил қилувчи эритманинг барқарорлигига таъсири. Ишда эритувчи сифатида этил спиртидан фойдаланилган. Тажриба натижалари ТЭОС:этанол эритмасидаги спиртнинг нисбати 1:1 дан 1:45 гача ошиши билан унинг зичлиги (ρ) 0,9783 дан 0,8350 гача, яъни 1,172 марта камайишини кўрсатди. ТЭОС:этанолнинг текширилган оралиғида, эритмаларнинг барқарорлик даври тажриба бошланганидан 4-18,5 кунни ташкил этади. Бунда эритманинг энг юқори барқарорлиги ТЭОС:этанолнинг 1:30 га тенг бўлган қийматларига тўғри келади. Ушбу нисбатда эритманинг қовушқоқлиги 450 соат давомида барқарор бўлиб, шу давр ичида уни ЯЎС нинг газсезгир элементини ҳосил қилиш учун ишлатишга имкон беради.

Сув миқдорининг плёнка ҳосил қилувчи эритма хусусиятларига таъсири. ГСМ синтезида сув миқдорининг эритманинг барқарорлиги, электр ўтказувчанлиги, зичлиги ва қовушқоқлигига таъсирини ўрганиш бўйича тажрибалар ТЭОС:H_2O эритмасининг 1:1 дан 1:40 молгача бўлган нисбатларида ўтказилди. Эритманинг барқарорлиги ва плёнка ҳосил қилувчи ва легирловчи қўшимчаларининг (W ва Cu металлари тузлари) эрувчанлигини ҳисобга олган ҳолда, энг мақбул деб H_2O/ТЭОС=20 нисбати танланди, бу нисбат эритманинг етарли даражада юқори барқарорлигини (445) ва допантли эритмаларнинг гомогенлигини таъминлайди.

ТЭОС миқдорининг плёнка ҳосил қилувчи эритманинг хоссаларига таъсири. ТЭОС миқдорининг эритманинг барқарорлигига таъсири унинг эритма таркибидаги 1 дан 4 молгача бўлган диапазонида ўрганилди. Реакцион муҳитда ТЭОС нинг 1 дан 4 молгача кўпайиши натижасида золнинг барқарорлик даври кескин (18,5 кундан 6,5 кунгача, яъни 2,85 марта) қисқаради.

Кислота миқдори (pH муҳити) ни плёнка ҳосил қилувчи эритманинг ҳусусиятларига таъсири. Тажриба натижаларидан, ГСМ ни олиш учун энг мақбули ТЭОС:HC1 нинг 1:0,05 нисбатига мос келиши кузатилди, бунда эритманинг 450 соат давомида барқарорлиги таъминланади.

Допантнинг таркиби ва миқдорининг плёнка ҳосил қилувчи эритманинг хусусиятларига таъсири. ТЭОС асосида золь-гель тизимларнинг сенсорлар ишлаб чиқишдаги энг муҳим бўлган хусусиятларидан бири, уларнинг эритмасига допантни, яъни ноорганик бирикмаларни (тузлар ва кислоталарни) киритиш имкониятининг мавжудлигидан иборат. Материалнинг якуний шаклланиши жараёнида, ушбу допант қўшимчалар ҳосил бўлган нанокомпозитнинг силикат матрицасини легирлайди ва бу унга зарур бўлган газга сезгир хусусиятларни беради. Тажрибалар давомида K_2WO_4 асосидаги допантнинг ТЭОС эритмасида структура ҳосил бўлиш жараёнига таъсири батафсил кўриб чиқилди. Ушбу тажрибалар натижалари, K_2WO_4 нинг дастлабки эритмага қўшилиши унинг қовушқоқлигини ошишига ва барқарорлик даврининг пасайишига олиб келишини кўрсатди. Ўрганилган барча тизимларда эритмадаги K_2WO_4 миқдорини ошиши билан эритманинг қовушқоқлигини ошиши кузатилди. Оптимал нисбатлардаги (ТЭОС:этанол:H_2O:HC1=1:30:20:0.05) эритманинг қовушқоқлигини вақт давомида ўзгариш графигининг кўриниши қуйидаги 1-расмда келтирилган.



1-расм. Эритма қовушқоқлигининг вақт давомида ўзгариш графиги (эритмадаги таркиб:ТЭОС:H_2O:этанол:HC1=1:30:20:0.05 моль)

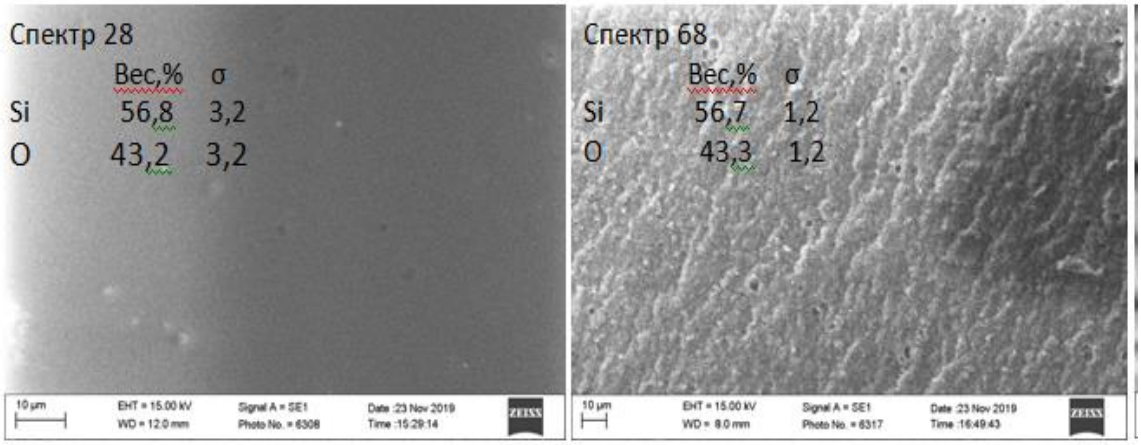
1-расмдан танланган нисбатларда ТЭОС асосида плёнка ҳосил қилувчи эритманинг етилиш даври 6,5 соатга (а қисм, 1-расм), газсезгир плёнкаларни олишда қўлланилиш даври 18,5 кунга (б-қисм 1-расм) ва эскириш даври 3,5 кунга (в–қисм 1.расм) тенг эканлигини кўрамиз. Шу вақт ичида плёнка ҳосил қилувчи эритма суюқликдан қаттиқ ҳолатга ўтади. Жараён ҳароратининг 20 дан 40°С гача кўтарилиши эритма қовушқоқлигининг қисман ўзгариши билан эритма барқарорлигининг 18,5 дан 7,5 кунгача кескин пасайишига олиб келиши аниқланди.

Газга сезгир қаватни қоплаш ва қуритиш. WO_3 асосидаги ГСМ ларни олишда плёнка билан қоплаш жараёни инерт намунани эритмага ботириш усули билан амалга оширилди. Таклиф этилган усулга биноан, модификациялаш (қоплаш) учун шиша билан ниқобланган платина симидан тайёрланган пружина спирт ва дистилланган сув билан ювилган ҳамда унинг юзасига эритмага ботириш орқали плёнка қоплатилган. Плёнкани шакллантириш уни 20–40°С ҳароратда қуритиш (60 дақиқа давомида) ва 120–600°С да куйдириш орқали амалга оширилди. Намуналарни қуритгандан кейин эритмага ботириш операцияси бир неча бор такрорланди (эҳтиёжга қараб 4 дан 6 мартагача).

Шундай қилиб, золь-гель жараёнига турли омилларнинг таъсирини ўрганиш натижасида газсезгир сенсорлар учун плёнка олиш жараёнини бошқариш бўйича ёндашувлар ишлаб чиқишга эришилган ва кенг доирадаги плёнка ҳосил қилувчи эритмаларнинг таркиби ишлаб чиқилган. Золь-гель технологиядан фойдаланган ҳолда, WO_3 асосида H_2S га нисбатан юқори сезгир бўлган ГСМ лар ҳосил қилиш имкониятлари кўрсатилган. Улар асосида ишлаб чиқилган сенсорлар саноат корхоналари атмосфера ҳавоси назоратида қўлланиладиган асбобларнинг сезгир элементи сифатида ишлатилиши мумкин.

ГСМ нинг золь-гель технологиясида темплат синтези. Юқори сезгир ЯЎС ни яратиш юза сирти катта бўлган мезо- ва макроғовакли ГСМ дан фойдаланишни талаб қилади. Ишда H_2S сенсорларининг янги авлодини яратиш учун WO_3 асосида темплат синтез усулида олинган макроғовакли нанокомпозит ГСМ лардан фойдаланилди. Тажрибаларда яримўтказгичли ГСМ ларнинг ТЭОС, WO_3 ва CuO асосидаги синтези қонуниятлари ўрганилди. Ишда темплат сифатида ПЭГ ишлатилди. Олинган намуналарда бензол буғлари адсорбцияси изотермалари Мак-Беннинг сезгир кварц спирали қурилмасида ўлчанди. Тажриба натижаларидан ГСМ нинг темплат иштирокидаги золь-гель синтези жараёнида, мезоғовакли плёнкани ҳосил бўлиши қўшиладиган ПЭГ нинг 5 % концентрациясига мос келиши аниқланди. Юқори сезгир сенсорлар яратиш ГСМ параметрларини турли усулларда назорат қилишни талаб этади. Плёнканинг сирт тузилишини аниқлаш ва унинг элемент таркибини миқдорий анализ қилиш, РФА ва СЭМ ёрдамида амалга оширилди. РФА ва СЭМ дан фойдаланиб ўтказилган

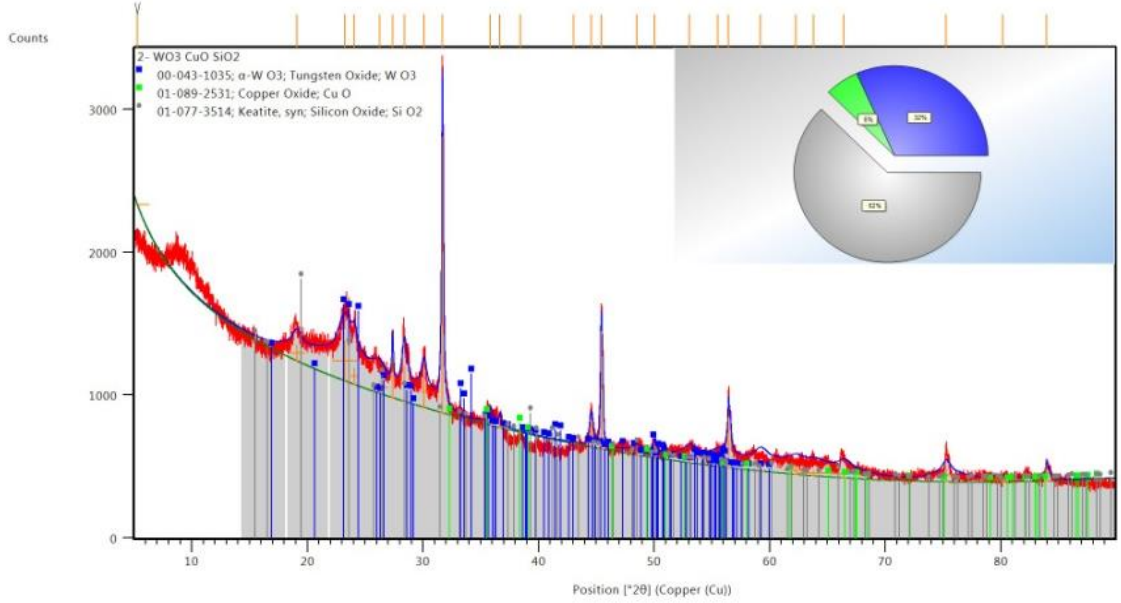
тажрибалар ЮТМ физика лабораториясида XRD Empyrean PANalytical рентгент дефрактометри ва EVO MA 10 SEM Carl Zeiss типидаги сканерловчи электрон микроскоп (СЭМ) ларда олиб борилди. Объектларнинг СЭМ ёрдамида олинган тасвирлари 2-расмда келтирилган.



