

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМАНОВ ИЛХОМ ЭРГАШБОЕВИЧ

**МЕТАЛЛООКСИД КОМПОЗИТЛАР АСОСИДА ЗАҲАРЛИ ВА
ПОРТЛОВЧАН ГАЗЛАРНИ АНИҚЛОВЧИ КИМЁВИЙ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

02.00.02-Аналитик кимё
(кимё фанлари)

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of doctor of science (DSc) dissertation abstract

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич

Металлооксид композитлар асосида захарли ва портловчан газларни аниқловчи кимёвий сенсорлар яратиш..... 3

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич

Создание химических сенсоров на основе металлооксидных композитов для определения токсичных и взрывоопасных газов..... 27

Abdurakhmanov Ilkhom Ergashboyevich

Creation of chemical sensors based on metal oxide composites for the detection of toxic and explosive gases..... 51

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 55

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМАНОВ ИЛҲОМ ЭРГАШБОЕВИЧ

**МЕТАЛЛООКСИД КОМПОЗИТЛАР АСОСИДА ЗАҲАРЛИ ВА
ПОРТЛОВЧАН ГАЗЛАРНИ АНИҚЛОВЧИ КИМЁВИЙ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

**02.00.02-Аналитик кимё
(кимё фанлари)**

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Ташкент – 2021

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда сўнгги йилларда саноатнинг тез суръатлар билан ривожланиши натижасида вужудга келган экологик муаммоларни ҳал этишда, айниқса, атмосфера ҳавоси мониторинги муаммосини ҳал этишда селектив усуллар ва сезгир кимёвий сенсорларни қўллаш муҳим аҳамиятга эга бўлмоқда. Айниқса, бу борада нанотехнологияларни қўллаш орқали кичик ўлчамли, ишлаш ресурси катта, юқори аниқлик ва тезкорликни таъминловчи сенсорлар ишлаб чиқариш ва уларнинг қўлланиш соҳасини кенгайтириш муҳим илмий-амалий аҳамиятга эга.

Жаҳонда атроф-муҳитни ифлослантирувчи енгил алангаланувчан ва портловчан бирикмаларни, жумладан NH_3 , H_2S ва CH_4 нинг мониторингида кимёвий сенсорлар кенг қўлланилиб келинмоқда. Шу сабабли NH_3 , H_2S CH_4 ни юқори сезгир ва тезкор газсезгир материаллари ва кимёвий сенсорларини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада металл оксидларидан фойдаланган ҳолда селектив ГСМ лар ҳосил қилиш жараёнлари кинетик қонуниятларини ва механизмини аниқлаш ва юқори эффектив кимёвий сенсорлар ишлаб чиқиш алоҳида аҳамият касб этади.

Республикамизда маҳаллий хом-ашёлар асосида янги турдаги нано тузилишли материалларни ишлаб чиқариш ва уларни халқ хўжалигининг турли тармоқларига жорий этишга катта эътибор қаратилган. Натижада нано тузилишли газсезгир материалларни олиш ва улар асосида саноат, тиббиёт, экология муаммоларини ҳал этувчи рақобатбардош, селектив газ сенсорлари яратишга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида¹ «Маҳаллий хом ашёни чуқур қайта ишлашга асосланган юқори қўшимча қийматли маҳсулот ва технологияларнинг янги турларини ишлаб чиқариш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда маҳаллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада газ аралашмалари таркибидан NH_3 , H_2S ва CH_4 ни назорат қилиш учун замонавий усуллар ва ишончли, селектив яримўтказгичли сенсорлар яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратадбирлари тўғрисида» ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш» тўғрисидаги, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида» ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги фармони.

ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Яримўтказгич материаллар ва юқори селектив газ сенсорлар яратишга йўналтирилган илмий тадқиқотлар дунёдаги етакчи илмий марказлар ва университетларида, жумладан: Institute of New Catalytic Materials Science (Хитой); The University of California (АҚШ), Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Ҳиндистон); Hunter Institute of Institut (Германия), University of Bucharest (Руминия), Россия кимё-технология университети, Санкт-Петербург давлат технология институти, Томск политехника университети (Россия); Ўзбекистон Миллий университетида, Самарқанд давлат университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Юқори сезгир ва селектив сенсорларга бўлган талабнинг ошганлиги боис бу сенсорларни ишлаб чиқишга оид жаҳонда олиб бориладиган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: углерод нанотрубкаси ва тетрабутилортотитанат асосида гибрид газсезгир материаллар олиш усули таклиф этилган (University of Cambridge, Буюк британия); жуда юқори сезгирликка эга бўлган водороднинг ультрамикрoконцентрацияси мавжудлигини аниқловчи селектив наносенсорлар яратилган (The University of California, АҚШ); барий билан легирланган церий диоксиди асосида намликни аниқловчи сенсорни яратишнинг янги усули таклиф этилган (Department of Applied Physics, Chongqing University, Хитой); кичик ўлчамли кислород сезгир сенсор ишлаб чиқилган (University of Pittsburgh, АҚШ); детектор сезгирлигини ошириш мақсадида Россиялик тадқиқодчилар томонидан графен асосида тайёрланган датчикдан фойдаланилган (Микроэлектрон технология институти, Россия); металл оксидлари асосида наноматериаллар синтези амалга оширилган ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари текширилган (Ўзбекистон Миллий университети, Ўзбекистон).

Дунёда юқори сезгир кимёвий сенсорлар яратиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: газсезгир материаллар (ГСМ) таркибини ва уларнинг олишни оптимал шароитларини танлаш; яримўтказгичли сенсорларнинг сезгирлиги селективлиги ва экспресслигини ошириш; тиббиёт ва экология муаммоларини ҳал этувчи юқори эффектив кичик ўлчамли сенсорлар ишлаб чиқиш, мавжуд сенсорларнинг аналитик, метрологик ва техник кўпсатгичларини яхшилаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида газсезгир материалларнинг золь-гель синтези ва заҳарли газларни аниқловчи кимёвий сенсорлар ишлаб чиқишга қаратилган тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Етакчи илмий марказларда тетрээтоксисилан асосида темплат иштирокида газга сезгир нанокөмөзитлар яратишга йўналтирилган тадқиқотлар бажарилмоқда. Хусусан, чет эл тадқиқотчиларидан Zampieri A., Selvam T., Hermann R., Finazzi V., Brambilla G., Richardson D., Аверин И.А., Мошников В.А., Шапошник А.В., Звягин А.А., Биренберг И.Э., Сысоев В.В и Лашков А.В. лар ўз ишларида газсезгир нанокөмөзит материаллар синтези ва заҳарли газларни назорати учун сезгир сенсорлар яратишга, катта этибор қаратишган. Ўзбекистонда ҳам нано тузилишли материаллар олиш ва улар асосида газлар анализи учун кимёвий сенсорлар ишлаб чиқишга йўналтирилган ишлар ривожланмоқда. Ушбу йўналишнинг ривожига республикаимиз олимларидан Б.Д. Кабулов, О.Н. Рузимуратов, Х.И. Акбаров, З.А. Сманова, А.М. Насимов, Э. Абдурахманов, М.М. Султанов, З.З. Яхшиева ва бошқалар мураккаб аралашмалар айрим компонентларини аниқдаш усуллари ва сенсорларини ишлаб чиқиб ўз ҳиссаларини қўшганлар. Натижада электрокимёвий, ионизацион, термокимёвий сенсорлар яратиш соҳасида маълум ишлар амалга оширилган. Лекин аммиак, водород сульфиди, метан сингари газларнинг селектив яримўтказгичли сенсорларини яратиш соҳасида тадқиқотлар олиб борилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот режасининг ИДТ-12-07 “Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газга сезгир орғано-ноорғаник наноматериаллар синтезининг физик-кимёвий асосларини яратиш” (2012-2014 йй.) ва ОТ-Ф7-84 “Исследование теоретических основ разработки газо-чувствительных материалов для нового поколения химических сенсоров” мавзусида (2016-2020 йй.) бажарилган давлат грантлари доирасида бажарилган.

Тадқиқоднинг мақсади: Металлооксид көмөзитлар асосида заҳарли ва портловчан газларни аниқловчи селектив яримўтказгичли сенсорларини яратиш ва уларнинг метрологик кўрсаткичларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

- заҳарли ва портловчан газларнинг кимёвий датчиклари учун сезгир нанокөмөзитлар синтезининг бошланғич таркиби, компонентлари нисбати ва технологик режимларини танлаш;
- заҳарли газларни оксидлаш жараёнида оксидларнинг каталитик хоссаларини ўрганиш ва аммиак, водород сульфиди ҳамда метаннинг селектив датчиклари учун каталитик системалар яратиш;
- металл оксидлари ва тетрээтоксисилан асосида темплат иштирокида NH_3 , H_2S ва CH_4 нинг яримўтказгичли сенсорлари учун наноматериаллар олиш жараёнининг кинетик қонуниятларини ўрганиш;
- олинган наноматериалларнинг юзасининг таркиби ва тузилишини ДТА, СЭМ ва рентген анализи усулларида текшириш;

- олинган нанокомпозит материаллар асосида NH_3 , H_2S ва CH_4 нинг концентрациясини аниқловчи кимёвий сенсорлар яратиш ва уларнинг метрологик кўрсаткичларини тадқиқ қилиш.

- ишлаб чиқилган селектив сенсор асосида табиий газ ва метанин узлуксиз назорати учун автоматик сигнализация тизимини яратиш. Унинг метрологик ва техник кўрсаткичларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб индивидуал газлар, турли металл оксидлари, кимё саноати ва ёниш кўрилмалари технологик газлари ва табиий газ хизмат қилади.