а) **б)**

2-расм. ТЭОС асосида (а) темплатсиз ва (б) темплат иштирокида золь-гель технология усулида олинган ГСМ юзаларининг фотосуратлари.

2-расмдан кўриниб турибдики, ПЭГ иштирокида синтез қилинган намуналар плёнкаларининг тузилиши (2-расм, б) мплатсиз синтез қилинган плёнкадан фарқли ўлароқ (2-расм, а) ғовак кўринишга эга. Таркибидаги CuO миқдори 1% дан 10% гача ўзгартирилган SiO_2/WO_3+CuO асосидаги газсезгир плёнкаларнинг таркиби РФА ёрдамида ўрганилди. Таркибидаги WO_3 ва CuO нинг ўзаро нисбатлари 5:1 га тенг бўлган яримўтказгичли плёнканинг рентгенограммаси 3-расмда келтирилган.



3-расм. Таркибидаги WO_3 ва CuO нинг ўзаро нисбатлари 1:5 га тенг бўлган яримўтказгичли плёнканинг рентгенограммаси

ТЭОС K_2WO_4 ва $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ асосида ПЭГ иштирокида газсезгир таркибий қисмлар CuO ва WO_3нинг 1:5 нисбатида олинган плёнка таркибидаги компонентларнинг миқдорлари: SiO_2-62%, CuO-6% ва WO_3-32% га тенг. СЭМ натижалари ушбу плёнканинг юзаси макроғовакли эканлигини кўрсатди.

Диссертациянинг **«Яримўтказгичли водород сульфид сенсорини ишлаб чиқиш ва метрологик тавсифларини ўрганиш»** деб номланган тўртинчи бобида H_2S ни аниқловчи селектив ЯЎС ни ишлаб чиқиш ва унинг метрологик тавсифларини текшириш натижалари келтирилган. Ўтказилган тадқиқотлар H_2S ни газлар аралашмаси ва атроф-муҳит атмосфера ҳавоси таркибидаги миқдорини назоратида ишлатиладиган ЯЎС-H_2S ни ишлаб чиқишга имкон берди. Сенсорнинг синовлар дастурига уни ўлчашга тайёр бўлиш вақтини, динамик ва даражалаш ҳусусиятларини, оптимал ҳарорат қийматини танлаш, ҳамда селективлигини аниқлаш билан боғлиқ махсус тажрибалар киритилган.

Сенсорнинг ўлчашга тайёр бўлиш вақтини аниқлаш. ЯЎС-H_2S нинг ўлчашга тайёр бўлиш вақтини аниқлаш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

ЯЎС-H_2S нинг ўлчашга тайёр бўлиш вақтини аниқлаш натижалари

Сенсорнинг иш бошлагандан ўтган вақт (τ), сек	ГСМ таркиби			
	SiO_2/WO	SiO_2/WO_3-1%CuO	SiO_2/WO_3-5%CuO	SiO_2/WO_3-10%CuO
	Газсезгир қатламнинг электр ўтказувчанлиги, 1/R мОм$^{-1}$			
6	0,2604	0,3101	0,3836	0,5198
9	0,2745	0,3269	0,4045	0,5480
12	0,2830	0,3368	0,4172	0,5650
15	0,2828	0,3370	0,4170	0,5650
20	0,2830	0,3370	0,4170	0,5650

Жадвалда келтирилган маълумотлардан газсезгир қатламнинг таркибидан қатъий назар, ишлаб чиқилган сенсорнинг ишга тайёр бўлиш вақти 12 секунддан ошмаслигини кўрамиз.

ЯЎС-H_2S нинг динамик кўрсатгичлари. **ЯЎС-H_2S** нинг динамик кўрсатгичини текшириш унинг вақт бўйича кўрсаткичларини, яъни ўтиш вақтини ўрганишни ўз ичига олади. ЯЎС-H_2S нинг динамик кўрсаткичларини аниқлаш натижалари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал

Водород сульфид яримўтказгичли сенсорининг динамик кўрсаткичлари

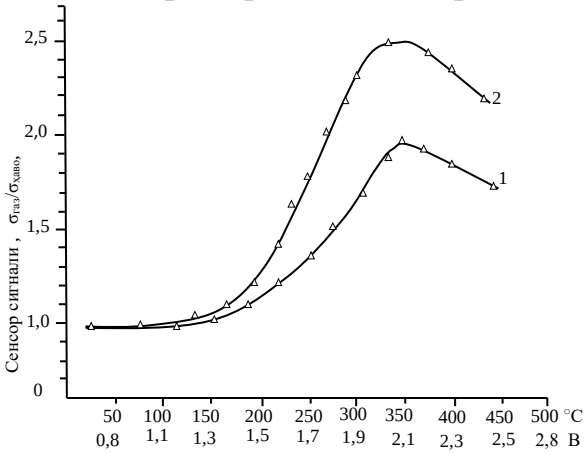
№ т/р	H_2S нинг концентрацияси, мг/м^3 (ҳаж.%)	Сенсорнинг динамик кўрсаткичлари*	Вақт, сония				
			ЯЎС-1	ЯЎС-2	ЯЎС-3	ЯЎС-4	ЯЎС-5
Аралашмадаги H_2S нинг концентрацияси 100 мг / м^3							
1	100	$t_{0,1}$	1	2	1	1	2
2	100	$t_{0,65}$	4	3	5	5	4
3	100	$t_{0.9}$	7	7	7	8	8
4	100	$t_п$	9	10	10	10	9

* $t_{0,1}$ -сигнални бошланиш вақти, с; $t_{0.65}$ -доимий вақт, с; $t_{0.9}$ –сигнал қийматини 90% га эришиш вақти, с; $t_п$–ўлчаш учун сарф бўлган вақтнинг умумий қиймати, с.

Жадвалдан ишлаб чиқилган сенсорнинг сигнал қийматини бошланиш вақтини ($t_{0.1}$) 1-2 с, доимий вақти ($t_{0.65}$) 5 с, 90% га эришиш вақти ($t_{0.9}$) 8 с ва ўлчаш учун сарф бўлган умумий вақти ($t_п$) 9-10 с эканлигини кўришимиз мумкин. Тақдим этилган маълумотлар ишлаб чиқилган сенсор ёрдамида H_2S ни тезкор аниқлаш имкониятини тасдиқлайди.

ЯЎС-H_2S сигналининг ҳароратга боғлиқлиги. ЯЎС-H_2S нинг H_2S га сезгирлиги 50-500°С оралиғида ўрганилди. Ушбу тадқиқот натижаларига кўра ГСМ нинг H_2S га нисбатан максимал сезгирлиги ҳароратнинг нисбатан тор

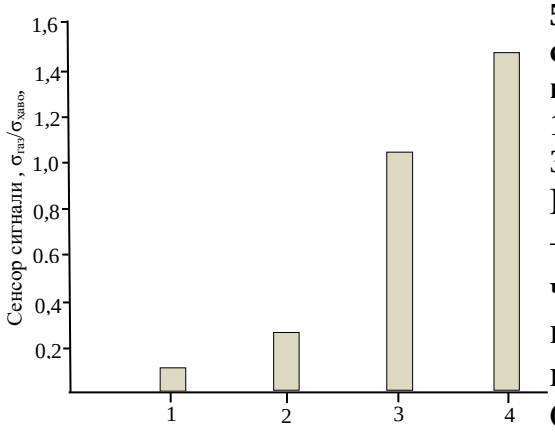
оралиғида 325-350°С га мос келади. Сенсор сигналининг термостат ҳароратига ва иситгич қаватига бериладиган кучланиш қийматига боғлиқлигини таққослаш натижалари 4-расмда келтирилган.



4-расм. ЯЎС-H_2S сигналининг унга бериладиган ҳарорат (°С) ва ток кучланишига (В) боғлиқлиги.

Нуқталар-ҳарорат, чизиқ-сенсорнинг қиздиргич қатламига берилган ток кучланиши қиймати; 1-SiO_2/WO_3-5%CuO; 2-CuO_2/WO_3-10%CuO. Юқоридаги маълумотлардан кўриниб турганидек, ЯЎС-H_2S нинг энг юқори сигнал қиймати кучланишнинг 2.0-2.1 В га тенг қийматларида кузатилди. Шунинг учун H_2S концентрациясини аниқлаш бўйича барча кейинги тажрибалар кучланишнинг ушбу оптимал қийматларида ўтказилди.

Яримўтказгичли сенсорнинг H_2S га нисбатан сезгирлиги. ГСМ нинг H_2S га нисбатан сезгирлиги 350°С ва H_2S нинг 250 мг/м^3 га тенг концентрациясида аниқланди. 5-расмда ГСМ таркибида турли миқдордаги WO_3 бўлган сенсорларнинг H_2S га нисбатан сезгирлиги келтирилган. Расмдан H_2S ни аниқлашда энг юқори сезувчанлик SiO_2/WO_3+10% CuO таркибли сенсорга мос келишини кўрамиз.



5-расм. Таркибида турли миқдордаги WO_3 сақлаган сенсорларнинг 350°С да H_2S га нисбатан сигнал қийматлари. (аралашмдаги H_2S-250 мг/м^3)
1-SiO_2/WO_3; 2-SiO_2/WO_3+1%CuO;
3-SiO_2/WO_3+5%CuO; 4-SiO_2/WO_3+10%CuO

Концентрациянинг кенг оралиғида SiO_2/WO_3 +10%CuO таркибли ГСМ асосида ишлаб чиқилган сенсорнинг сезгирлиги энг катта қийматга эга бўлиши аниқланди. WO_3 асосидаги плёнка таркибига 1,0 5,0 ва 10%, миқдоридаги CuO нинг қўшилишида сенсорнинг H_2S га нисбатан сезгирлигини мос равишда 2,5; 8,5 ва 10,5 мартага оширади.

ЯЎС-H_2S нинг даражалаш характеристикаси. ЯЎС-H_2S сигналининг аралашмадаги H_2S концентрациясига боғлиқлигини аниқлаш натижалари 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвал

Сенсор сигнали ($\sigma_{газ}/\sigma_{хаво}$) нинг H_2S миқдорига боғлиқлиги (n=5, P=0.95)

Аралашмадаги H_2S миқдори, мг/м^3	Газ сезгир плёнканинг таркиби			
	SiO_2/WO_3	SiO_2/WO_3-1% CuO	SiO_2/WO_3-5% CuO	SiO_2/WO_3-10% CuO
	Сенсор сигнали, $\sigma_{газ}/\sigma_0$, нисб. бирлик.			
30	0,10	0,20	0,35	0,51
50	0,13	0,24	0,50	0,81
300	0,25	0,48	1,38	1,88
660	0,50	0,85	2,20	3,26
750	0,61	1,01	2,52	3,71

Тақдим этилган маълумотларга кўра, 50-750 мг/м^{3}диапазонда ЯЎС-H_2S сигналининг аралашма таркибидаги H_2S концентрациясига боғлиқлиги тўғри чизиқли кўринишга эга. Сенсорларнинг аниқланган асосий, мутлақ ва келтирилган хато қийматлари давлат стандартларига мувофиқ уларнинг рухсат этилган қийматларидан анча кичик.

Яримўтказгичли водород сульфид сенсорининг селективлиги. ЯЎС-H_2S нинг селективлиги стандарт газ аралашмаларидан фойдаланиб, 350°С ҳароратда H_2, CO ва CH_4 иштирокида аниқланди. ЯЎС нинг селективлигини аниқлашда олинган ўртача натижалар 6-жадвалда келтирилган.