Тадқиқотнинг предмети - темплат ва металл оксидлари асосида газсезгир материаллар синтези қонуниятларини ўрганиш ҳамда NH_3 , H_2S ва CH_4 ни селектив аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар яратишдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Ишда кондуктометрия, фотоколориметрия, рентгенофазовой анализ, ДТА, СЭМ, хроматография ва потенциометрия усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги:

илк бор кўп компонентли газ аралашмалари таркибидан аммиак, водород сульфиди ва метанни назорати учун ZnO , TiO_2 ва WO_3 асосидаги яримўтказгичли сенсорларни селектив газсезгир материалларининг мақсадга йўналтирилган синтези амалга оширилган;

ПЭГ иштирокида олинган ғовак газсезгир наноматериалларни темир, мис ва кобальт оксидлари билан модификациялаш сенсорнинг NH_3 , H_2S ва CH_4 га сезгирлигини ошириши ва аниқлаш жараёнининг температурасини пасайтириши исботланган;

газ аралашмалари айрим компонентларига нисбатан активликлари турлича бўлган катализаторлардан фойдаланилганда яримўтказгичли сенсорларнинг аммиак, водород сульфиди ва метанга нисбатан селективлигини ошириши аниқланган;

NH_3 , H_2S ва CH_4 ни аниқловчи селектив сенсорларнинг аналитик, эксплуатацион ва бошқа кўрсаткичларига газ муҳити параметрларининг таъсири аниқланган;

табиий газни аниқловчи сигнализатор яратилган ва кўрсаткичларига атроф-муҳит омилларнинг таъсири исботланган;

металл оксидлари аралашмалари ва темплат-полиэтиленгликоль асосида тайёрланган яримўтказгичли сенсорлар аммиак, водород сульфиди ва метанни аниқлаш жараёнида юқори сезгирликка эга эканлиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибидан H_2S , NH_3 ва CH_4 ни селектив аниқлашни таъминловчи юқори сезгир ЯЎС лар ишлаб чиқилган. Ишлаб чиқилган сенсорлар тиббиёт, экология, кимёвий технология ва озиқ-овқат

маҳсулотлари сифатининг назорати соҳасидаги қатор муаммоларни ҳал этишда қўлланилиши аниқланган;

ёнувчи газларни атмосфера ҳавоси таркибидан мониторингини таъминловчи сенсорнинг ГСМ таркиби ва конструкцияси ишлаб чиқилган;

метанни яримўтказгичли сенсорларини табиий газ сигнализаторини ишлаб чиқишда фойдаланиш имкониятлари исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Барча натижалар замонавий кондуктометр, фотоколориметр, РФА, дифференциал термик анализ, электрон микроскопия (СЭМ), хроматографик ва потенциометрик тадқиқот усулларида фойдаланиб олинганлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти газсезгир плёнка компонентлари юзасида аммиак, водород сульфиди ва метаннинг оксидланиш жараёнини кинетик қонуниятлари ва механизмини аниқланганлиги ва олинган натижалар асосида захарли ва портловчан газларни аниқлаш усуллари ва асбобларини яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти газ аралашмалари таркибидаги аммиак, водород сульфиди ва метанни аниқлаш усуллари ва яримўтказгичли сенсорларини яратилганлигидан иборат. Ушбу сенсорлар газоаналитик асбоблар таркибида турли объектлардан аммиак, водород сульфиди ва метанни аниқлашда қўлланилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Металлооксид композитлар асосида захарли ва портловчан газларни аниқловчи кимёвий сенсорлар яратиш жараёнида олинган илмий натижалар асосида:

яратилган табиий газ ва CH_4 ни аниқловчи сенсор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг 2020 йил 27 июндаги 473/ГК-06-сон маълумотномаси). Натижада, метанни аниқлашнинг юқори тезкорлиги, сезгирлиги, селективлигига эришилган ҳамда саноат ва маиший бинолари ҳавоси таркибида табиий газнинг тўпланишини назорат қилиш имконини берган;

аммиакни аниқлашни яримўтказгичли усули ва сенсори «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг 2020 йил 27 июндаги №475/ГК-06-сонли маълумотномаси). Натижада аммиакни аниқлашнинг юқори сезгирлиги, тезкорлиги ва селективлигини таъминлаш имконини берган;

ишлаб чиқилган водород сульфиди узлуксиз назоратини таъминловчи кимёвий сенсор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг 2020 йил 04 июлдаги 488/ГК-07-сон маълумотномаси). Натижада ғовак ГСМ дан фойдаланиб ишлаб чиқилган кичик ўлчамли датчикни қўлланилиши аниқланувчи компонентни юқори аниқликда назоратини таъминлаш имконини берган;

ишлаб чиқилган кимёвий сенсорлар ОТ-Ф7-52 рақамли “Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирланиш қонуниятлари ва реакцион қобилияти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмалар олиш” мавзусидаги амалий лойиҳада органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш жараёнида ажралиб чиқадиган газлар таркибини назоратида қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 22 июлдаги 89-03-2627-сон маълумотномаси). Натижада, 1-аллил-2-нафтилметил эфири олишнинг мақбул шароитларини топиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 23 та жумладан 6 та халқаро ва 17 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 56 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан иккита монография, Ўзбекистон Республикаси ОАК нинг докторлик диссертациялари асосий натижаларини чоп этишга тавсия этилган нашрларда 31 та илмий мақола, жумладан, 16 таси республика ва 15 таси хорижий журналларда нашр этилган.

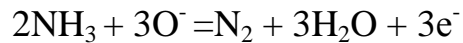
Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари асослаб берилган, объект ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Газсезгир нанокомпозит материаллар синтези. Газ аралашмалари таркибидан метан, водород сульфиди ва аммиакни аниқлашнинг усуллари ва асбоблари»** мавзусидаги биринчи бобида газсезгир нанокомпозит материалларнинг золь-гель синтези жараёнининг асосий босқичлари ва уларни турли структура бошқарувчи агентлар иштирокида синтез қилиш соҳасидаги тадқиқотлар системага келтирилиб, назарий аспекти таҳлил қилинган. Газ аралашмалари таркибидан метан, водород сульфиди ва аммиакни аниқлашнинг усуллари ва асбобларининг тезкорлиги, сезгирлиги ва селективлигига турли омилларнинг таъсири қараб чиқилган. Хорижий ва республикамиз тадқиқотчиларининг ЯЎС лар селективлигини оширишда катализаторлардан фойдаланиш натижалари соҳасидаги ишлари таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «Аммиак, водород сульфиди ва метаннинг яримўтказгичли сенсорлари учун газсезгир материал таркибини ишлаб чиқиш ва тадқиқ этиш» мавзусидаги иккинчи бобида ГСМ юзасида газнинг оксидланиши қонуниятларини ўрганиш натижалари келтирилган. ГСМ га қўйиладиган асосий талаблардан бири унинг аниқланувчи компонентга нисбатан юқори активлиги ва селективлигидир. ЯЎС нинг ишлаш принципи газ муҳити таркибининг ўзгаришига мос ГСМ нинг электрофизик хоссаларини ўзгаришига асосланган. Кислород ГСМ юзасига адсорбцияланиб O^- (ёки O^{-2}) ни ҳосил қилади. H_2S , NH_3 ва CH_4 нинг адсорбцияланган кислород билан реакцияси қуйидаги тенгламаларга мос ўтади.



Реакцияда ажралиб чиққан электронлар ГСМ юзасига ўтиб унинг электр ўтказувчанлигини оширади. Газ анализи амалиётида ЯЎСнинг юқори сезгирлиги ва селективлигига унинг ГСМ сифатида актив ва селектив металл оксидларидан фойдаланиш орқали эришилади. ЯЎС лар яратишга бағишланган тадқиқотлар давомида сезгир ва селектив катализаторлар танлаш мақсадида TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , ZrO_2 , CdO , CuO , CoO ва бошқа оксидларнинг H_2S , NH_3 , CH_4 , H_2 , CO сингари қайтарувчи газларни оксидлаш жараёнидаги активлиги ва селективлиги аниқланди 300 °С да олиб борилган тажрибалар H_2S , NH_3 ва CH_4 ни ҳаво кислороди билан таъсирлашиш жараёнида оксидларнинг фаоллигини қуйидаги кетма-кетлигини аниқлаш имконини берди:

1) NH_3 : $MnO_2(85,4) > Fe_2O_3(76,6) > Cr_2O_3(75,8) > V_2O_5(73,0) > TiO_2(71,0) > CdO(68,6) > SnO_2(64,0) > CuO(55,0) > CoO(48,6) > ZnO(43,0) > MoO_3(37,4) > WO_3(33,8) > Bi_2O_3(27,0) > ZrO_2(21,1)$;

2) H_2S : $MnO_2(76,4) > CuO(66,9) > Cr_2O_3(61,8) > WO_3(60,0) > CdO(56,8) > V_2O_5(53,6) > CoO(50,9) > SnO_2(48,0) > Fe_2O_3(37,1) > ZnO(32,9) > MoO_3(30,8) > TiO_2(28,0) > Bi_2O_3(25,5)$;

3) CH_4 : $ZnO(71,6) > CoO(60,7) > MnO_2(55,8) > CdO(49,6) > Cr_2O_3(42,3) > V_2O_5(36,4) > CuO(31,4) > Fe_2O_3(26,0) > MoO_3(24,1) > SnO_2(20,0) > WO_3(18,3) > TiO_2(17,4) > Bi_2O_3(11,6)$.

Тадқиқот натижасида H_2S , CH_4 ва NH_3 ни яримўтказгичли сенсорни газсезгир материали сифатида индивидуал металл оксидларидан фойдаланиш сенсорнинг селективлиги ва юқори сезгирлигини таъминлай олмаслигини кўрсатди.

Турли параметрларнинг кенг диапазонида ёнувчи газларни металл оксидларининг бинар аралашмалари иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланиш қонуниятларини ўрганиш натижасида H_2S , NH_3 ва CH_4 ни селектив аниқловчи яримўтказгичли сенсорларнинг сезгир элементлари учун қуйидаги юқори самарали газсезгир материаллар таркиби ва жараённинг оптимал иш температураси танланган: H_2S ($t_{опт.} = 350$ °С; $90WO_3 + 10CuO$), NH_3 ($t_{опт.} = 350$ °С; $90TiO_2 + 10Fe_2O_3$) ва CH_4 ($t_{опт.} = 400$ °С; $90ZnO + 10CoO$). Танланган селектив каталитик тизимлар температура ва концентрациянинг кенг диапазонида яримўтказгичли газсезгир материал юзасида H_2S , NH_3 ва CH_4 нинг оксидланиш жараёнининг юқори активлиги ва селективлигини таъминлайди.

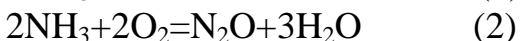
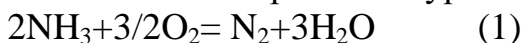
Кейинги босқичда нанокөмпозит металл оксидлари иштирокида NH_3 , H_2S ва CH_4 нинг оксидланиш жараёни механизми ва кинетикаси ўрганилди. Реакциянинг йўналишини аниқлашнинг асосий усулларида бири ҳосил бўлувчи малхсуотлар таркибини аниқлашга асосланган. Тадқиқотлар давомида $10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+90\%\text{TiO}_2$ иштирокида аммиакнинг оксидланиш жараёни махсулоти таркиби замонавий анализ усуллари ёрдамида назорат қилинди (жадвал 1).

1-жадвал. NH_3 ни оксидланиш махсулоти таркиби ($\text{NH}_3-2,0\%$, $\text{O}_2:\text{NH}_3=10$).

№	Температура, °C	Реакцияга киришган NH_3 , %	Махсулот таркиби, %		
			N_2	N_2O	NO
1	150	44	44	0	0
2	250	87	87	0	0
3	350	100	100	0	0
4	375	100	91	9	0
6	450	100	39	61	0
6	475	100	19	75	6
7	500	100	8	78	14

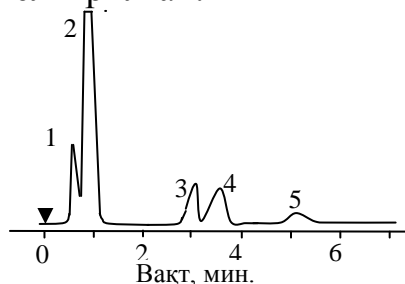
1-жадвалдан $90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ иштирокида $150-350^\circ\text{C}$ да NH_3 нинг оксидланиш жараёни махсулоти таркибини фақат N_2 дан, $375-450^\circ\text{C}$ да N_2 ва N_2O аралашмасидан, 450°C дан юқорида N_2 , N_2O ва NO дан иборат бўлишини кўраемиз. Махсулот таркибида N_2 ни ўзгариши $300-350^\circ\text{C}$ га мос келувчи максимум орқали ўтади. 450°C дан юқорида эса N_2O миқдорининг кескин ортиши кузатилади. Таҳлил натижалари $150-350^\circ\text{C}$ да $90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ иштирокида NH_3 нинг

оксидланиш жараёни фақат N_2 ҳосил бўлувчи (1) тенгламага мос, 375°C дан бошлаб жараён параллел равишда N_2 ва N_2O ҳосил қилувчи йўналишида (1-2) тенгламага мос ва 475°C дан бошлаб эса бир вақтнинг ўзида N_2 , N_2O ва NO ҳосил бўлиши билан борувчи (1-3) тенгламага мос боришини кўрсатади.



Демак, $90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ асосидаги сенсор ёрдамида NH_3 ни аниқлашни $300-350^\circ\text{C}$ да олиб бориш мақсадга мувофиқ бўлади.

H_2S нинг оксидланиш механизми ва кинетикасини ўрганиш сенсорнинг параметрларини яхшилашда муҳим аҳамиятга эга. Металл оксидлари иштирокида водород сульфидининг кислород билан бирикиш реакцияси бир неча йўналишларда бориши мумкин. Водород сульфидининг вольфрам ва мис оксидлари иштирокида реакцияси махсулоти хроматограммаси 1-расмда келтирилган.



1-расм. Водород сульфидининг 260°C да, $90\%\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$ иштирокида оксидланиш жараёни махсулотининг хроматограммаси. 1-кислород, 2-азот, 3 - водород сульфиди, 4-сульфит ангидриди, 5-сув.

Расмдан танланган шароитларда реакция маҳсулоти компонентларининг тўлиқ ажралишини кўрамиз. H_2S нинг $90\%WO_3+10\%CuO$ иштирокида оксидланиш маҳсулоти таркибининг анализи натижалари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал.

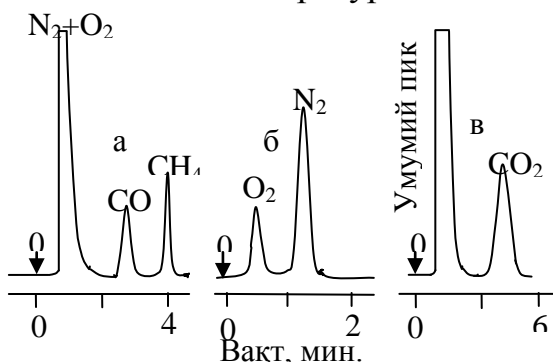
Температуранинг $200-400\text{ }^\circ\text{C}$ оралиғида $90\%WO_3+10\%CuO$ иштирокида H_2S нинг оксидланиш маҳсулоти таркиби (H_2S -3,0 %, $n=5$, $p=0,95$, $O_2/H_2S=7$)

Т/р	Температура, $^\circ\text{C}$	Реакциядан кейинги газ таркибидаги H_2S , %	H_2S конверцияси, %	Маҳсулот таркиби, %	
				S	SO_2
1	200	1,6	46,7	46,7	0,0
2	240	0,8	73,4	73,4	0,0
3	260	0,3	90,0	83,0	7,0
4	320	0,0	100	21,8	78,2
5	340	0,0	100	0,0	100
6	400	0,0	100	0,0	100

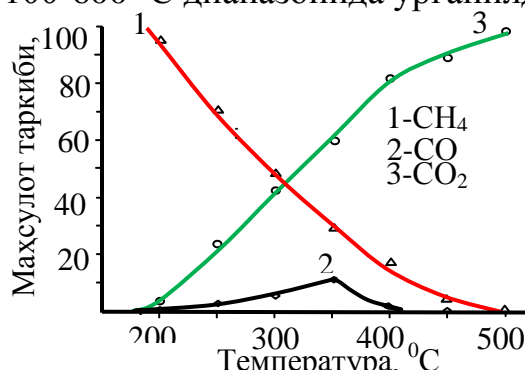
Жадвалда $90\%WO_3+10\%CuO$ иштирокида $200-240\text{ }^\circ\text{C}$ оралиғида H_2S нинг оксидланиши тўлиқ S ва сув ҳосил бўлувчи тенгламага мос боради. Температуранинг $280-320\text{ }^\circ\text{C}$ диапазонида оксидланиш жараёни маҳсулоти таркибида S билан бирга SO_2 нинг мавжудлиги аниқланди. $340\text{ }^\circ\text{C}$ дан бошлаб маҳсулот ўтиши билан газсезгир материал юзасини қоплаши ва натижада сенсор сигналининг пасайишига олиб келиши мумкин. Шу сабабли $90\%WO_3+10\%CuO$ иштирокида H_2S ни аниқловчи сенсор ёрдамида анализни ГСМ юзасидаги температуранинг $320\text{ }^\circ\text{C}$ дан юқори қийматларда ўтказиш мақсадга мувофиқ бўлади.

$90\%ZnO+10\%CoO$ иштирокида CH_4 нинг оксидланиши термодинамик жиҳатдан энг қулай бўлган CO_2 ва сув ҳосил бўлишига асосланган.

Танланган оксидлар иштирокидаги CH_4 нинг конверцияси температуранинг $200-600\text{ }^\circ\text{C}$ диапазонида ўрганилди. Метаннинг оксидланиш маҳсулотининг "Газохром-3101" да олинган хроматограммаси 2-расмда келтирилган. CH_4 нинг оксидланишини температурага боғлиқлиги $100-600\text{ }^\circ\text{C}$ диапазонида ўрганилди.



2-расм. Метаннинг оксидланиш маҳсулотининг хроматограммаси



3-расм. Метанни оксидланиш маҳсулоти таркибининг температурага боғлиқлиги

Олинган натижалардан (3-расм) 200-450 °С диапазонда реакция маҳсулоти таркибида CH_4 нинг миқдори 95 % дан 6 % гача камайганини кўрамиз.

Реакция маҳсулоти таркибида температуранинг ўзгаришига мос CO ва CO_2 нинг қиймати ҳам ўзгариб боради. CO нинг миқдори 350 °С да 11 % га тенг максимум орқали ўтади. Кейинги температураларда реакция маҳсулоти таркибида CO_2 нинг ортиб бориши, CO нинг эса камайишини кўрамиз. Ўтказилган тадқиқот натижалари 90% ZnO +10% CoO таркибли газсезгир материал асосида ишлаб чиқилган сенсор ёрдамида газ аралашмалари таркибидан метанни аниқлаш жараёнида аниқланувчи компонентнинг тўлиқ CO_2 гача оксидланиши температуранинг 450 °С дан юқори қийматларига тўғри келишини кўрсатади.

Диссертациянинг **“Яримўтказгичли газсезгир материаллар олишда золь-гель жараёнини оптимал шароитларини танлаш, олинган материалларнинг таркиби ва хоссаларини ўрганиш”** номли учинчи бобида яримўтказгичли газсезгир материаллар (ГСМ) олишни золь-гель жараёнининг оптимал шароитлари танланган ва олинган ГСМ ларнинг таркиби ва хоссалари ўрганилган. Тажрибаларда плёнка ҳосил қилувчи золь эритмасини гелга ўтишидаги қовушқоқлиги, электр ўтказувчанлиги ва барқарорлиги назорат қилинди. Ишда темплат сифатида ПЭГ дан фойдаланилди. Тадқиқотлар давомида бошланғич компонентларнинг кенг диапазонда эритманинг барқарорлиги текширилди. Тажрибаларда таркибий қисмлар нисбати қуйидаги диапазонларда $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HCl =(1-4): (1-45):(1-40):(0.01-0.3) текширилди. Эритувчи сифатида этил спиртидан фойдаланилди ва ТЭОС-спиртнинг нисбати 1:1 дан 1:45 гача оралиғида текширилди. Бу диапазонда эритманинг қовушқоқлиги 2,5-1,7 сПа гача, зичлиги 0,9783-0,8350 г/см³ гача, электр ўтказувчанлиги 15,8-10,5 мСм гача бўлган ораликда ўзгариши кузатилди. Спирт/ТЭОС=30 ҳолатида золнинг 350,5 соатлик барқарорлиги таъминланади. Компонентлар нисбатини 45 дан юқори қийматларида эритманинг барқарорлигини камайиши кузатилади.

Гидролиз жараёнига сувнинг таъсири компонентлар нисбатларининг кенг оралиғида ўрганилди. Бунда золнинг энг максимал барқарорлик даври (398 соат) H_2O /ТЭОС=20 га тенг қийматига мос келиши аниқланди. Олинган натижалар эритмада ТЭОС нинг 1 дан 4 молгача ортиши золнинг барқарорлигини пасайишига олиб келишини кўрсатди. ТЭОС: HCl нинг энг мақбул нисбати 20 молга тенг ва бунда эритманинг (449,5 соатлик барқарорлиги таъминланади.

ЯЎС лар яратиш соҳасини ривожлантириш сенсорлик хоссаларини намоён қилувчи материаллар қаторини кенгайтиришни талаб этади. Ишда H_2S , NH_3 ва CH_4 ни ЯЎС ларининг газсезгир элементи сифатида титан, темир, рух, кобальт, вольфрам и мис металлларининг оксидлари аралашмасидан фойдаланилди. Бунда TiO_2 , ZnO , ва WO_3 асосий (90 %) компонент бўлиб, ЯЎС нинг тегишли компонентларга нисбатан юқори сезгирлигини таъминлайди. Бу оксидлар нисбатан арзон, барқарор ва плёнкалар тайёрлаш учун қулай. Тажрибаларда TiO_2 , ZnO , ва WO_3 таркибига кам миқдордаги (10 %) Fe_2O_3 , CoO ва CuO нинг қўшилиши

ГСМ нинг тегишли газларга нисбатан селективлигини ошириши аниқланди. Тадқиқотлар давомида 85:15 дан 95:5 гача бўлган нисбатларда $TiO_2+Fe_2O_3$, $ZnO+CoO$ ва WO_3+CuO иштирокида ТЭОС асосидаги золларда ГСМ нинг ҳосил бўлиши батафсил кўриб чиқилди. Тажрибалар $20\text{ }^\circ\text{C}$ да ТЭОС: $H_2O:C_2H_5OH:HCl$ нинг 1:20:30:0,05 нисбатларида, Si ва металл оксидини 1,0:0,5 қийматида ўтказилди. Ушбу натижалар 3-жадвалда келтирилган.