6-жадвал

ЯЎС-H_2S нинг селективлигини текшириш натижалари (n=5, P=0.95)

Газ аралашмасининг таркиби, мг/м^3	Водород сульфид топилган, мг/м^3					
	ЯЎС-H_2S №1		ЯЎС-H_2S №2		ЯЎС-H_2S №3	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
H_2S-563±ҳаво (қолгани)	560±3	1,7	566±5	1,5	565±3	1,4
H_2S-563±H_2-604±ҳаво (қолгани)	562±2	1,4	562±4	1,4	562±3	1,6
H_2S-563±CO-830±ҳаво (қолгани)	559±3	1,6	565±3	1,5	562±4	1,6
H_2S-563±CH_4-540±ҳаво (қолгани)	560±4	1,2	564±4	1,1	564±5	1,4

Олинган маълумотларга кўра, анализ қилинадиган аралашма таркибида 830 мг/м^3 гача CO, 604 мг/м^3 гача H_2 ва 540 мг/м^3 гача CH_4 ни бўлиши H_2S ни аниқлаш натижаларига таъсир қилмайди. Аниқланмайдиган газлар таъсирида юзага келувчи ЯЎС-H_2S нинг хатоси 1,5% дан ошмайди.

ЯЎС-H_2S ининг ўлчов оралиғи ва асосий хато қийматларини текшириш. Концентрациянинг 50-1000 мг/м^3 оралиғида сенсорнинг асосий хатоси (Δ) концентрациянинг тажрибада топилган ва ҳақиқий қийматлари орасидаги фарқ сифатида аниқланди (7-жадвал).

7-жадвал

ЯЎС-H_2S сенсорининг асосий хатосини аниқлаш натижалари (n=5, P=0.95)

Киритилди H_2S, мг/м^3	Топилди H_2S, мг/м^3	Хатонинг топилган қийматлари		Асосий келтирилган хатони ГОСТ да рухсат этилган. қиймати(γ),%
		Асосий мутлақ хато (Δ)	Асосий келтирилган хато (γ),%	
50	51	1	0,1	±5,0
500	496	4	0,4	±5,0
1000	993	7	0,7	±5,0

7-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турганидек, ЯЎС-H_2S нинг топилган хато қиймати ГОСТ да рухсат этилган қийматларидан кичик. Атроф-муҳит ҳароратининг ўзгариши натижасида юзага келган ЯЎС-H_2S қўшимча хатоси ҳароратнинг -10 − +50°С оралиғида текширилди ва ҳароратнинг ўзгаришидан юзага келувчи ЯЎС-H_2S нинг қўшимча хатоси 1,0% дан ошмаслиги аниқланди ва бу кўрсатгич қурилманинг асосий хатосидан паст.

Босимнинг таъсирини аниқлаш бўйича синовлар 600-900 мм.сим.уст. оралиғида ўтказилди. Ўрганилган диапазонда, газ муҳити босимининг ўзгариши сенсор сигналининг қийматига деярли таъсир кўрсатмайди.

Асбобнинг концентрацияни ортиқча миқдорларига чидамлилиги. ЯЎС-H_2S нинг аралашмадаги H_2S ни катта концентрацияларига чидамлилиги концентрациянинг 2500 мг/м^3 бўлган қийматларида синовдан ўтказилди. Текши-

ришларда бирламчи аралашмадаги H_2S концентрацияси 500 мг/м^3 ни ташкил этган. Тажрибалар натижалари ЯЎС-H_2S ни 2500 мг/м^3 гача бўлган катта концентрацияларга чидамлилигини тасдиқлади (8-жадвал).

8-жадвал

Концентрациянинг катта қийматларини ЯЎС сигналига таъсирини ўрганиш натижалари

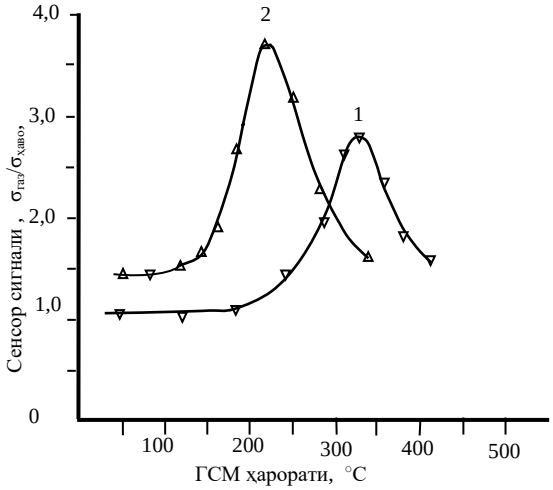
Аралашмадаги H_2S нинг миқдори, мг/м^3	Катта концентрация таъсир этгунча ва ундан кейинги натижалар, мг/м^3		Асосий мутлақ хато	Асосий хатони ГОСТ бўйича рухсат этилган қиймати
	Таъсирдан олдин	Таъсирдан кейин		
C_{H2S} -500	506±5	512±5	6	±0,25%
C_{H2S}-2500	2497±9	2504±6	7	±0,25%

Сенсорнинг катта концентрация таъсири остида юзага келувчи қўшимча хато қиймати 0,03 ҳаж.% дан ошмайди. Шундай қилиб, H_2S концентрациясини автоматик назорати учун ЯЎС- H_2S ишлаб чиқилди. Концентрациянинг 50-1000 мг/м^3 оралиғида сигналнинг H_2S миқдорига боғлиқлиги тўғри чизикли характерга эга. Ишлаб чиқилган сенсорларнинг асосий мутлақ ва келтирилган хатоларининг топилган қийматлари ГОСТ га мувофиқ уларнинг рухсат этилган қийматларидан анча кичик. Барча ҳолатларда газ муҳитининг ҳарорати ва босимининг ўзгариши туфайли юзага келувчи сенсорнинг қўшимча хатоси ±1,5% дан ошмади.

SiO_2/WO_3-10%CuO ва SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ асосидаги ЯЎС-H_2S ларнинг метрологик параметрларининг қиёсий синовлари. Темплат синтез усулида ПЭГ иштирокида ТЭОС, WO_3 ва CuO асосидаги ғовак ГСМ синтез қилинди ва ушбу материал H_2S ни аниқловчи ЯЎС-H_2S ларни тайёрлашда ишлатилди.

Тажрибаларда, таркибида H_2S бўлган газлар аралашмасини анализ қилишда SiO_2/WO_3-10% CuO ва SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ ларнинг қиёсий хусусиятлари ўрганилди. Синовлар таркиби SiO_2/WO_3-10% CuO ва SiO_2/WO_3-10% CuO+ПЭГ асосида тайёрланган ГСМ дан фойдаланиб ишлаб чиқилган (5 донадан) ЯЎС-H_2S да ўтказилди. Тажрибалар нормал шароитларда олиб борилди. Барча тажрибалар метрологик сертификатланган асбобларда бажарилди.

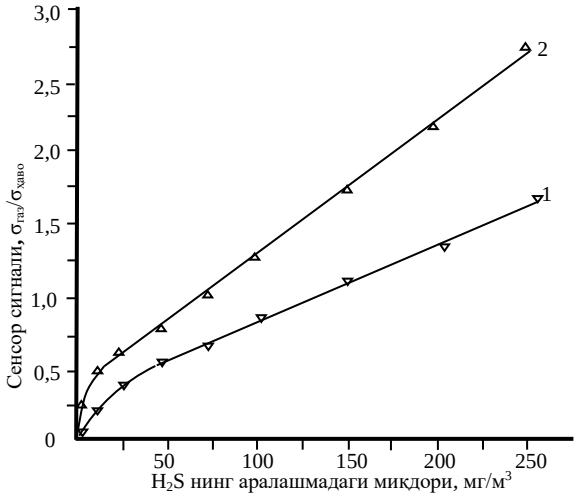
ЯЎС-H_2S сенсор сигналининг ГСМ ҳароратига боғлиқлиги 50-500°С оралиғида, H_2S концентрацияси 250 мг/м^3 бўлган ГА да ўрганилди. Ушбу тажрибаларда олинган натижалар 6-расмда келтирилган бўлиб, расмда темплатсиз синтез қилинган SiO_2/WO_3-10%CuO таркибли плёнка учун олинган сигналнинг ҳароратга боғлиқлиги ҳам келтирилган.



6-расм. H_2S сенсори сигналининг тажриба ҳароратига боғлиқлиги 1. SiO_2/WO_3-10% CuO; 2. SiO_2/WO_3-10% CuO+ПЭГ.

SiO_2/WO_3-10% CuO+ПЭГ га асосланган H_2S сенсори учун оптимал ҳарорат қиймати 200-210°С га мос келади (6-расм), яъни SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ асосидаги ГСМ дан фойдаланиш сенсорнинг оптимал ҳарорати қийматини 325°С дан (SiO_2/WO_3-10% CuO учун) 205°С гача ($SiO_2/WO_3$10%CuO+ПЭГ учун), яъни 1,58 мартага пасайишини таъминлайди.

SiO_2/WO_3-10%CuO ва SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ асосида ишлаб чиқилган сенсорлар учун сигнални максимал қийматига эришиш вақти мос равишда 15 ва 9 сонияга тенг. Демак, SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ асосидаги сенсор H_2S ни аниқлаш жараёнини 1,67 баравар тезлаштиради. ЯЎС-H_2S сигналининг аралашмадаги H_2S нинг миқдорига боғлиқлигини аниқлаш натижалари 7-расмда келтирилган.



7-расм. ЯЎС-H_2S сигналининг стандарт аралашмадаги H_2S таркибига боғлиқлиги: 1-SiO_2/WO_3-10%CuO. 2-SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ

Расмдан темплат синтез усулида олинган ГСМ темплатсиз тайёрланган ГСМ га нисбатан сенсорнинг юқори сезувчанлигини таъминлашини кўрамиз. Масалан, аралашмада H_2S нинг 250 мг/м^3 га тенг концентрациясида SiO_2/WO_3-10%CuO ва SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ асосида ишлаб чиқилган сенсорларнинг сигнали мос равишда 1,55 ва 2,78 ни ташкил қилади. Демак, темплат синтезидан фойдаланиш сенсор сигналини 1,8 баравар ошишини таъминлайди. SiO_2/WO_3+10%CuO га асосланган сенсори учун сигналнинг тўғри чизиқли бўлимининг бошланиши 45-50 мг/м^{3}га SiO_2/WO_3+10%CuO+ПЭГ учун эса бу кўрсатгич 7-10 мг/м^3 га тўғри келади. Шунингдек, темплат синтез усулида олинган ГСМ дан фойдаланиш сенсорнинг тезкорлигини~2 мартага қисқаришини ва ишлаш ҳароратини 350ºС дан 200ºС гача пасайишини таъминлайди.

Ишлаб чиқилган сенсор натижаларининг тўғрилиги ва такрорланувчанлигини аниқлаш мақсадида бошқа кенг тарқалган анализ усуллари билан қиёсий таҳлиллар ўтказилди (9-жадвал)

9-жадвал.

Водород сульфиднинг турли усулларда аниқлаш натижаларини қиёсий баҳолаш (n=5, P=0,95).

H_2S киритилди, мг/м^3	H_2S топилди, (мг/м^3)									
	Хроматографик		Термокаталитик		Фотоколариметрик		Потенциометрик		Яримўтказгичли	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2
59,1	58,5±0,3	0,4	58,1±0,3	0,4	59,9±0,2	0,3	58,3±0,1	1,4	58,3±0,1	1,4
197,0	196,3±1,7	0,7	195,0±1,2	0,5	196,0±2.2	0,9	194,0±1,9	0,8	194,0±1,9	0,8
952,0	952,0±7,4	1,7	951,5±8,5	1,8	951,9±8.0	3,0	951,0±7,4	2,3	951,0±4,4	1,9

Жадвалдан яримўтказгичли усулнинг тезкорлиги, кичик ўлчамлилиги ва ишлатишда қулайлиги бўйича мавжуд усуллардан устунлигини сақлаган ҳолда тўғрилиги ва такрорланувчанлиги бўйича улардан қолишмаслигини кўрамиз.