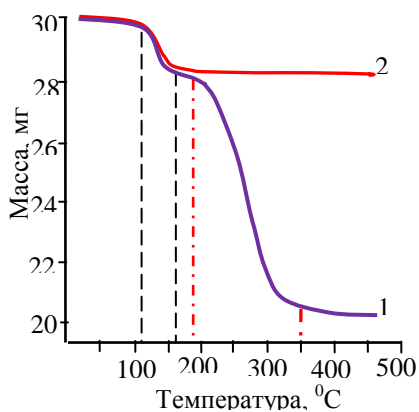
3-жадвал.

Газсезгир плёнка ҳосил қилувчи эритманинг хоссаларига допант таркиби ва миқдорининг таъсири (ТЭОС-1: H_2O -20:этанол-30:HCl-0,05)

Эритманинг хоссалари	Допант таркиби ва нисбати, моль								
	$TiO_2 - Fe_2O_3$			$ZnO-CoO$			WO_3-CuO		
	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15
Қовушқоқлиги, сПа	2,9	3,0	3,3	2,7	2,9	3,2	2,7	2,6	2,8
Барқарорлиги, соат	298	282	260	312	297	276	181	184	149

Тажрибаларда допантли эритмаларнинг қовушқоқлиги (3,3 сПа гача) допантсиз эритманикidan (2,2 сПа дан) катта бўлиши кузатилди. Допант сақлаган эритманинг барқарорлиги допантсизникидан кам ва эритманинг барқарорлиги унга қўшиладиган Fe_2O_3 , CuO ва CoO миқдorigа тескари пропорционал ўзгаради. Ҳароратни 20 дан $40\text{ }^\circ\text{C}$ гача кўтарилиши эритманинг барқарорлигини 7,5 кунгача қисқартиради. ЯЎС ларнинг ГСМ сифатида катта солиштирама сирт майдонига эга бўлган материалдан фойдаланиш унинг юзасига адсорбцияланувчи газни кўпайиши ҳисобига сенсорнинг аниқланувчи газга нисбатан сезгирлигини оширади. Ишда катта юзали ғовак наноматериаллар синтези қонуниятлари темплант ПЭГ иштирокида ТЭОС ҳамда $CuO-WO_3$, $Fe_2O_3-TiO_2$ ва $CoO-ZnO$ мисолида ўрганилди. Олинган ГСМ лар асосида NH_3 , H_2S ва CH_4 учун ғовак ГСМ лар ҳосил қилинди. Олинган ГСМ ларнинг таркиби замонавий дервотографик анализ усули, СЭМ ва РФА усуллари ёрдамида таҳлил қилинди. ПЭГ иштирокида ва ПЭГ сиз синтез қилинган намуналарни термогравиметрик таҳлили STA-449C Jupiter (Netzsch) асбобида температурани $20-500\text{ }^\circ\text{C}$ оралиғида ўтказилди. $SiO_2\backslash TiO_2+Fe_2O_3+ПЭГ$ ва $SiO_2\backslash TiO_2+Fe_2O_3$ таркибли термо ишлов берилмаган намуналар учун массанинг ўзгариш эгри чизиғи (ТГ эгриси) 4-расмда келтирилган.

4-расм. $SiO_2\backslash(90TiO_2+10Fe_2O_3)+ПЭГ(1)$ ва $SiO_2\backslash(90TiO_2+10Fe_2O_3)$ (2) таркибли термо ишлов берилмаган намуналари учун массанинг ўзгариш эгриси.



Расмда келтирилган $SiO_2\backslash(90TiO_2+10Fe_2O_3)+ПЭГ$ ни термограммасида $110-160\text{ }^\circ\text{C}$ да намлик ва эритувчининг буғланиши, натижасида 1-сакраш ва $180-350\text{ }^\circ\text{C}$ да ПЭГ нинг чиқиши натижасида 2-сакраш кузатилади. $SiO_2\backslash(90TiO_2+10Fe_2O_3)$ нинг термограммасида эса $180\text{ }^\circ\text{C}$ дан юқорида ПЭГ ни парчаланишига хос

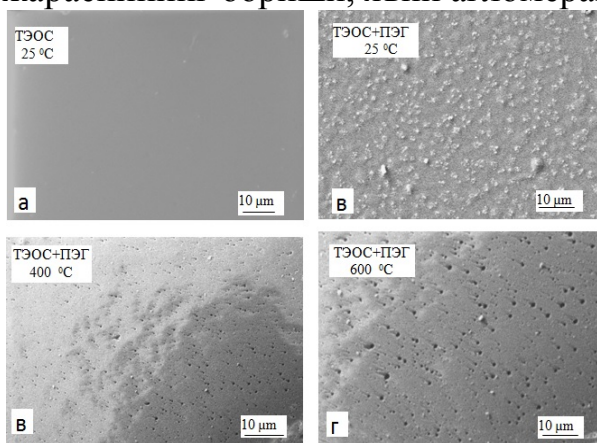
массанинг ўзгариши кўзатилмайди. Ушбу натижалар ПЭГ ни чиқариб юбориш натижасида ғовак плёнка ҳосил қилиш учун нанокөмпозитга 350-400 °С оралиғида ишлов бериш етарли бўлишини тасдиқлайди. SiO₂\TiO₂+Fe₂O₃+ПЭГ, SiO₂\ZnO+CoO+ПЭГ ва SiO₂\WO₃+CuO+ПЭГ таркибли термо ишлов берилмаган намуналар таркибидаги 110-160 °С да чиқувчи қолдиқ намлик ва эритувчининг десорбцияси ҳамда 180-350 °С диапазолида органик полимер миқдорида мос масса йўқотиш қийматлари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал.

ПЭГ иштирокида олинган көмпозитларини масса йўқотиш қийматлари
(намунанинг массаси 30 мг)

Т/р	Намунанинг таркиби	Намунанинг масса йўқотиш температураси			
		110-160 °С да		180-350 °С да	
		мг	масс %	мг	масс %
1	SiO ₂ \TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +ПЭГ	1,6	5,3	7,8	26,3
2	SiO ₂ \ZnO+CoO+ПЭГ	1,5	5,0	8,0	26,6
3	SiO ₂ \WO ₃ +CuO+ПЭГ	1,9	6,3	8,1	27,0

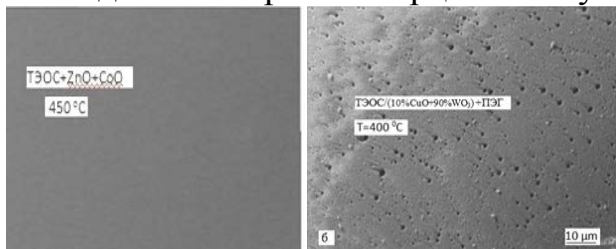
ПЭГ, ТЭОС ва металл тузлари иштирокида ўтказилган синтез жараёнида бошланғич аралашма таркибига қўшилган ПЭГ миқдори умумий аралашма миқдорида нисбатан 40 % ни ташкил этгани ҳолда тажрибаларда турли таркибли көмпозитларнинг масса йўқотиш қийматлари асосида аниқланган ПЭГ миқдори 26-27 % ни ташкил этади. Демак, эритмага қўшилган ПЭГ нинг кўпи билан 26-27 % миқдори SiO₂ билан боғланади. Турли температурада ишлов берилган ТЭОС ва ПЭГ асосидаги ГСМ нинг юзасини СЭМ да олинган кўриниши 5-расмда келтирилган. 400 °С да SiO₂ ва ПЭГ аралашмасидан иборат материал таркибидан ПЭГ нинг чиқиб кетиши оқибатида плёнка юзасидаги ғовакларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган ўзгариш кузатилади. Температура 600 °С гача кўтарилганда олинган нанокөмпозит юзасининг айрим участкаларида майда ғовакчаларнинг бир-бири билан ўзаро қўшилиб (бирикиб) катта ғовакларни ҳосил қилиш жараёнининг бориши, яъни агломерацияланиши кузатилди.



5-расм. Термо ишлов берилмаган ТЭОС ва турли температураларда қиздирилган ТЭОС +ПЭГ дан иборат нанокөмпозит плёнка юзасининг тузилиши. а) термо ишлов берилмаган ТЭОС, б) 25 °С да, в) 400 °С да ва г) 600 °С ҳароратларда термик ишлов берилган ТЭОС+ПЭГ.

Таркибига ПЭГ қўшилмаган ТЭОС/(ZnO +CoO) дан иборат ГСМ нинг 450 °С да термо ишлов берилган намунасини СЭМ да

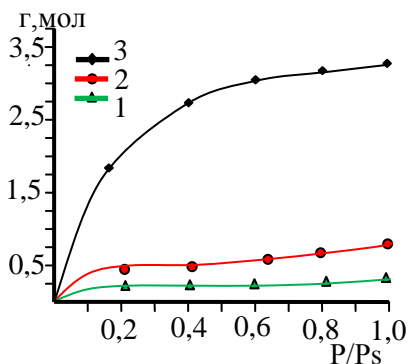
олинган юзасининг структурасида ғоваклар кузатилмайди (Расм 6 а). Бундан фарқли 400 °С да термо ишлов берилган ТЭОС/(WO₃+CuO)+ПЭГ таркибли плёнка юзасида ғовакларнинг тарқалиши кузатилади (расм-6б).



6-расм. 400 °С температурада термо ишлов берилган ТЭОС/(90%ZnO+10%CoO) таркибли (а) ва ТЭОС/(10%CuO+90% WO₃)+ПЭГ таркибли (б) ГСМ ларнинг юзасини СЭМ да олинган кўриниши.

Ушбу ҳолат яна бир бор ПЭГ иштирокида синтез қилинган газсезгир материалга 400-450 °С ҳароратда термо ишлов берилганда ПЭГ нинг ажралиб чиқиши натижасида газсезгир материални ғоваклигининг ортишини тасдиқлайди. СЭМ да олинган натижалар таркибида ПЭГ бўлган SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃)+ПЭГ, SiO₂/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ ва SiO₂/(90WO₃+10CuO)+ПЭГ таркибли газсезгир нанокомпозитларнинг 350 °С гача қиздирилган уларнинг таркибидаги ПЭГ нинг асосий қисми парчаланиб чиқиб кетишини ва 400-450 °С гача қиздирилган газсезгир плёнканинг ғовак ҳолати тўлиқ таъминланишини кўрсатди. ПЭГ иштирокида олинган ГСМ ларнинг элемент таркибининг ўртача қийматлари уларни тайёрлашда қўлланилган бошланғич қийматларига тўлиқ мос келишини кўрсатди. Нанокомпозит ГСМ лар таркибини ўрганишда СЭМ билан бирга бири-бирини тўлдирувчи РФА усулларидан фойдаланилди. Тажрибаларда олинган ГСМ ларнинг РФА асосидаги тадқиқотлари натижалари бошланғич моддалар таркиби, жараённинг ўтказиш шароитларига мос микро ва мезоғовакли плёнкалар ҳосил бўлишини кўрсатди. ГСМ таркибий қисмларининг миқдорий анализ натижалари унинг таркибини гель ҳосил қилувчи эритмадаги бошланғич миқдорига мос эканлигини тасдиқлайди.