Шундай қилиб, олинган экспериментал натижалар ва назарий хулосалар асосида водород сульфидни концентрациянинг кенг оралиғида аниқлашнинг яримўтказгичли сенсори ва усули ишлаб чиқилди. Сенсорни водород сулфиднинг турли хил назорат қилиш тизимларида, шунингдек, водород сулфиднинг оқиши ва

тўпланишини кўрсатувчи сигнализаторлар таркибида узлуксиз режимда ишлатиш мумкин.

ХУЛОСАЛАР

1.Ўрганилган параметрларнинг кенг диапазонида газсезгир материаллар темплат синтези жараёни кинетикасига дастлабки эритма компонентларининг таркиби ва нисбатининг таъсири ўрганилди. Золь-гель технология усулида нанокомпозит (SiO_2/WO_3+CuO) плёнкалар темплат синтези учун бошланғич компонентларнинг (ТЭОС:H_2O:этанол:HC1) оптимал нисбатлари ва жараённинг ҳарорат-вақт режими аниқланди.

2.Турли омилларнинг таъсирини ўрганиш натижасида ЯЎС учун ГСМ ишлаб чиқариш жараёнини бошқариш усули ишлаб чиқилди ва плёнка ҳосил қилувчи эритмаларнинг кенг номенклатураси яратилди. Золь-гель технология усулидан фойдаланиб WO_3 асосида H_2S га сезгир плёнкалар ҳосил қилиш имконияти юзага келди.

3.Олинган газсезгир материаллар асосида яримўтказгичли (WO_3+CuO) қатлам, инерт таглик ва иситгичдан иборат яримўтказгичли сенсорлар тавсия этилди. Сенсорнинг минимал ўлчамлари ишлатиш учун талаб этиладиган қувват сарфини 100 мВт га камайтиради, бу эса ушбу сенсорларни кичик ўлчамдаги, автоном қурилмаларда муваффақиятли ишлатишга имкон беради. Ишлаб чиқарилган сенсорлар атмосферада H_2S миқдорини РЭМ ва ундан кўп концентрацияларда аниқлашни таминлайди.

4.Ишлаб чиқилган сенсорларнинг метрологик хусусиятлари ва эксплуатацион параметрлари ўрганилди. Ишлаб чиқилган ЯЎС-H_2S юқори аниқлиги, такрорланувчанлиги ва тезкорлиги билан характерланади. Ўлчанмайдиган таркибий қисмлар туфайли юзага келувчи нисбий стандарт четланиш қиймати (Sr) 0,05 дан ошмайди.

5.ГСМ даги адсорбция қонуниятлари ўрганилди ва РФА, СЭМ ёрдамида ГСМ нинг таркиби ва тузилиши текширилган қатлам намунасининг юзаси, тепмлатсиз синтез қилинган плёнкадан фарқли ўлароқ, ғовак тузилишга эга эканлиги аниқланди.

6.Темплат иштирокида олинган плёнканинг H_2S га сезгирлиги темплатсиз олинган бир хил таркибли плёнкалар билан таққослаганда 1,8 баравар ортади, шунингдек, темплатни ишлатишда ГСМ нинг сигналини максимал қийматга эришиш вақти 2 мартадан кўпроққа қисқаради. Ишлаш ҳарорати 350ºС дан 200ºС гача тушади.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05
ПО ПРИСВОЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНИЙ ПРИ САМАРКАНСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

БЕГМАТОВ РИЗАМАТ ХУШВАҚТОВИЧ

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ

02.00.02-Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Самарканд–2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PHD/K179

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу (www.samdu.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:	**Абдурахманов Эргашбой** доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Султонов Марат Мирзаевич** доктор химических наук, доцент
	Рахматов Худоёр Бобониёзович кандидат химических наук
Ведущая организация:	**Национальный университет Узбекистана**

Защита диссертации состоится «____» _____2020 года в____ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар «Университет», 15, физико-химический корпус, 3 этаж, 305 комната. Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за №____. С диссертацией можно ознокомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар «Университет», 15, ИРЦ. Тел.: (+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан «___» _____2020 года.
(реестр протокола рассылки №___от «___» _____2020 г)

А.М. Насимов
Председатель научного совета по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Ш.М.Сайитқулов
Ученый секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, к.х.н., доцент

С.Д.Аранбаев
Зам.председатель научного семинара при Научном совете по присуждению учёных степеней, д.х.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с интенсивно развивающейся промышленностью, с каждым годом увеличивается число работ, целью которых является золь-гель синтез пористых материалов с использованием темплатов-структуроуправляющих агентов (СА). Пористые кремнезёмные материалы широко применяются в самых различных областях промышленности. Направление и эффективность использования пористых кремнезёмных материалов определяется их текстурными характеристиками: удельной поверхностью, объемом пор, распределением объема пор по размерам. Поэтому применение современных инновационных технологий для дальнейшего увелечения эффективности, создание пористых материалов для газочувствительных плёнок, сорбентов, катализаторов и доставщиков лекарств имеет важное значение.

Во всем мире H_2S относится к основным приоритетным загрязнителям окружающей среды и при исследованиях по его определению и мониторингу используются химические сенсоры. Поэтому ведутся научные исследования по разработке чувствительных и селективных сенсоров H_2S и выбору оптимальных составов ГЧМ для них. В этом аспекте, создание пористых ГЧМ с использованием темплатов, научное обоснование процессов получения селективных газочувствительных материалов в присутствии темплатов, изучение закономерностей зольгель технологии получения ГЧМ и определение оптимальных условий, разработка высокоэффективных сенсоров, определение их метрологических, аналитических и эксплуатационных характеристик имеет важное значение.

В ряда промышленных преприятиях Республике большое внимание уделяется использованию современной технологии, проводится модернизация производства ряда новой продукции для различных отраслей промышленности. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан[1] определены важные задачи по «дальнейшей модернизации и диверсификации промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В связи с этим важно создать и внедрять современные, надежные, выразительные, селективные полупроводниковие сенсоры (ППС) для контроля токсичных копонентов (в частности H_2S) в технологических газовых выбросах.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе и постоновлении Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной

[1] Указ Президента Республики Узбекистан за №УП-4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»от 7 февраля 2017года.

привлекательности химической промышленности» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития в Республике науки и технологий. Данное диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлением развития науки и технологий VII. Химические технологии и нанотехнологии

Степень изученности проблемы. Результаты анализа литературных данных показывают, что темплат синтезу нанокомпозиционных материалов методом золь-гель технологии и разработке на их основе сенсоров были посвящены исследования как зарубежных, так и отечественных ученых. В частности, зарубежные исследователи Araki H., Aslam M., Bhobe R., Alem N., Karakoti A. S., Bera D., Barth S., Jung W. G., Jung S. H. ,Kung P., Razeghi M., Seal S., Xu H., Liang S, Cao J., Sun J.-Z., Hong J., Li H.-Y., Chen H.-Z., Wang M. и многие другие занимались темплат синтезом пористых материалов и разработкой методов контроля состава смеси газов. Ученые Узбекистана, в том числе Б.Дж.Кабулов, Х.И.Акбаров, Х.Т.Шарипов, Т.К.Хамракулов, Н.С.Закиров, А.М.Геворгян, А.М.Насимов, З.А.Сманова и др. внесли большой вклад своими исследованиями в решение проблемы золь-гель синтеза ГЧМ, разработки методов и сенсоров контроля объектов окружающей среды.

Аналитический обзор литературных данных показал, что число работ, посвященных обеспечению селективности полупроводникового определения таких экотоксикантов как H_2S в газах ограничено. Известные работы по определению H_2S ограничены в основном обеспечением мониторинга довзрывных концентраций. Учитывая выше изложенное, одной из актуальных проблем обеспечения экологической безопасности остается разработка новых ГЧМ и создание более совершенных и современных ППС определения H_2S.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов, выполняемых в Самаркандском госуниверситете по теме ИДТ-12-07 «Разработка физико-химических основ и технологии синтеза гибридных органо-неорганических газочувствительных наноматериалов для химических сенсоров нового поколения» (2012-2014 гг.) и ОТ-Ф7-84 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газ сезгир материаллар синтези назарий асосларини тадқиқ этиш» (2016-2020 гг.).

Целью исследования является темплат синтез органо-неорганических газочувствительных материалов и разработка селективных полупроводниковых газовых сенсоров, сероводорода на основе полученных наноматериалов.

Задача исследования:

определение условия гидролитической поликонденсации тетроэтоксисилана (ТЭОС) в процессе темплат синтеза ГЧМ на основе WO_3, CuO и ПЭГ методом золь-гель технологии;

подбор состава и соотношения исходных веществ, для изготовления полупроводниковых ГЧМ на основе ТЭОС, WO_3, CuO по золь-гель технологии;

определение закономерности золь-гель синтеза ГЧМ при различных концентрациях и молекулярной массы ПЭГ;

подобор и рекомендадции температурно-временных режимов темплат синтеза ГЧМ (SiO_2/WO_3 и SiO_2/WO_3+CuO) в присутствии ПЭГ и без него;

определение закономерности адсорбции, состав и структуры плёнок методоми РФА, СЭМ и дефференцильно термического анализа;

использование полученных ГЧМ в полупроводниковых сенсорах сероводорода (ППС-H_2S).

Объектами исследования являются оксиды металлов (W, Cu), ТЭОС, ПЭГ и отходящие газы предприятий по переработке нефти, газа и стандартные газовые смеси.

Предметом исследования является изучение закономерностей золь-гель синтеза ГЧМ на основе ТЭОС с участием темплата и без него, а также создание селективного полупроводникового сенсора сероводорода.

Методы исследования. В работе использован комплекс физико-химических методов: кондуктометрия, вискозиметрия, хроматография, потенциометрическое титрование, фотоколориметрия, РФА, СЭМ и дифференцильный термический анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обосновано впервые возможности получения ГЧМ на основе оксидов W и Cu с помощью темплат синтеза методом золь-гель технологии, предназначенного для определения микроконцентраций H_2S в смеси газов;

доказоно, что ГЧМ на основе SiO_2-WO_3 полученный методом золь-гель синтеза в присутствии ПЭГ, приводит к понижению температурного порога, увеличению чувствительности и быстродействия ППС-H_2S;

доказано высокая избирательность ППС по H_2S в присутствии H_2, CO и CH_4 с использованием ГЧМ на основе SiO_2/WO_3+CuO;

выявлено влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и др. параметры ППС-H_2S.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

обосновано, что золь-гель метод синтеза в присутствии темплата перспективен для изготовления чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров, предназначенных для измерения низких концентраций сероводорода.

доказано, что сенсоры характеризуются высокой селективностью и чувствительностью к низким концентрациям H_2S в воздухе при экологической контроле;

выявлено, что минимальные размеры конструкции полупроводникового сенсора, обеспечивающая его высокую чувствительность при определении сероводорода в газовых смесях повышает его прочность к механическим воздействиям.

Достоверность результатов. Достоверность результатов подтверждена взаимодополняющими исследованиями с применением арсенала современных методов, таких как кондуктометрия, потенциометрия, газовая хроматография, фотоколориметрия, РФА, СЭМ и дифференциальный термический метод анализа. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в выявлении закономерностей золь-гель синтеза газочувствительных материалов, подбор оптимальных условий формирования селективных нанокомпозитов на основе оксида W и ПЭГ и создание селективных ППС-H_2S на их основе.

Практическая значимость работы заключается в повышении экспрессности и снижении предела обнаружения и температурного предела чувствительности H_2S из состава воздуха и технологических газов. Созданные сенсоры в составе сигнализаторов и автоматических анализаторов могут быт исползованы при решении важных социальных, экологических и экономических проблем контроля объектов окружающей среды, безопасного функционирования ряда взрывоопасных производств.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по разработке химических сенсоров мониторинга сероводорода из состава атмосферного воздуха:

полупроводниковые сенсоры и разработанный на их основе газоанализатор внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» №608/GK-19-04 от 29апреля 2019 года). В результате за счет использования высокоселективного и чувствительного сенсора и отсутствия необходимости отбора и предварительной подготовки пробы достигается высокая экспрессность и точность контроля;

пполупроводниковые сенсоры в составе сигнализатора сероводорода внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» 685/GK-19-05 от 22 мая 2019 года). В результате сенсоры в составе сигнализатора сероводорода, засчет контроля содержания сероводорода в атмосферном воздухе обеспечивают техники безопасности в замкнутых экологических систем (производственных и административных зданиях)

Апробация результатов исследования. Результаты настоящего исследования доложены и обсуждены на 11 научно-практических конференциях, в том числе 2–международных и 9-республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ; из них 5 в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией республики к опубликованию основных результатов диссертаций (PhD), в том числе 3 статьи в республиканских и 2 статьи в международных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четерёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 106 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задача характеризуются объекти и предмет, показано со-

ответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе **«Золь-гель синтез пористых материалов с использованием темплатов (структуроуправляющих агентов)»** проанализированы теоретические аспекты и систематизированы исследования по темплат синтезу пористых материалов. Приведены свойства ПЭГ как СА. Расмотрены методы и средства контроля H_2S в технологических газах и химические сенсоры на основе мезопористых материалов. Анализ литературных данных позволил обосновать цели, задачи и выбор объектов исследования.

Во второй главе диссертации **«Технология изготовления и испытания полупроводниковых сенсоров сероводорода»** рассмотрены принцип и механизм действия ППС-H_2S. Разработка катализатора для селективного ППС-H_2S. Конструкция и технология сборки ППС с инертной подложкой на основе проволочной спирали из остеклованного платинового микропровода. Приготовление и метрологическая аттестация стандартных газовых смесей (СГС) H_2S с воздухом. Принцип действия ППС основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя ГЧМ при изменении состава анализируемой газовой среды. В работе создан ППС с ГЧМ на основе SiO_2 с добавками WO_3 и CuO, полученными с помощью золь-гель технологии, а также определены их сенсорных свойств по отношению к H_2S. При взаимодействии адсорбирующих молекул H_2S с поверхностными ионами кислорода протекает реакция:

$$H_2S(\text{газ})+3O^-(WO_3\ \text{твердый}) \rightarrow SO_2(\text{газ})+H_2O(\text{газ}) + 3e^- \quad (1)$$

В результате электрон переходит в зону проводимости WO_3, тем самым увеличивая проводимость WO_3. Отклик сенсора на H_2S определялся из соотношения:

$$S=\Delta R/R_{возд.}, \quad (2),$$

где: $\Delta R=(R_{возд.}–R_{газ})$, $R_{возд.}$–сопротивление сенсора в воздухе, $R_{газ}$–сопротивление сенсора в присутствии газа. Чувствительность оксида металла к газам связана с взаимодействием газообразных компонентов с адсорбированными ионам кислорода(O_2^-, O^-, O_2^-) на поверхности. Первоначально, когда наноматериал на основе оксида металла находится на воздухе, адсорбированный кислород захватывает электроны из зоны проводимости:

$$O_2(\text{г.})\leftrightarrow O_2(\text{адс.}) \quad (3)$$
$$O_2(\text{адс.})+e^- \rightarrow O_2^-(\text{адс.}) \quad (4)$$
$$1/2O_2+e^-\rightarrow O^-(\text{адс.}) \quad (5)$$

В результате чего образуется обедненная зона, увеличивающая сопротивление наноматериала. Следует отметить, что тип частиц адсорбированного O_2 сильно зависит от температуры. При более низкой температуре преобладают ионизированные молекулы O_2^-. При высокой температуре основными являются ионы O^- и O_2^-. Большая концентрация ионов O_2^-на поверхности WO_3 при комнатной температуре способствует большей эффективности взаимодействия между O_2^- и H_2S и, как

следствие, большей чувствительности сенсора. Электроны попадают в зону проводимости и ток, протекающий через газочувствительный слой, возрастает. Реакция между H_2S и O_2 сопровождается выделением энергии, поэтому молекулы SO_2, H_2O быстро десорбируются с поверхности. Высокая концентрация ионов O_2^- на поверхности плёнки способствует эффективному взаимодействию между O_2 и H_2S и, соответственно, большему отклику сенсора

Достоинством ППС на основе WO_3 является то, что они обладают малым временем отклика и высокой чувствительностью. Однако, их селективность недостаточно высока к отдельным компонентом смеси газов. Для увеличения селективности определения H_2S изучены активность и селективность Fe_2O_3, CoO, NiO, MnO_2, Cr_2O_3, CuO, WO_3 MoO_3, V_2O_5, Bi_2O_3 в процессе окисления горючих газов кислородом. Эксперименты проводили при 350°С в присутствии H_2S (2,20%), H_2 (2,20), CO (2,45%), CH_4 (2,50%) и NH_3 (2,20%). Наиболее высокая степень превращения H_2S наблюдается на WO_3, CuO, Fe_2O_3 и MnO_2 (табл.1).

Таблица 1

Результаты изучения активности оксидов металлов при окислении газов (температура 350°С, n=5, P=0,95)

Состав катализатора	Степень превращения, $\bar{x} \pm \Delta x$				
	H_2S	NH_3	CH_4	H_2	CO
Fe_2O_3	80,0±0,3	100,0±0,9	11,8±0,1	82,5±0,7	51,5±0,4
MnO_2	69,0±0,5	88,0±1,0	49,8±0,6	100,0±1,3	100,0±1,0
CuO	92,0±1,2	28,4±0,5	16,6±0,4	18,0±0,9	19,5±0,3
WO_3	100,0±1,4	56,0±0,4	42,0±0,4	98,0±1,1	41,1±0,5

Из изученных оксидов наиболее активными и селективными являются WO_3 и CuO. 100 %-ная степень превращения H_2S при 350°С обеспечивается в присутствии WO_3. Однако, присутствие WO_3 не обеспечивает селективность окисления H_2S. Из изученных катализаторов наиболее селективным оказался CuO. Поэтому дальнейшее исследование было проведено в присутствии бинарных смесей наиболее активных (WO_3,) и селективных (Cu) оксидов металлов. Опыты проводились при различных соотношениях WO_3 и CuO при 350°С. (табл.2.)

Таблица 2

Влияние соотношения WO_3 -CuO на их активность и селективность (содержание, % об.: H_2S -2.20, NH_3-2.20 H_2-2.20, CO-2,45, CH_4-2,50%)

Состав катализа тора, масс %	H_2S	NH_3	H_2	CO	CH_4
1CuO + 99 WO_3	81,0	7,3	6,5	4,3	1,8
5CuO + 95 WO_3	97,2	5,5	7,6	5,4	0,8
10CuO + 90 WO_3	100	5,2	8,6	7,6	0,8

Результаты опытов свидетельствуют о возможности использования 10CuO+90WO_3 в качестве газочувствительного слоя селективного ППС-H_2S.

Таким образом, в результате исследования активности и селективности индивидуальных и бинарных оксидов при окислении горючих газов подобран состав катализатора для газочувствительного материала сенсора H_2S. Подобранные катализаторы обеспечивают высокую селективность ППС в широком интервале температур и концентраций H_2S. Используемые в экспериментах сенсоры были изготовлены на основе пленок WO_3 и CuO.

В третьей главе **«Исследование тонких газочувствительных пленок состава SiO_2:WO_3 полученных с использованием темплата ПЭГ и без темплата методом золь-гель технологии».** В работе в качестве материала чувствительного элемента сенсора H_2S использовано WO_3. Преимуществом WO_3 перед другими оксидами является его химическая стойкость и простота изготовления пленок. Однако, в научно-технической литературе число исследований по оптимизации условий поликонденсации ТЭОС в присутствии солей W весьма ограничено. Поэтому проведение таких исследований и выработка на их основе рекомендаций по синтезу многофункциональных допированных силикатных покрытий, востребованных в сенсорике, весьма актуально. В качестве темплата во всех опытах использовали ПЭГ при оптимизации технологии золь-гель синтеза газочувствительных пленок. Мольные соотношения исходных компонентов варьировались в следующих интервалах: $Si(OC_2H_5)_4$:H_2O:C_2H_5OH:HC=(1-4):(1-40):(1-45):(0,01-0,3).

Влияние растворителя на устойчивость пленкообразующего раствора. В работе в качестве растворителя использован этиловый спирт и результаты экспериментов показали, что увеличение соотношения ТЭОС:этанол в растворе от 1:1 до 1:45 сопровождается уменьшением его плотности (ρ) от 0,9783 до 0,8350, т.е. 1,172 раз. В изученном диапазоне ТЭОС:этанол срок стабильности растворов составляет 4-18,5 суток от начала эксперимента. При этом самой высокой устойчивостью раствора соответствуют ТЭОС: этанол равной 1:30. При этом соотношении в течение 450 часов вязкость раствора сохраняется стабильно, что позволяет использовать его для изготовления газочувствительного элемента полупроводникового сенсора.

Влияние количества воды на свойства пленкообразующего золя. Исследование влияния воды на устойчивость, электропроводность, плотность и вязкость золя в процессе синтеза газочувствительных пленок проводили на этанольном растворе при мольном соотношении ТЭОС:H_2O от 1:1 до 1:40. На основании полученных результатов с учетом устойчивости раствора и растворимости пленкообразующих и легирующих добавок (солей металлов Wи Cu) оптимальным было выбрано соотношение H_2O/ТЭОС=20, при котором обеспечивается достаточно высокая устойчивость раствора (445) и однородность растворов с допантом (солей металлов Wи Cu).

Изучение влияния количества ТЭОС на свойства пленкообразующего раствора. Влияние содержания ТЭОС на устойчивость золя изучали в интервале его содержания в растворе от 1 до 4 моль. При увеличении количества ТЭОС в реакционных системах от 1 до 4 моль срок стабильности золя резко уменьшается (от 18,5 до 6,5 суток, т.е. в 2,85 раза). Использование низких концентраций ТЭОС позволяет получить однородный гель с большим сроком стабильности и без признаков седиментации.

Влияние количества кислоты (pH среды) на свойства плёнкообразующего раствора. Как показали результаты опытов наиболее оптимальным для получения газочувствительных пленок является соотношение ТЭОС:HC1 =0,05, при котором обеспечивается 450 часовая устойчивость раствора.

Влияние состава и содержания допанта на свойства пленкообразующего раствора. Особенности золь-гель систем, которые наиболее интересны для сенсорики, состоят в том, что золи на основе ТЭОС могут быть допированы неорганическими соединениями (солями). При окончательном формировании материала эти допанты легируют силикатную матрицу образуемого нанокомпозита, придавая ей необходимые газочувствительные свойства. В ходе экспериментов подробно рассмотрены процессы структурообразования в золях на основе ТЭОС в присутствии допанта на основе K_2WO_4. В результате этих опытов установлено, что добавки K_2WO_4 к исходному раствору приводят к увеличению его вязкости и уменьшению срока стабильности. Во всех исследованных системах с увеличением содержания K_2WO_4в растворе значение их вязкости возрастает. Кривая зависимости изменения вязкости раствора при оптимальном соотношении его компонентов (ТЭОС:этанол: H_2O:HC1=1:30: 20:0,05) представлено на рис. 1.