Намуналарда бензол буғлари адсорбцияси Мак-Беннинг кварц спиралли қурилмасида ўлчанди. Адсорбат сифатида олинган бензол фойдаланишдан аввал вакуум шароитда тозаланди ва қурилди. 7-расмда турли таркибли ГСМ да ўрганилган адсорбцияси изотермалари келтирилган.



7-расм. Турли таркибли нанокомпозитларга адсорбцияланиш изотермалари: 1-ТЭОС, 2-ТЭОС+ПЭГ (5%), 3-ТЭОС+ПЭГ (20 %).

Бензолни адсорбцияси изотермалари асосида намуналарнинг муҳим кўрсаткичларидан бўлган моноқават сифими α_m ва уларнинг солиштирма юзаси S БЭТ назарияси тенгламаси ёрдамида аниқланди. Микроғоваклар ҳажмий тўйиниш назарияси

тенгламаси асосида адсорбентда бензол адсорбция изотермалари асосида турли нисбий босимларда (P/P_s) аниқланган микроғоваклар (W_0), мезоғоваклар (W_{me}) ва

тўйиниш адсорбция ҳажм (V_s) лари ҳамда ғовакларнинг ўртача радиусини ҳисоблаш натижалар 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвал.

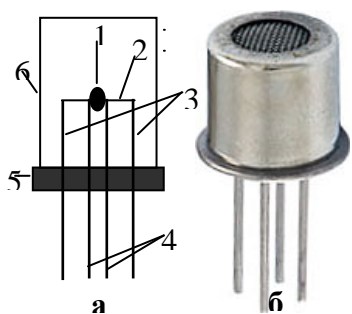
ТЭОС ва ПЭГ дан иборат плёнканинг ғоваклик кўрсаткичлари.

№	Намуна	$W_0 \cdot 10^3$	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$	Ғовакларнинг ўртача радиуси, $r_{\text{ўр}}$, Å
1	ТЭОС	0,029	0,033	0,004	20,6
2	ТЭОС+ПЭГ-6000 (5 %)	0,078	0,086	0,008	23,0
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (20 %)	0,256	0,294	0,038	14,8
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (40 %)	0,431	0,518	0,087	11,8
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (50 %)	0,436	0,524	0,088	10,4

Жадвалдан бошланғич аралашма таркибида бўлган ПЭГ миқдорини 5 % дан 40 % гача ортиб боришига мос ТЭОС асосида тайёрланган плёнканинг адсорбция ҳажмининг ортиб боришини кўрамиз. ПЭГ нинг плёнка таркибида 40 %дан юқори қийматларида нанокөмпозитнинг ғоваклик кўрсаткичларида сезиларли ўзгариш кузатилмайди.

Диссертациянинг «Газлар таркибидан водород сульфидини селектив аниқловчи яримўтказгичли сенсор яратиш ва унинг кўрсаткичларини текшириш» деб номланган тўртинчи бобида темплат иштирокида ва темплатсиз синтез қилинган $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ таркибли ГСМ асосида водород сульфиди миқдорини назорат қилиш учун селектив (танловчан) яримўтказгичли сенсор ишлаб чиқиш ва унинг метрологик тавсифлари, аналитик параметрлари ва техник кўрсаткичларини ўрганиш натижалари кўриб чиқилган.

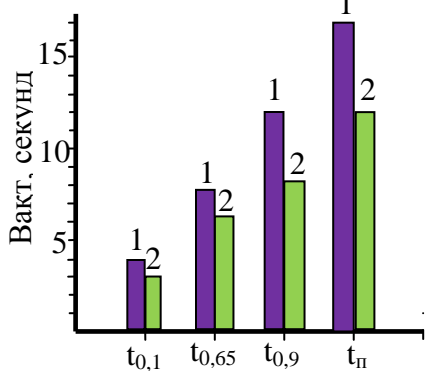
Водород сульфиди сенсорига қизиқиш, шубҳасиз, унга бўлган талабдан келиб чиқади. Ишнинг иккинчи ва учинчи бобларида ўтказилган тадқиқотлар натижасида водород сульфиднинг яримўтказгичли сенсори газсезгир материали сифатида $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ дан фойдаланиш имконияти исботланган. $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ асосида ишлаб чиқилган яримўтказгичли водород сульфид сенсорининг ишлаш принципи H_2S ни сорбцияланиши ва унинг юзадаги кислород ионлари билан таъсирлашуви натижасида газсезгир қатламнинг электр ўтказувчанлигининг ўзгаришига асосланган. H_2S ни аниқловчи яримўтказгичли сенсорнинг ташқи кўриниши 8-расмда келтирилган.



8-расм. Яримўтказгичли сенсорнинг схемаси (а); ташқи кўриниши (б). 1-сезгир элемент; 2-шиша билан қопланган Pt сими; 3-металл тутқич; 4-ток ўтказувчи контакт; 5-корпус; 6-ғовак ҳимоя қопқоғи.

Тажрибалар давомида газ аралашмалари таркибидаги H_2S миқдорини назорат қилиш учун темплат-ПЭГ сиз ва ПЭГ иштирокида олинган ГСМ лар асосида ишлаб чиқилган ЯЎС ларни метрологик кўрсаткичлари ўрганилди.

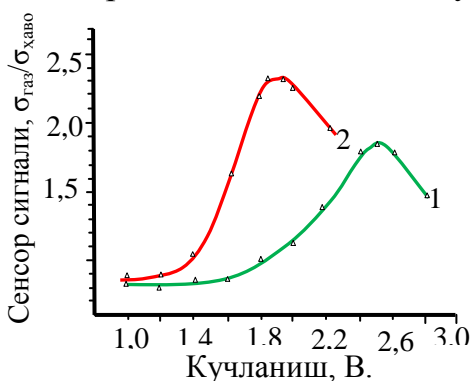
Сенсорнинг фон сигнаolini тоза ҳаво муҳитида максимал қийматиға эришиш учун сарф бўлган вақт, яъни сенсорни ишға тайёр бўлиш вақти 5 секунддан ошмайди. Яримўтказгичли сенсор ЯЎС-Н₂S нинг тезкорлигини аниқлаш натижалари 9-расмда кўрсатилган.



9-расм. Н₂S ни аниқловчи ЯЎС нинг тезкорлиги. кўрсатгичлари (1-темплатсиз, 2-темплат иштирокида олинган ГСМ).

9-расмда келтирилган натижалар ишлаб чиқилган сенсорнинг экспресс аниқлашда қўллаш имконини тасдиқлайди. W ва Cu оксидидан ПЭГ иштирокида олинган ғовак плёнкадан ГСМ сифатида фойдаланиш битта анализ учун вақтни 17 секунддан 12 секундгача қисқартиришға имкон беради.

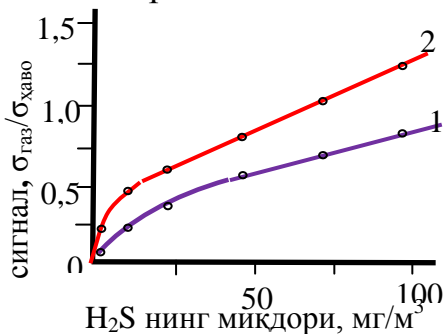
ЯЎС-Н₂S нинг сезгирлигини аниқлаш кучланишнинг кенг оралиғида (1,0-3,0 В) ўтказилди. Тажрибаларда ПЭГсиз ва ПЭГ иштирокида синтез қилинган ГСМ ларнинг қиёсий тавсифи ўрганилди. ГСМ учун кучланишни танлаш бўйича тажрибалар нормал шароитда таркибида 200 мг/м³ водород сульфид бўлган газ-ҳаво аралашмаси мисолида ўтказилли. Олинган натижалар 10-расмда келтирилган.



10-расм. ЯЎС-Н₂S сигнаlinи унга бериладиган кучланишға боғлиқлиги. 1-темплатсиз олинган ГСМ, 2-темплат иштирокида олинган ГСМ.

10-расмда келтирилган натижалардан ЯЎС-Н₂S сигнаlinинг энг юкори қийматларини таъминловчи кучланишни қиймати темплат иштирокида олинган ГС плёнка учун 1,85 В га тенг бўлган ҳолда ПЭГ сиз олинган ГСМ га нисбатан (2.50 В) паст эканлигини кўраимиз. Тажрибалардан (10-расм) ПЭГ иштирокида

W ва Cu оксиди асосида тайёрланган плёнка ЯЎС-Н₂S нинг кучланиш қийматини (В), темплатсиз синтез қилинган ГСМ га нисбатан камайтиришини ва ЯЎС сигнали қийматини оширишини кўраимиз. Кейинги тажрибаларда Н₂S нинг паст концентрацияларида 1-SiO₂/(90%WO₃-10%CuO) ва 2-SiO₂/90%WO₃-10%CuO)+ ПЭГ таркибли ГСМ лар асосида ишлаб чиқилган ЯЎС сигнаlinинг аралашмадаги газ концентрациясига боғлиқлиги қиёсий ўрганилди. Тажрибалар Н₂S концентрациясини 1-100 мг/м³ оралиғида ўтказилди (11-расмда).



11-расм. Стандарт газ аралашмаси таркибидаги Н₂S миқдорига мос келувчи ЯЎС-Н₂S сигнали қиймати :1-темплатсиз. 2- темплат иштирокида олинган ГСМ.