Рис. 1. Кривая зависимости вязкости раствора от времени. (содержание в растворе: ТЭОС:H_2O:этанол:HC1=1:30:20:0,05 моль)

а б в

Как видно из рис.1 в подобранных соотношениях исходных компонентов период созревания пленкообразующего раствора на основе ТЭОС равен 6,5 час (участок, а на рис.1), период, обеспечивающий получение газочувствительных пленок (участок б на рис.1) 18,5 суток и период старения (участок в) равной 3,5 суток в течение которого пленкообразующий раствор из жидкого переходит в твердое состояние.Было установлено, что увеличение температуры процесса с 20 до 40оС при незначительном изменении вязкости раствора приводит к резкому сокращению времени устойчивости раствора с 18,5 до 7,5 суток.

Нанесение, сушка газочувствительных пленок. в экспериментах по получению ГЧМ на основе оксида W использован метод погружения покрываемого образца в раствор. Согласно методу, модифицированные золи наносили методом погружения на поверхность пружин, изготовленных из остеклованного микропровода, предварительно обработанных в спирте и дистиллированной воде. Формирование пленки проводилось сушкой при температуре 20-40°С (в течение 60 минут) и отжигом при 120-600°С. Операцию погружения после сушки образцов повторяли несколько раз (в зависимости от потребности от 4 до 6 раз).

Таким образом, результаты исследования влияния различных факторов на золь-гель процесс, позволили разработать подходы к управлению процесса получения ГЧМ для ППС и создать широкую номенклатуру пленкообразующих растворов. Показано, что посредством технологии, основанной на золь-гель методе, возможно сформировать газочувствительные пленки на основе оксида вольфрама, которые обладают газочувствительностью к H_2S. Сенсорные элементы, созданные на их основе,

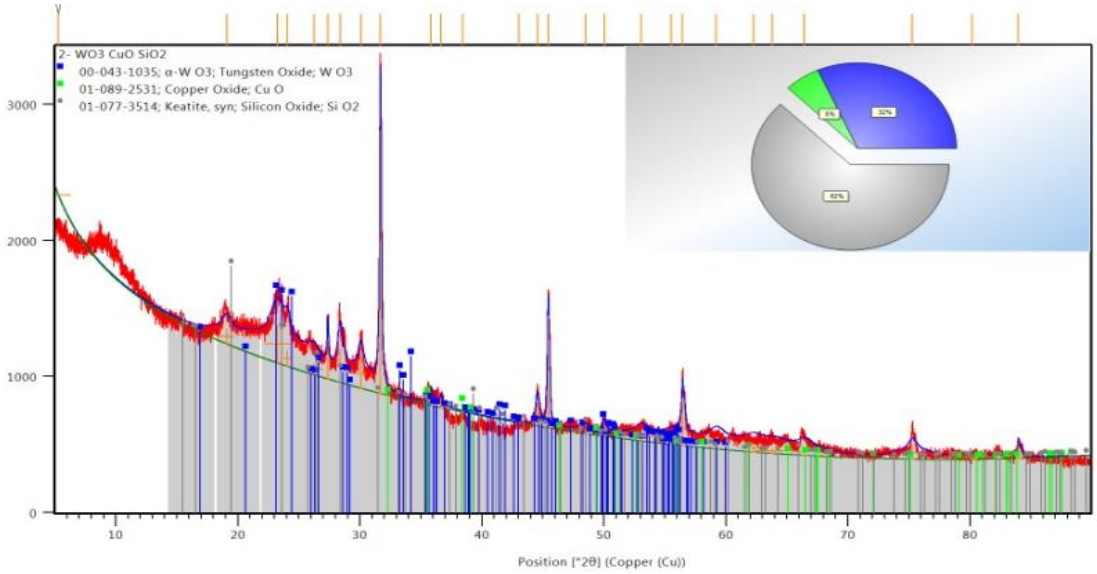


Рис.3. Рентгенограмма полупроводниковой пленки на основе WO_3 и CuO

Как видно из рис.3 в составе пленки полученной на основе ТЭОС, K_2WO_4 и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ при соотношении газочувствительных компонентов CuO:WO3 = 1:5 в присутствии ПЭГ содержатся: SiO_2-62%, CuO-6% и WO_3 32%. Результаты СЭМ показали, что поверхность данной плёнки является макропористой.

В четвертой главе **«Разработка и изучение метрологических характеристик полупроводникового сенсора сероводорода»** рассматриваются результаты разработки селективного (избирательного) ППС для контроля содержания H_2S и изучения его метрологических характеристик. Полученные результаты позволили разработать селективный ППС-H_2S, предназначенный для контроля количества H_2S в смеси газов и окружающей среде. Программа испытания сенсора в рабочем режиме включала специальные эксперименты, связанные с установлением времени готовности прибора, динамических и градуировочных характеристик, подбором температуры (напряжения питания), а также выявлением степени его селективности.

Определение времени готовности сенсора. Результаты определения времени готовности сенсоров сероводорода представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения времени готовности сенсоров сероводорода

Время от начала работы сенсора (τ), сек	Состав ГЧМ			
	SiO_2/WO_3	SiO_2/WO_3-1%CuO	SiO_2/WO_3-5%CuO	SiO_2/WO_3-10%CuO
	Проводимость газочувствительного слоя, 1/R мОм$^{-1}$			
6	0,2604	0,3101	0,3836	0,5198
9	0,2745	0,3269	0,4045	0,5480
12	0,2830	0,3368	0,4172	0,5650
15	0,2828	0,3370	0,4170	0,5650
20	0,2830	0,3370	0,4170	0,5650

Как видно из данных приведенных в таблице, время готовности разработанных сенсоров независимо от состава ГЧМ равно 12 сек.

Динамические характеристики сенсора сероводорода ППС-H_2S. Проверка динамических характеристик ППС-H_2S включает в себя изучение его временных

характеристик, то есть время переходных процессов. Результаты определения динамических характеристик ППС-H_2S приведены в табл. 4.

Таблица 4

Динамические характеристики полупроводникового сенсора сероводорода

№ п/п	Концентрации H_2S, мг/м^3 (об.%)	Динамические характеристики сенсора*	Время, с.				
			ППС-1	ППС-2	ППС-3	ППС-4	ППС-5
Концентрации H_2S 100 мг/м^3							
1	100	$t_{0,1}$	1	2	1	1	2
2	100	$t_{0,65}$	4	3	5	5	4
3	100	$t_{0.9}$	7	7	7	8	8
4	100	$t_п$	9	10	10	10	9

*$t_{0,1}$ - время начала реагирования, с; $t_{0,65}$ – постоянное время, с; $t_{0.9}$- время установления показаний, с; $t_п$ - полное суммарное время измерения, с.

У разработанных сенсоров время начала реагирования ($t_{0,1}$)- 1-2 с, постоянное время ($t_{0,65}$) не более 5 с, а время установления показаний ($t_{0,9}$)- достигает 8с и полное время измерения ($t_п$) 9-10с. Приведенные данные показывают возможность экспрессного определения H_2S разработанными сенсорами.

Зависимость сигнала ППС-H_2S от температуры. Чувствительность сенсора к H_2S существенно зависит от температуры. Исследование газочувствительности сенсора H_2S от температуры проводили динамическим методом в диапазоне 50 - 500°С с интервалом 50°С. Результаты исследований зависимости проводимости WO_3 от температуры в присутствии H_2S показывают, что существует относительно узкий температурный интервал (325-350°С), в котором чувствительность ГЧМ к определяемому газу максимальна. Сопоставление зависимости сигнала сесора от температуры термостата и напряжения питания нагревателя, представлено на рис 4.

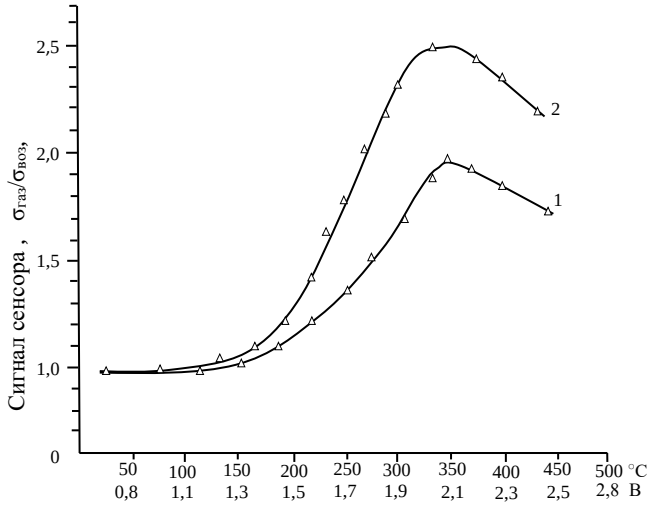


Рис.4. Зависимость сигнала ППС-H_2S от температуры (°С) и напряжения питания (В) сенсора. Точка-температура, линия-напряжение питания нагревателя сенсора 1-SiO_2/WO_3-5%CuO; 2-SiO_2/WO_3-10%CuO.

Как видно из приведенных данных, наиболее высокие сигналы ППС-H_2S наблюдаются, соответственно, при значениях питания, равных 2,0-2,1 В. Поэтому все последующие опыты проводились при этих значениях питания.

Чувствительность ППС к воздействию H_2S. Чувствительность сенсоров, построенных на принципе изменения проводимости ГЧМ, к H_2S определялась по отклику сенсора при воздействии газа известной концентрации (250 мг/м^3) при постоянной температуре (350°С). На рис. 5 показан отклик сенсора на основе пленок WO_3 на H_2S**.** Из которого следует, что наиболее высокой чувствительностью к H_2S обладает сенсор на основе SiO_2/WO_3+10% CuO.

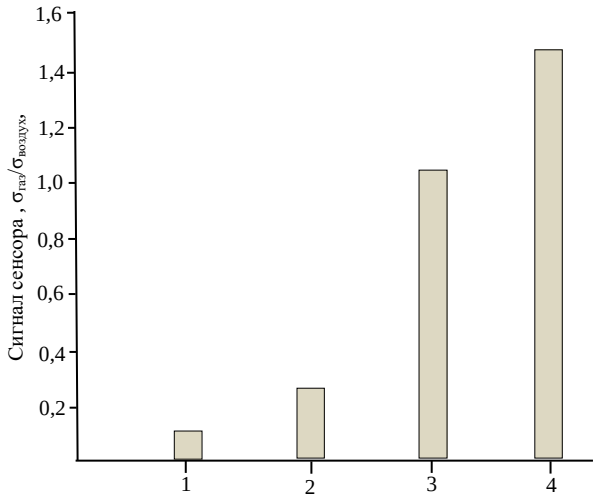


Рис. 5. Отклик сенсора на основе WO_3 на H_2S при темпратуре 350°С (содержание H_2S в смеси 250 мг/м^3)

1-SiO_2/WO_3; 2 -SiO_2/WO_3 + 1%CuO;
3- SiO_2/WO_3+5%CuO; 4- SiO_2/WO_3+10%CuO.

Было установлено, что в присутствии данного ГЧМ в широком интервале концентраций H_2S чувствительность сенсора имеет наибольшее значение.Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к сероводороду соответственно в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

Градуировочная характеристика полупроводникового сенсора H_2S. Зависимость сигнала ППС-H_2S от концентрации H_2S в смеси приведена в таблице 5.

Таблица 5

Результаты изучения зависимости аналитического сигнала сенсора ($\sigma_{газ}/\sigma_{возд}$) от количества определяемого компонента (C_{H2S}) в смеси

H_2S в смеси, мг/м^3	Состав газочувствительной плёнки			
	SiO_2	SiO_2/WO_3-1%	SiO_2/WO_3-5%	SiO_2/WO_3-10%
	Сигнал сенсора, $\sigma_{газ}/\sigma_0$, относит. единеца			
30	0,10	0,20	0,35	0,51
50	0,13	0,24	0,50	0,81
300	0,25	0,48	1,38	1,88
660	0,50	0,85	2,20	3,26
750	0,61	1,01	2,52	3,71

Как следует из приведенных данных, в широком интервале (50-750 мг/м^3) зависимость сигнала ППС-H_2S от концентрации H_2S в ПГС имеет прямолинейный характер. Найденные значения основной, абсолютной и приведенной погрешностей разработанных сенсоров намного меньше, чем допустимые их значения по ГОСТу.