Келтириган маълумотлардан, темплат иштирокида олинган ГСМ дан фойдаланиш сенсорни юкори сезувчанлигини таъминлашини кўраимиз. Масалан, аралашмада Н₂S 100 мг/м³ га мос келувчи темплатсиз

ва темплат иштирокида олинган ГСМ га мос сенсор сигнали 0,57 ва 0,98 ни ташкил қилади. Демак, синтезда темплатдан фойдаланиш сенсор сигналини 1,75-185 бараварга ошишини таъминлайди. Шунингдек, ПЭГ иштирокида олинган плёнкадан фойдаланиш сенсор сирналини концентрацияга боғлиқлигини концентрациянинг паст қийматларига мос келувчи тўғри чизиқли диапазонини оширишга олиб келиши аниқланди. ПЭГсиз олинган ГСМ учун бу қиймат 45 мг/м³ га ПЭГ иштирокида олинган ГСМ учун эса 5 мг/м³ га тўғри келади, яъни нанокөмпозит плёнка синтезида ПЭГнинг қўшилиши сенсорнинг H₂S таъсирига сезгирлигини кескин оширади. Тажрибалар ГСМ таркибига ПЭГ қўшилган ГСМ дан иборат сенсорнинг водород сульфидини аниқлаш хатоси ПЭГсиз ГСМ га нисбатан анча кичик бўлишини кўради. Концентрациянинг 50-1000 мг/м³ диапазонида темплатли ва темплатсиз олинган ГСМ асосидаги ЯЎС ларнинг сигналини H₂S миқдорига боғлиқлигини тўғри чизиқли характерга эга эканлигини кўрсатди. SiO₂/WO₃+10%CuO+ПЭГ таркибли ГСМ асосида ишлаб чиқилган сенсорнинг H₂S га сигнали SiO₂/WO₃+10%CuO таркибли плёнка асосида ишлаб чиқилган сенсор сигналга нисбатан 1,80 марта катталиги аниқланди. ЯЎС H₂S нинг селективлиги 350 °С да H₂, СО ва СН₄ иштирокида ўрганилди (6-жадвал).

6-жадвал.

ЯЎС-H₂S нинг селективлигини текшириш натижалари (n=5, p=0,95)

Т/р	Газ аралашмасининг таркиби	SiO ₂ /WO ₃ 10%CuO		SiO ₂ /WO ₃ 10%CuO+ПЭГ	
		Топилган водород сульфиди, мг/м ³			
		$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr10 ²
1	H ₂ S-50±(ҳаво қол.)	53±3	1,5	51±5	1,1
2	H ₂ S-50±H ₂ -104±(ҳаво қол.)	52±2	1,2	52±4	1,2
3	H ₂ S-50±СО-120±(ҳаво қол.)	54±3	1,5	51±3	1,1
4	H ₂ S-50±CH ₄ -124±(ҳаво қол.)	53±4	1,3	52±4	1,2

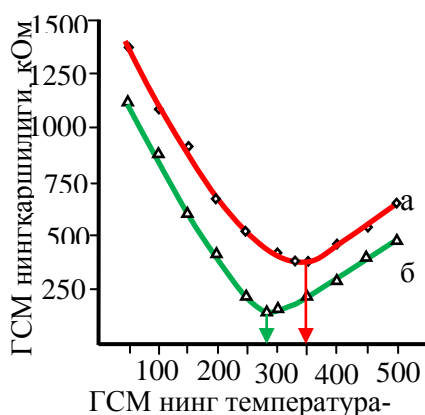
Ўрганилган концентрация оралиғида ишлаб чиқилган ЯЎС лар H₂S ни селектив аниқлашга имкон беради. H₂ ва СН₄ нинг қўшилиши ҳисобига ЯЎС-H₂S нинг аниқлаш хатолиги WO₃ ва таркибли сенсор учун 2,0 % бўлган ҳолда, SiO₂/WO₃+10%CuO+ПЭГ таркибли сенсор учун 1,0 % дан ошмайди.

Сенсорнинг фазода жойлашишини ва газ аралашмаси сарфининг кенг оралиғида ўзгариши унинг аналитик сигналга сезиларли даражада таъсир қилмайди. Ишлаб чиқилган сенсорнинг концентрациянинг катта қийматларига чидамлилиги 2500 мг/м³ миқдорда H₂S бўлган аралашмасидан фойдаланиб текширилди. Назорат аралашмаси сифатида H₂S нинг концентрацияси 50, 250 ва 500 мг/м³ га тенг бўлган стандарт аралашмалари қўлланилди. Ўрганилган диапазонда юқори концентрациялар таъсирида ЯЎС-H₂S нинг юзага келувчи қўшимча хато қиймати 1,8 ҳаж.% дан ошмайди. ПЭГ иштирокида олинган ГСМ асосида ишлаб чиқилган сенсор ёрдамида H₂S ни аниқлаш натижаларини бошқа усулларда олинган натижалар билан таққосланганда ишлаб чиқилган сенсорни масса ва ўлчамларини кичиклиги экспресслиги, паст энергия қийматларида

ишлаши ва ишлатишдаги қулайлиги бўйича мавжуд усуллардан устунлигини сақлаган ҳолда тўғрилиги, селективлиги такрорланувчанлиги ва сезгирлиги бўйича мавжуд (хроматографик, термokatалитик, оптик, потенциометрик ва б.) усуллардан қолишмаслигини кўрсатди.

Шундай қилиб, олинган натижалар асосида H_2S ни концентрациянинг кенг оралиғида аниқлашнинг яримўтказгичли сенсори яратилди. Сенсорни водород сульфиднинг назоратда узлуксиз режимда ишлатиш мумкин. Олинган натижалар ишлаб чиқилган сенсорнинг кўрсаткичлари бўйича мавжуд хроматографик, термokatалитик, оптик ва потенциометрик усуллардан қолишмаслигини кўрсатди.

Ишнинг 5-бобида ZnO ва CoO асосида ПЭГсиз - $(SiO_2/(90ZnO+50CoO))$ ва ПЭГ иштирокида - $(SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ)$ олинган ГСМ лар асосида ишлаб чиқилган сенсорларнинг метрологик кўрсаткичлари ўрганилган. $SiO_2/(90ZnO+10CoO)$ ва $SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ$ таркибли ГСМ қаршилигини температурага боғлиқлигини ўрганиш натижалари 12-расмда келтирилган. ZnO ва CoO га асосланган ГСМ ларнинг қаршилигини температурага боғлиқлигини ўрганиш натижасидан аралашмадаги 1000 мг/м^3 метан учун қаршиликни ўзгаришини энг катта қиймати 280 ва $350 \text{ }^\circ\text{C}$ га тўғри келишини кўрамыз (12 а-расм).



12-расм. Метанни аниқлаш жараёнида а- $SiO_2/(90ZnO+10CoO)$ ва б- $SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ$ таркибли ГСМ лар қаршилигини температурага боғлиқлиги (газ аралашмаси таркибидаги метаннинг концентрацияси 1000 мг/м^3). Демак, ПЭГ иштирокида синтез қилинган

ГСМ дан фойдаланиш метанни аниқловчи сенсорни максимал сигналини таъминловчи температура қийматини 70°C га пасайишига (350°C дан 280°C гача камайишига) олиб келади.

ГСМ сиртида 280°C ва 350°C ҳарорат сенсорга бериладиган кучланишни $2,1 \text{ В}$ ва $2,8 \text{ В}$ га тенг қиймати таъсирида таъминланди. CH_4 ни аниқловчи $SiO_2/(90\% ZnO+10\%CoO)$ ва ПЭГ иштирокида синтез қилинган ГСМ лар асосида ишлаб чиқилган ЯЎС ларнинг 350°C ҳароратдаги динамик кўрсаткичлари 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвал.

Метанни аниқловчи ЯЎС нинг тезкорлигини текшириш натижалари

Газсезгир плёнка таркиби	Динамик кўрсаткичлари, секундларда*				
	$t_{0,1}$	$t_{0,65}$	$t_{0,9}$	t_{π}	$t_{\text{тиклан}}$
$SiO_2/(90ZnO+10\%CoO)+ПЭГ$	3	6	10	11	18
$SiO_2(90ZnO+10\%CoO)$	3	7	12	15	23

* $t_{0,1}$ -сигналнинг бошланиши, с. $t_{0,65}$ -65 % га етишиш вақти, с. $t_{0,9}$ -барқарорлашиш вақти, с. t_{π} -сигналнинг тўлиқ қиймати, с. $t_{\text{тиклан}}$ - сенсор сигналининг тикланиш ($t_{0,1}$ —гача қайтиш) вақти, с.

Сенсорни барқарорлашиш ($t_{0,9}$) вақти $SiO_2/(90ZnO+10\%CoO)$ учун 15 с.га $SiO_2/(90ZnO+10\%CoO)+ПЭГ$ асосланган сенсор учун эса 11 с.га тенг. ТЭОС нинг

аҳамиятга эга. Ушбу ишда ZnO, CoO ва ПЭГ асосидаги яримўтказгичли сенсорлардан фойдаланиб юқори эффектив сигнализатор ишлаб чиқилди. Сигнализатор табиий метан газини ҳамда суюлтирилган (пропан, бутан) газни турар жой ва ишлаб чиқариш иншоотлари атмосфера ҳавосидан аниқлаш имконини беради. У табиий газнинг концентрацияси белгиланган чегарага етганда овозли ва ёруғлик сигналларини беради. Сигнализатор сигналининг 20 °С ҳароратда, метаннинг миқдори 0,5 ва 2,5 % гача бўлган аралашмаларида ўтказилган текшириш натижалари ўрганилган диапазонда концентрацияни ўлчашдаги асосий келтирилган хатонинг максимал қиймати чегараси 1,6 % ни ташкил этади. Концентрация ҳар бир белгиланган қийматига етганда сигнализаторнинг ишга тушиш вақти 3 секунддан ошмайди. Атроф-муҳит температурасини 0-60 °С оралиғида ўзгаришидан келиб чиқадиган сигнализаторнинг қўшимча хато қиймати 0,04 % га тенг ва бу сигнализаторнинг йўл қўйилиши мумкин бўлган асосий хатосидан кичик. Ўтказилган 365 кунлик тажрибалар давомида сигнализаторнинг параметрлари ўзгармасдан сақланиб қолди. Сигнализатор электромагнит клапанини бошқариш тизими билан биргаликда турар-жой бинолари, автомобиль салонлари ва қозонхоналарда ёнувчи газнинг сизиб чиқиши ва тўпланишини доимий автоматик назоратида ишлатилиши мумкин.

Диссертациянинг олтинчи бобида газ аралашмалари таркибидан NH₃ ни назорати учун сезгир ва селектив ЯЎС лар ишлаб чиқариш натижалари келтирилган. NH₃ сенсорларига бўлган талабларнинг ортиши ГСМ олишга бўлган талабларни янада оширади. Ишлаб чиқилган ЯЎС-NH₃ нинг ишлаш принципи анализ қилинаётган газ муҳитидаги NH₃ миқдори ўзгарганда TiO₂ ва Fe₂O₃ оксидларидан иборат сезгир қатламнинг электрофизик хоссаларини (қаршилиги ёки электр ўтказувчанлигини) ўзгартиришга асосланган. ГСМ нинг энг юқори сезгирлигини таъминловчи оптимал ҳарорати унинг аниқланувчи газ муҳитидаги қаршилигини ўзгаришини максимал қийматлари билан белгиланади.