Селективность полупроводникового сенсора сероводорода. Селективность работы ППС-H_2S определяли в присутствии H_2, CO и CH_4 при температуре 350 °С с применением стандартных газовых смесей. Средние результаты, полученные при установлении селективности ППС, представлены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты проверки селективности полупроводникового сенсора сероводорода ППС-H_2S (n=5, P=0,95)

Состав газовой смеси, мг/м3	Найдено сероводорода, мг/м^3					
	ППС-H_2S №1		ППС-H_2S №2		ППС-H_2S №3	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr10^2$
H_2S-563±воздух (ост)	560±3	1,7	566±5	1,5	565±3	1,4
H_2S-563±H_2-604±возд(ост)	562±2	1,4	562±4	1,4	562±3	1,6
H_2S-563±CO-830±воздух(ост)	559±3	1,6	565±3	1,5	562±4	1,6
H_2S-563±CH_4-540±воздух(ост)	560±4	1,2	564±4	1,1	564±5	1,4

Как следует из полученных данных, наличие в анализируемой смеси (H_2S+воздух) оксида углерода (до 830 мг/м^3), водорода (до 604 мг/м^3) и метана (до 540 мг/м^3) не влияет на значение выходного сигнала сенсора сероводорода. Погрешность определения ППС-H_2S за счет неизмеряемых компонентов не превышает 1,5 %.

Проверка диапазона измерений и основных погрешностей сенсора ППС-H_2S. Основная погрешность (Δ) в изученном диапазоне (50-1000 мг/м^3) концентраций определялась как разность между показаниями сенсора и истинными значениями концентрации, отнесенными к диапазону измерения (табл.7.)

Таблица 7

Результаты определения основной погрешности сенсора ППС- H_2S (n=5, P=0,95)

Введено H_2S мг/м^3	Найдено H_2S мг/м^3	Найденные значения погрешности		Допучтимые по ГОСТу осн. прив. погреш (γ),%
		Основн.абс.(Δ)	Основ.прив.(γ),%	
50	51	1	0,1	±5,0
500	496	4	0,4	±5,0
1000	993	7	0,7	±5,0

Как следует из данных табл. 7, найденные значения погрешности ППС-H_2S намного меньше, чем допустимые по ГОСТу. Проверку дополнительной погрешности ППС-H_2S, обусловленной изменением температуры окружающей среды, проводили в диапазоне - 10 − +50°С. При этом установлено, что дополнительная погрешность ППС-H_2S от изменения температуры газовой среды не более 1,0 %, причем во всех случаях намного меньше, чем основная погрешность самого прибора. Испытания на действие давления проводились в интервале 600-900 мм.рт.ст. В изученном диапазоне изменение давления газовой среды практически не оказывает влияния на значение выходного сигнала сенсора.

Устойчивость прибора к перегрузкам по концентрации. Проверка устойчивости ППС-H_2S к перегрузкам по концентрации H_2S проводилась при содержании H_2S в смеси 2500 мг/м^3. В качестве контрольной смеси использовалась газовая смесь, где концентрация H_2S равна 500 мг/м^3. Результаты проведенных экспериментов показали, что ППС-H_2S в изученном интервале концентраций выдерживает перегрузки по испытуемому параметру (табл. 8).

Таблица 8

Результаты проверки устойчивости ППС к перегрузкам по концентрациям

H_2S в смеси, мг/м^3	Сигнал до и после воздействия перегрузки, мг/м^3		Осн.абс. погрешность	Допуст. знач. осн. погреш. по ГОСТу
	до воздействия	после воздействия		
C_{H2S} -500	506±5	512±5	6	±0,25%
C_{H2S} -2500	2497±9	2504±6	7	±0,25%

Значение дополнительной погрешности ППС-H_2S при воздействии перегрузочной концентрации на работу прибора не превышает 0,03 об.%.

Таким образом, разработан ППС-H_2S для мониторинга H_2S. Установлено, что в диапазоне концентраций H_2S 50-1000 мг/м^3 зависимость сигнала от количества H_2S имеет прямолинейный характер. Найденные значения основной, абсолютной и приведенной погрешностей разработанных сенсоров намного меньше, чем допустимые их значения по ГОСТу. Суммарная дополнительная погрешность сенсора за счет изменения температуры и давления газовой среды во всех случаях составляла не более ±1,5 %.

Сравнительные испытания метрологических параметров полупроводниковых сенсоров сероводорода на основе SiO_2/WO_3-10%CuO и SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ. С использованием темплат-синтеза в присутствии ПЭГ синтезирован пористый ГЧМ на основе ТЭОС, WO_3 и CuO. Данный материал был использован для изготовления селективных ППС-H_2S. В опытах изучены сравнительные характеристики SiO_2/WO_3-10%CuO и SiO_2/WO_3-10%CuO +ПЭГ в процессе анализа смеси H_2S содержащих газов. Испытаниям подвергалась партия (5 шт) ППС-H_2S, изготовленная на основе ГЧМ SiO_2/WO_3-10%CuO и SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ.

Зависимость величины сигнала ППС-H_2S от температуры изучали в диапазоне 50-500 ^{0}C. Эксперименты проводились на примере ГС с концентрацией H_2S 250 мг/м^3. Полученные при этом результаты представлены на рис. 6, где также приведены результаты по установлению зависимости сигнала от температуры для плёнки аналогичного состава (SiO_2/WO_3-10%CuO) синтезированной без темплата.

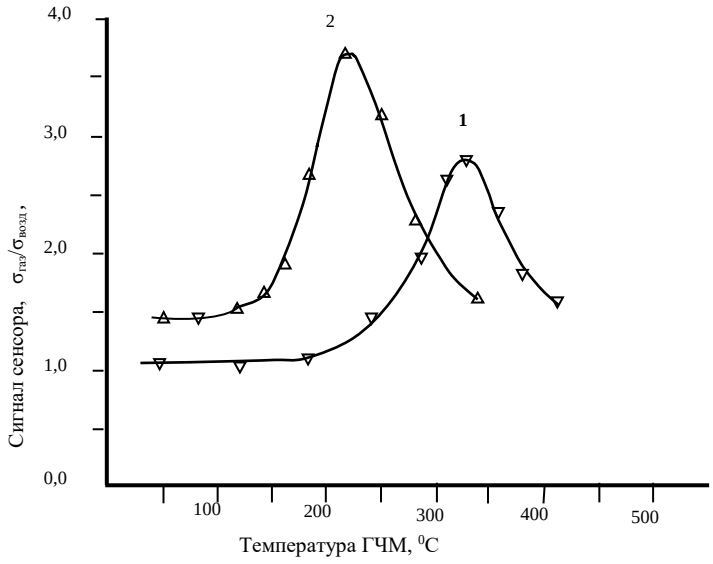


Рис.6.Зависимость сигнала сенсора сероводорода от температуры опыта

1. SiO_2/WO_3-10% CuO;
2. SiO_2/WO_3-10% CuO+ПЭГ

Как следует из приведенных данных (рис. 6) оптимальным для сенсора на основе SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ является 200-210°C. Сравнение результатов испытания сенсора на основе SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ и SiO_2/WO_3-10%CuO позволили выявить следующие закономерности:-темплат-синтез ГЧМ на основе WO_3 и CuO обеспечивает снижение оптимального значения температуры сенсора от 325°C (для SiO_2/WO_3-10%CuO) до 205°C (для SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ) т.е на 1,58 раза. Было установлено, что время готовности разработанных сенсоров на основе SiO_2/WO_3-10%CuO и SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ соответственно равно 15 и 9 секундам. Следовательно, использование пористого ГЧМ на основе SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ обеспечивает готовность сенсора к работе на 1,67 раза быстрее, чем сенсора на основе SiO_2/WO_3-10%CuO.

Результаты проведенных экспериментов по определению градуировочной характеристики ППС-H_2S представлены на рис. 7.

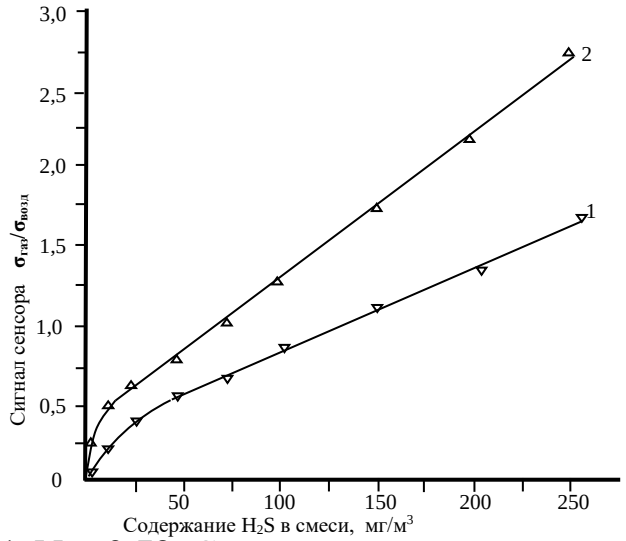


Рис.7. Зависимость сигнала ППС-H_2S от содержания H_2S в стандартной смеси:
1-SiO_2/WO_3-10%CuO.
2-SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ

Как следует из приведенных данных, применение в качестве ГЧМ, полученного методом темплат-синтеза, обеспечивает высокую чувствительность по сравнению с ГЧМ, синтезированного без темплата. Например, при концентрации H_2S в смеси 250 мг/м^3 сигнал сенсора для SiO_2/WO_3-10%CuO и SiO_2/WO_3-10%CuO+ПЭГ соответственно равнем 1,55 и 2,78. Следовательно использование темплат синтеза обеспечивает увеличение сигнала сенсора в 1,8 раза. Начало прямолинейного участка сигнала для сенсора на основе SiO_2/WO_3+10%CuO соответствует 45-50 мг/м^3 для ГЧМ, полученного темплат синтезом 7-10 мг/м^3. Газочувствительность к H_2S пленки полученной с участием темплата возрастает в 1,8 раз по сравнению с пленкой такого же состава, полученной без темплата. Также время отклика и восстановления газочувствительного материала при использовании темплата уменьшается более, чем в 2 раза. Рабочие температуры понижаются от 350 ºС до 200 ºС.

Для подтверждения правильности и воспроизводимости показаний созданного сенсора было проведено определение сероводорода разработанным нами полупроводниковым методом и другими независимыми широко используемыми методами(табл.9)

Таблица 9

Результаты сравнительных оценок, полученные при определении сероводорода различными методами (n=5, P=0,95).

Введено H_2S, мг/м^3	Найдено сероводорода, (мг/м^3)									
	Хроматографический		Термокаталитический		Фотоколориметрический		Потенциометрический		Полупроводниковый	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10^2
59,1	58,5±0,3	0,4	58,1±0,3	0,4	59,9±0,2	0,3	58,3±0,1	1,4	58,3±0,1	1,4
197,0	196,3±1,7	0,7	195,0±1,2	0,5	196,0±2.2	0,9	194,0±1,9	0,8	194,0±1,9	0,8
952,0	952,0±7,4	1,7	951,5±8,5	1,8	951,9±8.0	3,0	951,0±7,4	2,3	951,0±4,4	1,9

Как видно из приведенных данных, полупроводниковый сенсор по правильности и воспроизводимости не уступает известным методам, сохраняя при этом следующие преимущественные характеристики: экспрессность, портативность, простоту в эксплуатации и изготовлении, быстродействие, несложное аппаратурное оформление.

Таким образом, можно заключить, что на основании полученных экспериментальных данных и достигнутых теоретических предпосылок разработан селективный сенсор для определения сероводорода в широком интервале изменений исследованных параметров. Сенсор может работать в непрерывном режиме в раз-

личных системах контроля сероводорода, а также в сочетании с устройствами сигнализации при индикации утечки и накопления сероводорода.