Амалда ГСМ юзасидаги ҳараратни ўзгартиришга унга бериладиган ток кучланишини ўзгартириш орқали эришилади. Оптимал кучланишни танлаш бўйича тажрибалар нормал шароитда NH₃ нинг 200 мг/м³ концентрацияли газ-ҳаво аралашмаси мисолида олиб борилди. Олинган натижалар 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал.

Аммиак sensori сигналининг ($\sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{ҳаво}}$) унга бериладиган кучланиш қийматига боғлиқлиги ($C_{\text{NH}_3}=200 \text{ мг/м}^3$)

ГСМ таркиби	Сенсорга бериладиган кучланиш қиймати, В									
	0,8	1,2	1,6	1,8	2,0	2,3	2,5	2,8	3,0	3,3
Сенсор сигнали ($\bar{x} \pm \Delta x$), мВ										
SiO ₂ /TiO ₂ +10%Fe ₂ O ₃	1,1	1,2	5,3	14,2	16,3	18,8	19,6	19,0	17,1	15,2
SiO ₂ /TiO ₂ +10%Fe ₂ O ₃ +ПЭГ	1,5	4,8	14,1	23,7	23,3	22,5	20,3	18,9	17,8	16,3

8-жадвалдан келиб чиққан ҳолда аралашмадаги аммиак концентрациясининг

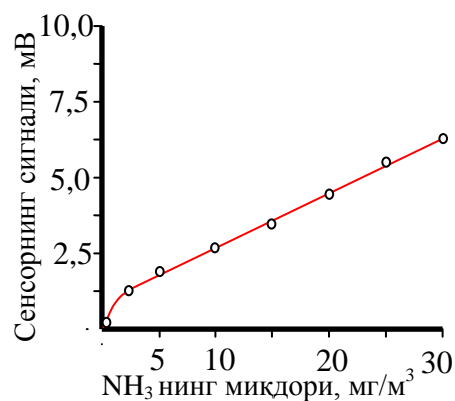
көнгө диапозонида ЯҰС-NH₃ учун оптимал кучланиш қиймати SiO₂/(TiO₂+10%-Fe₂O₃)+ПЭГ таркибли ГСМ учун 1,8 В га тенг бўлиб, у сенсор сезгир элементи юзасида 200-210 °С ҳароратни таъминлайди. SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃ таркибли газсезгир материал учун эса 2,5 В га тенг ва бу кучланиш ГСМ юзасида 300-320 °С ни таъминлайди. Сенсорнинг сигналига концентрациянинг таъсирини аниқлаш бўйича тажрибалар аралашма таркибидаги NH₃ миқдорини 100-1000 мг/м³ диапозонида олиб борилди (9-жадвал).

9-жадвал.

SiO₂/TiO₂-10%Fe₂O₃+ПЭГ ва SiO₂/TiO₂-10%Fe₂O₃ таркибли ГСМ қаршилигининг аралашмадаги NH₃ миқдорига боғлиқлиги (300 °С, n=5, p=0,95)

Т/р	Аммиакнинг миқдори, мг/м ³	Газга сезгир материалнинг қаршилиги, кОм			
		SiO ₂ /(90TiO ₂ +10%Fe ₂ O ₃)+ПЭГ		SiO ₂ /(90TiO ₂ +10%Fe ₂ O ₃)	
		x±Δx	Sr10 ⁻²	x±Δx	Sr10 ⁻²
1	100	688±7	0,82	1100±9	0,66
5	500	419±6	1,15	670±6	0,72
9	1000	288±3	0,84	461±4	0,7

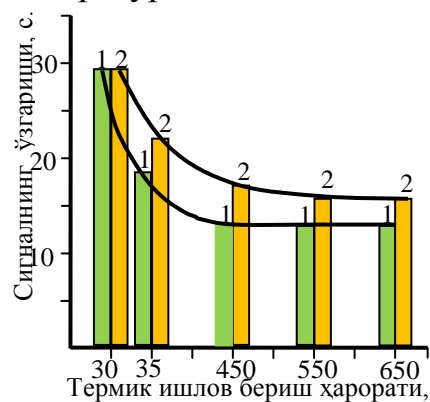
ПЭГ иштирокида синтез қилинган SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃) таркибли плёнканинг NH₃ га сигнали ПЭГсиз синтез қилинган плёнканинг сезгирлигидан 59-60 % га юқори (жадвал 9). Сенсорнинг сигналини тўғри чизиқли зонасининг бошланғич чегараси ҳаводаги NH₃ ни 2,0 мг/м³ г нуктасига мос келади (14-расм).



14-расм. SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃)+ПЭГ таркиби ГСМ иштирокида, 0-30 мг/м³ диапозонида ЯҰС сигналини NH₃ нинг концентрациясига боғлиқлиги (температура 225 °С).

SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃) ГСМ учун бу кўрсаткич 10 мг/м³ га тенг. Демак, темплат иштирокида олинган ГСМ асосида ишлаб чиқилган сенсор NH₃ ни РЭМ қийматида аниқлашга имкон беради. Сенсор сезгирлигини ГСМ га термик ишлов бериш

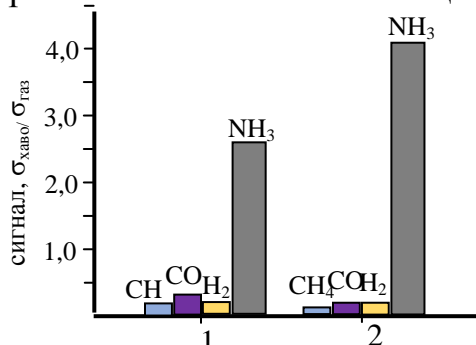
температурасига боғлиқлигини ўрганиш натижалари 15-расмда кўрсатилган.



15-расм. SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃)+ПЭГ ва SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃) асосидаги яримўтказгичли газсезгир нанокөмпозит плёнка сигналининг ўзгариш динамикасини плёнкага термик ишлов бериш температурасига боғлиқлиги (аралашмадаги аммиак миқдори 50 мг/м³). Расмдан сенсорнинг сигналини максимал қийматига эришиш вақти плёнканинг куйдириш ҳароратига боғлиқлигини кўрамиз ва у

300 дан 550 °C гача кўтарилиши билан камаяди, 550 °C да таркиби титан ва темир оксидларидан иборат сенсор учун унинг минимал қиймати 16 с га тенг бўлади. SiO₂/(90TiO₂+10%Fe₂O₃)+ПЭГ таркибли плёнка учун бу кўрсаткич 450 °C да 14 секундни ташкил этади.

SiO₂/(TiO₂+10%Fe₂O₃) ва SiO₂/(TiO₂+10%Fe₂O₃)+ПЭГ асосидаги ЯЎС-NH₃ ларнинг селективлигини аниқлаш натижалари 16-расмда кўрсатилган.



16-расм. NH₃ ни аниқловчи TiO₂ ва Fe₂O₃ асосидаги сенсорларни селективлигини аниқлаш натижалари. 1-SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃), 2-SiO₂/(90 TiO₂+10Fe₂O₃)+ПЭГ.

Тажриба маълумотларидан NH₃ ни CO, H₂ CH₄ иштирокида аниқлашда энг юқори селективлик SiO₂/(TiO₂+10% Fe₂O₃)+ПЭГ асосидаги сенсорга мос келишини кўрамиз (16-расм). Сенсорларнинг асосий кўрсаткичларидан бири вақт давомида сигналнинг барқарорлигидир.

10-жадвал.

Вақт давомида SiO₂/(90% TiO₂+10%Fe₂O₃)+ПЭГ таркибли ГСМ асосидаги сенсор сигналининг барқарорлиги (C_{NH₃}=750 мг/м³, n=5, P=0,95)

Т/р	Вақт, соат	Температура, °C	Р, мм. сим. уст.	Аниқланган аммиак миқдори, мг/м ³			
				x±Δx	S	Sr*10 ²	Δ _{асос}
1	1	20,6	730	745±8	6,43	0,86	5
4	24	21,0	742	743±6	4,82	0,65	7
6	100	20,4	732	748±7	5,63	0,75	2
10	500	20,6	736	747±9	7,24	0,97	3
15	1000	20,5	740	752±7	5,63	0,75	8

1000 соатлик тажриба натижаларидан ЯЎС-NH₃ нинг чиқиш сигнали ўрганилган вақт давомида барқарор эканлигини кўрамиз. Шундай қилиб, ўтказилган тажрибалар натижасида NH₃ ни атмосфера газ аралашмалари таркибидан концентрацияни кенг диапазонда экспресс аниқлашни таъминловчи селектив ЯЎС-NH₃ ишлаб чиқилди. Сенсорнинг қўшимча хатосига муҳит ҳароратининг таъсирини текшириш ҳароратнинг 10 °C дан +50 °C гача оралиғида 10 °C фарқ билан амалга оширилди. Тажриба натижалари ўрганилган температура оралиғида келиб чиқадиган қўшимча хато қиймати 1,6 % дан ошмаслиги ва қурилманинг асосий хатосидан анча кам эканлигини кўрсатди. Шунингдек, 600-900 мм. сим. уст. босим оралиғида амалга оширилган тажрибалар босим ўзгариши туфайли юзага келувчи сенсорнинг қўшимча хатоси 1,4 % тенг.

Барча ҳолларда сенсорнинг ҳарорати, намлиги ва босимининг ўзгариши туфайли юзага келган умумий қўшимча хатолиги ±1,15% дан ошмайди. Шундай қилиб, ўтказилган тадқиқотлар натижасида газ аралашмасидан аммиакни узлуксиз автоматик аниқлаш учун юқори сезгир яримўтказгичли сенсор ишлаб чиқилди.

ХУЛОСАЛАР

1. ТЭОС ва металл оксидлари асосида золь-гель усулида NH_3 , H_2S ва CH_4 ни аниқловчи кимёвий сенсорлар учун нанокөмпозит ГСМ ни шакллантириш жараёнининг кетма-кетлиги тадқиқ қилинди, сезгирлиги юқори бўлган яримўтказгичли сенсорлар яратишда темплат иштирокида олинган металлооксид көмпозит ГСМ дан фойдаланиш тавсия этилди.

2. H_2S , NH_3 ва CH_4 ни металл оксидлари иштирокидаги оксидланиш қонуниятлари ўрганилди, $10\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}90\%\text{TiO}_2$, $10\%\text{CuO}\text{-}90\%\text{WO}_3$, $10\%\text{CoO}\text{-}90\%\text{ZnO}$ таркибли юқори актив каталитик тизимлар иштирокида борадиган реакциялар маҳсулотлари таркиби текширилди ва оксидланиш жараёнининг механизми ҳамда оптимал температура диапазонлари таклиф этилди.

3. ТЭОС ҳамда $\text{CuO}\text{-}\text{WO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\text{TiO}_2$ ва $\text{CoO}\text{-}\text{ZnO}$ асосида темплант ПЭГ иштирокида ГСМ ларни олишининг золь-гель синтезининг оптимал шароитлари танланди, ПЭГ иштирокида олинган ГСМ ларнинг таркиби, хоссалари ўрганилган ва ғовак ГСМ нинг қўлланилиши сенсорнинг юқори сезгирлигини таъминлаши кўрсатилди.