ВЫВОДЫ

1. В широком интервале параметров изучено влияние состава и соотношения компонентов исходного раствора на кинетику темплат синтеза газочувствительных материалов. Установлены, оптимальные соотношения компонентов (ТЭОС:H_2O:этанола:НС1) и температурно-временные режимы темплат синтеза пленочных структур нанокомпозитов (SiO_2-WO_3+CuO) методом золь-гель технологии.

2. На основе результатов исследования влияния различных факторов разработан подход к управлению процессом получения ГЧМ для ППС и создана широкая номенклатура пленкообразующих растворов. Вкявлено возможность создания газочувствительных пленок методом золь-гель технологии на основе оксида вольфрама, которые обладают газочувствительностью к сероводороду.

3. На основе полученных газочувствительных материалов предложено селективные полупроводныковые сенсоры состоящие из полупроводникового слоя (WO_3+CuO), инертной подложки и нагревателя. Минимальные размеры сенсоров позволили снизить потребляемую мощность до 100 мВт, что дает возможность их успешного применения в малогабаритных и автономных приборах. Изготовленные сенсоры предназначены для обнаружения присутствия в атмосфере H_2S в концентрациях на уровне ПДК и более.

4. Изучены метрологические характеристики и эксплуатационные параметры разработанных сенсоров. Установлены, что разработанный ППС-H_2S характеризуется высокой точностью, воспроизводимостью и экспрессностью. Значение относительного стандартного отклонения (Sr) за счет неизмеряемых компонентов не превышает 0,05.

5. Изученны закономерности адсорбции на ГЧМ и с использованием РФА, СЭМ; определены состав и структура ГЧМ. Установлено, что поверхность образца пленок в отличие от пленки, синтезированной без темплата, имеет пористую структуру.

6. Установлено, что газочувствительность к H_2S, пленок полученных с участием темплата возрастает в 1,8 раз по сравнению с пленкой токого же состава полученной без темплата. Время отклика и восстановления газочувствительного материала при использовании темплата уменьшается более чем в 2 раза. Рабочая температура понижается от 350 до 200ºС.

SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES PhD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

BEGMATOV RIZAMAT

TEMPLATE SYNTHESIS OF GAS-SENSITIVE ORGANIC-INORGANIC MATERIALS FOR SEMICONDUCTOR SENSORS

02.00.02-Analytical chemistry

DISSERTATION ABSTRACT OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMICAL SCIENCES

Samarkand–2020

The dissertation theme of doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with number B2019.2.PHD/K179

Dissertation was carried out at Samarkand State University.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the scientific council website *www.samdu.uz* and Information-educational portal «ZiyoNet» *www.ziyonet.uz*.

Scientific supervisor:	**Abdurakhmanov Ergashboy** doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	**Sultonov Marat** doctor of chemical sciences, docent
	Rakhmatov Khudoyor candidatt of chemical sciences
Leading organization	**National University of Uzbekistan**

The defense will take place on «___» _____2020 at «____» o`clock at the meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University. Address:140104,Samarkand city, University Blvd.,15,Department of Chemistry, 3rd floor, room 305. Tel: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40,e-mail: devonxona@samdu.uz

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Samarkand State University under №__ Address:140104, Samarkand city,University Blvd.,15. IRC, Ph.: (+99866) 239-11-51.

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____2020 y.
Protocol at the register № _____ dated «____»_____2020 y.

A.Nasimov
Deputy chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

Sh.Sayitqulov
Scientific secretary of the scientific council
awarding scientific degrees,
candidate of chemical sciences, dotsent

S.Aranbaev
Deputy chairman of scientific seminar at scientific
council on awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, dotsent

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the template synthesis of organo-inorganic gas-sensitive materials and the development of selective semiconductor gas sensors for hydrogen sulfide based on the obtained nanomaterials.

The objects of the research work are metal oxides (W, Cu), TEOS, PEG and exhaust gases from oil and gas refineries and standard gas mixtures.

The scientific novelty of the research work is as follows**:**

for the first time, the possibility of preparation of GSMs based on oxides of W and Cu with the help of template synthesis using the sol-gel technology to determine H_2S microconcentrations in a gas mixture was proved;

it was proven that GSM based on SiO_2-WO_3 obtained by sol-gel synthesis in the presence of PEG leads to the decrease in the temperature threshold, the increase in the sensitivity and speed of SCS-H_2S;

the high selectivity of SCS for H_2S in the presence of H_2, CO, and CH_4 was proven using GSM based on SiO_2/WO_3+CuO;

the influence of various factors on the metrological, operational and other parameters of SCS-H_2S was determined.

Implementation of research results. Based on the results of a scientific research on the development of chemical sensors for monitoring hydrogen sulfide from atmospheric air:

the semiconductor sensors and the gas analyzer developed on their basis were introduced into the practice of the analytical laboratory of «Muborak Gas Processing Plant» LLC (certificate of LLC «Muborak Gas Processing Plant»No.608/GK-19-04 dated April 29, 2019). As a result, due to use of a highly selective and sensitive sensor and the absence of the need for sampling and preliminary preparation of the sample, high expressivity and accuracy of control were achieved;

semiconductor sensors as part of a hydrogen sulfide detector were introduced into the practice of the analytical laboratory of Muborak Gas Processing Plant LLC (reference from Muborak Gas Processing Plant LLC 685 / GK-19-05 of May 22, 2019). As a result, the sensors in the hydrogen sulfide signaling device, by monitoring the content of hydrogen sulfide in the air provide safety measures in closed ecological systems (industrial and administrative buildings)

The structure and volume of the dissertation.

The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusion, list of references and appendixes. The dissertation is presented on 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; I part)

1.Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Газовые сенсоры сероводорода на основе полупроводниковых пленок SiO_2/WO_3-CuO//Universum: химия и биология: научный журнал.-Москва, 2019.–№ 12(66).-С.14-18. (02.00.00.,№2)

2.Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Абдурахманов Э. Золь-гель метод формирования металлоксидных газочувствительных пленок на инертной подложке//Евразийский союз ученых (ЕСУ) Ежемесячный научный журнал.-Москва, 2019.-№ 9 (66).-С.29-32. (№5 Global Impact factor IF.-0.388)

3.Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Влияние состава и содержание растворителя на кинетику процесса гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана//Научный вестник СамГУ.-Самарканд, 2019.-№5.–С.133-136. (02.00.00.,№9)

4.Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Холмирзаев Ф.Ф., Абдурахманов Э. Некоторие характеристики полупроводникового сенсора сероводорода// Вестник НУУз.-Ташкент, 2019.-№ 3/1.-С.123-128. (02.00.00.,№12)

5.Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Холбоев О.Н., Бегимкулов Ж.Н., Абдурахманов Э. Водород сульфидни аниқловчи яримўтказгичли сенсор яратиш ва унинг метрологик тавсифини ўрганиш//«Композицион материаллар» илмий-техникавий ва амалий журнали.-Ташкент,-2019.-№3.-Б.134-135. (02.00.00.,№4)

II бўлим (II часть; II part)

6.Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Кабулов Б.Д. Изучение влияния количества ТЭОС и кислоты (pH среды) на свойства плёнкообразующего раствора.// Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Журнал научных публикаций.-Москва,-2015.-№ 10.-С.27-30.

7.Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Кабулов Б.Д. Исследование влияния растворителя на процесс гидролитической поликонденсации ТЭОС.//Вестник современной науки.- Волгоград,-2015.-№ 9.-С.6-10.

8.Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Д. Изучение влияние количества воды на свойства пленкообразующего золя.//Международный научный журнал «Символ науки».-Уфа,-2015.-№10.-С.51-53.

9.Абдурахманов И.Э. Муродова З.Б., Бегматов Р., Абдурахманов Э.Разработка селективных газовых сенсоров с спользованием наноматериалов, полученных с применением золь-гель процесса //Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар: Республика илмий – амалий анжумани материаллари.-Фарғона, 2015.-С.48-50.

10.Абдурахманов И.Э., Муродова З.Б., Эшқобилова М.А., Турсунова Г.Х., Бегматов Р.Х. Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газ сезгир материаллар синтези назарий асосларини тадқиқ этиш//Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари IV республика илмий-амалий анжумани материаллари.-Термиз, 2017.-Б.62-63.

11.Муродова З.Б., Эшқабилова М. Абдурахманов И.Э., Бегматов Р., Абдурахманов Э. Синтез нанокомпозиционных газочувствительных материалов на основе оксидов металлов и тетроэтоксисилана с применением золь-гель технологии// Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современной технологии получения и переработки композиционных и нанокомпозиционных материалов».-Ташкент, 2017.-С.193-194.

12.Мурадова З.Б., Абдурахманов И.Э., Эшкабилова М.Э., Турсунова Г.Х., Бегматов.Р.Х., Бегимкулов Ж., Абдурахманов Э. Сенсоры для определения некоторых токсичных веществ в воздухе// Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари Республика илмий-амалий анжумани материаллари.-Урганч, 2017.-С.173-175.

13.Бегматов Р.Х., Бегимкулов Ж.Н., Кучкаров О.А., Абдурахманов И.Э., Юнусов Ф.У., Абдурахманов Э. Выбор композиционных материалов для чувствительных элементов газовых сенсоров//Современные технологии получения и переработки композиционных и нанокомпозиционных материалов: Республиканской научно-технической конференции. Ташкент: ГУП «Фан ва тараққиёт», 2018.-С.298-299.

14.Бегматов Р.Х., Турсунова Г.Т., Худайбердиев Б.Ш., Абдурахманов И.Э., Юнусов Ф.У., Абдурахманов Э. Методы формирования газочувствительных металлоксидных пленок.//Современные технологии получения и переработки композиционных и нанокомпозиционных материалов: Республиканской научно-технической конференции. Ташкент: ГУП «Фан ва тараққиёт», 2018.-С.296-298.

15.Бекмуродова К.Д., Норкулова Н.И., Бегматов Р.Х., Муродова З.Б., Абдурахманов Э. Органо-ноорганик нанокомпозит материалларни газ сенсорлари селективлиги ва сезгирлигини таъминлашда қўллаш//Нефть ва газ комплексида бурғилаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари: Республика илмий-техник анжумани материаллари.- Қарши,-2018.-Б.435-439.

16.Бегматов Р., Абдурахманов Э. Темпаатннй синтез и его роль в формировании газочувствительных пленок.// Bioorganik kimyo fani muammolari. IX Respublika yosh kimyogarlar konferensiyasi materiallari. -Namangan.-2019.C.84.

17.Абдурахманов И.Э., Мамирзаев М.А., Эшкобилов М.Э., Бегматов Р.Х., Турсунова Г.Х., Кучкоров О. Создание селективных термокаталитических и полупроводниковых сенсоров для аналитического мониторинга состава смеси газов// Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари: Республика илмий-назарий анжуман материаллари.-Нукус, 2019.-С.31-32.

18.Бегматов Р., Холмирзаев Ф., Абдурахманов Э. Сенсор для конторя микроконцентрации сероводорода//Озиқ-овқат хавфсизлиги: миллий ва глобал омиллар: Халқаро илмий-амалий конференция материаллари.-Самарқанд, 2019. -С.199-200.

19.Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Динамические характеристики полупроводникового сенсора H_2S на основе нанокомпозита SiO_2/WO_3+CuO//LIX Международные научные чтения (памяти Келдыша М.В.): Сборник статий Международной научно-практической конференции.-Москва: ЕФИР, 2019. С.18-21.

Автореферат «Самарқанд давлат университети Илмий ахборотномаси»
таҳририятида таҳрир қилинди.

2020 йил 15 февралда таҳририй-нашриёт бўлимига қабул қилинди.
Қоғоз бичими 60x84 1/16 “Times New Roman” гарнитураси.
Офсет қоғози. Адади 80 нусха Буюртма № 02/6

СамДУ таҳририй –нашриёт бўлимида чоп этилди.
140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15