4. Синтез қилинган нанокөмпозитлар таркибининг ДТА, РФА ва СЭМ да ўтказилган таҳлили ГСМларнинг элемент таркиби уларни тайёрлашда қўлланилган көмпонентлар таркибига мос келишини кўрсатди, юқори ғовак плёнкани олиш учун ГСМ га $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ да термик ишлов бериш тавсия этилди.

5. Газ аралашмалари көмпонентларига нисбатан турлича активликка эга бўлган, каталитатор сақлаган ғовак металлооксид көмпозитлар асосида H_2S ни газ аралашмаси таркибидан селектив аниқловчи юқори сезгир ЯЎС лар яратилган, сенсорларнинг метрологик кўрсаткичлари аниқланди ва турли манбалар таркибидан H_2S миқдорини аниқлашга тавсия қилинди.

6. $\text{SiO}_2\text{/(}90\%\text{ZnO}+10\%\text{CoO)}\text{+ПЭГ}$ асосида ишлаб чиқилган ЯЎС метанни концентрациянинг кенг оралиғида селектив аниқлайди, ушбу сенсорни қўлланилиши табиий газ сигнализаторининг метрологик ҳамда эксплуатацион кўрсаткичларини яхшилаш ва унинг аниқлаш хатосини камайтиришда алоҳида аҳамият касб этади.

7. $\text{SiO}_2\text{/TiO}_2\text{+}10\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+ПЭГ}$ таркибли ГСМ асосида NH_3 ни экспресс, селектив аниқловчи ЯЎС ишлаб чиқилди. Сенсорни ҳаводаги NH_3 ни аниқлаш чегараси $2,0\text{ мг/м}^3$ тенг, сенсор NH_3 мониторингида ишлатиладиган турли тизимларда узлуксиз режимда, фойдаланишга тавсия этилди.

8. Ишлаб чиқилган сенсорлар «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ да аммиак, водород сульфиди, метанни аниқлаш амалиётига жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг 2020 йил 27 июндаги ва 2020 йил 04 июлдаги маълумотномалари) ва намунани олиш, анализга тайёрлаш босқичларининг йўқлиги ҳисобига аниқлашнинг сезгирлиги ва тезкорлигини оширишга ҳамда атмосфера таркибида табиий газни аниқлаш ҳисобига техника хавфсизлигини таъминлашга эришилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АБДУРАХМАНОВ ИЛХОМ ЭРГАШБАЕВИЧ

**СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТОКСИЧНЫХ И ВЗРЫВООПАСНЫХ ГАЗОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2021

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.2.DSc/K87.

Докторская диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский(резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант:

Насимов Абдулло Мурадович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рузимурадов Олим Норбекович
доктор химических наук, профессор

Шабилалов Азатжан Ахматович
доктор химических наук, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан

Защита диссертации состоится «23» 08 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 246-07-88; 277-12-24; факс: (+99871) 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № _____, 100174, Ташкент, Университетская 4, . Тел.: (99871) 227-12-24, факс (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz. ЎзМУ Тел.: (99871) 236-46-55; факс: (99871) 246-02-24

Автореферат диссертации разослан «9» 08 2021 года.
(протокол рассылки № 6 от 9.08 2021 года).



З.А. Сманова

Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова

Заместитель председателя научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.

Н.Х. Кутлимурадова

Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в последние годы с интенсивно развивающейся промышленностью, решение экологических проблем, особенно проблемы мониторинга атмосферного воздуха, с применением селективных методов и чувствительных химических сенсоров приобретает важное значение. Особенно важное научно-практическое значение в этом отношении имеет производство и расширение области применения сенсоров, обеспечивающих малогабаритность, большой ресурс работы, высокую точность и быстродействие за счет применения нанотехнологий.

В мире химические сенсоры широко используются в мониторинге горючих и взрывоопасных соединений, загрязняющих окружающую среду, включая NH_3 , H_2S и CH_4 . Проводятся научные исследования по разработке высокочувствительных, экспрессных газочувствительных материалов и химических сенсоров NH_3 , H_2S , CH_4 . В этом аспекте, исследование кинетических закономерностей и механизма получения селективных ГЧМ на основе смеси оксидов различных металлов, а также разработка чувствительных химических сенсоров имеет важное значение.

В нашей Республике особое внимание уделяется производству новых видов наноструктурных материалов на основе местного сырья и их внедрению в различные отрасли народного хозяйства. В результате достигается получение наноструктурных газочувствительных материалов и создание конкурентоспособных, селективных сенсоров, решающих проблемы промышленности, медицины, экологии. В стратегии действий² по дальнейшему развитию Республики Узбекистан обозначены задачи, направленные на «освоение производства новых видов продукции, обеспечивающей конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках местных товаров». По этому большое научно-практическое значение имеют создание современных методов и надежных, селективных ППС мониторинга NH_3 , H_2S и CH_4 в смеси газов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, поставленных указами как ПП 4947 «О Стратегии дальнейшего развития Республики Узбекистан», от 7 февраля 2017 года, ПП-3236 «О Программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП - 4256 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химия и биология», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

²Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги фармони.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. “Химия, химическая технология и нанотехнология”

Обзор международных научных исследований по теме диссертации. Научные исследования, направленные на разработку полупроводниковых материалов и высокоизбирательных газовых сенсоров осуществляется в ведущих мировых научных центрах и университетах мира, в том числе: Institute of New Catalytic Materials Science (Китай); The University of California (США), Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Индия); Hunter Institute of Institut (Германия), University of Bucharest (Румыния), Российском химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском Государственном технологическом институте, Томском политехническом университете (Россия); Национальном Университете Узбекистана, Самаркандском государственном университете (Узбекистан).

С увеличением потребности в селективных и чувствительных сенсорах в мире проведен ряд научных исследований по созданию и применению этих сенсоров, предложен способ получения гибридных газочувствительных материалов на основе углеродных нанотрубок и тетрабутилортотитаната (University of Cambridge Великобритания); создан высокочувствительный сенсор для селективного определения наличия ультрамикро концентрации водорода (The University of California, США); предложен новый метод получения сенсора влажности на основе диоксида церия, легированного барием (Department of Applied Physics, Chongqing University, Китай); разработаны малоразмерные кислород-чувствительные сенсоры (University of Pittsburgh, США); Для обеспечения высокого чувствительности учеными из России использован датчик изготовленный из графен (Институт микроэлектронных технологий, Россия); синтезированы наноматериалы на основе оксидов металлов и изучены их физико-химические свойства (Национальный Университет узбекистана, Узбекистан).

В мире проводятся исследования по созданию ряда высокочувствительных химических сенсоров, в том числе в следующих приоритетных областях: подбор состава газочувствительных материалов (ГМС) и оптимальных условий их синтеза; повышения чувствительности, селективности и экспрессности ППС; разработка высокопроизводительных малогабаритных датчиков, для решения медицинских и экологических проблем, улучшения метрологических и технических характеристик существующих датчиков.

Степень изученности проблемы. Научные исследования по разработке высокочувствительных, селективных и экспрессных полупроводниковых сенсоров токсичных и взрывоопасных газов интенсивно ведутся во многих странах мира. В ведущих научных центрах проводится работы направленные на разработку газочувствительных нанокompозитов на основе полупроводниковых

оксидов. В частности, в работах зарубежных учёных Zampieri A., Selvam T., Hermann R., Finazzi V., Brambilla G., Richardson D., Аверина И.А., Мошникова В.А., Шапошника А.В., Звягина А.А., Биренберга И.Э., Сысоева В.В и Лашкова А.В. созданы эффективные газочувствительные материалы и ППС токсичных веществ. В Узбекистане стремительно развиваются работы по получению газочувствительных материалов и разработки химических сенсоров мониторинга смеси газов. Ученые Узбекистана, в том числе Б.Д. Кабулов, О.Н. Рузимурадов, Х.И. Акбаров, З.А. Сманова, А.М.Насимов, Э.Абдурахманов, М.М Султанов, З.З. Яхшиева и другие, внесли вклад своими исследованиями в решение проблемы синтеза наноконтрольных материалов и разработки химических сенсоров контроля состава смеси газов.

В результате разработаны электрохимические, ионизационные и термохимические сенсоры некоторых газов. Но не исследованы полупроводниковые сенсоры токсичных взрыво- и пожароопасных газов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета по государственным грантам: ИДТ-12-07 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир органик наноматериаллар синтезининг физик-кимёвий асослари ва технологиясини яратиш» (2012-2014 гг.) и ОТ-Ф7-84 «Исследование теоретических основ создания газочувствительных материалов для нового поколения химических сенсоров» (2016-2020 й.).

Цель исследования. Разработка селективных и чувствительных полупроводниковых сенсоров для обнаружения токсичных, взрывоопасных газов на основе металлооксидных композитов и определение их метрологических характеристик.

Задача исследования:

-подбор состава, соотношение компонентов и технологических режимов синтеза газочувствительных наноконтрольных композитов для химических сенсоров токсичных и взрывоопасных веществ;

-изучение активности и селективности оксидов в процессе окисления токсичных веществ и создания каталитических систем для селективных сенсоров аммиака, сероводорода и метана;

-изучение кинетики процесса синтеза газочувствительных наноматериалов полупроводниковых сенсоров NH_3 , H_2S и CH_4 на основе тетраэтоксидана оксидов металлов в присутствии темплата;

-исследование структуры и состава поверхности наноматериалов методами ДТА, СЭМ и рентгеновского анализа;

-разработка ППС, обнаруживающих концентрации NH_3 , H_2S и CH_4 на основе газочувствительных наноконтрольных материалов и исследование их аналитических и метрологических характеристик;

-создание автоматического сигнализатора для непрерывного мониторинга содержания природного газа и метана на основе разработанного селективного сенсора. Проверка его технических характеристик и метрологических показателей

Объектами исследования являются индивидуальные газы, оксиды различные металлов, технологические газы химических предприятий и топочных установок и природный газ.

Предметом исследований - закономерности синтеза нанокompозитов в присутствии темплата и оксидов металлов, разработка высокочувствительных и химических сенсоров NH_3 , H_2S и CH_4 .

Методы исследования. В работе использованы методы кондуктометрия, фотоколориметрия, рентгенофазового анализа, ДТА, СЭМ, хроматография и потенциометрия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

-впервые на основе ZnO , TiO_2 и WO_3 осуществлен направленный синтез пористых наноматериалов для ППС мониторинга аммиака, сероводорода и метана в многокомпонентных смеси газов;

-показано, что модификация оксидами железа, меди и кобальта ГЧМ полученного в присутствии темплата обеспечивают увеличению избирательности и понижению оптимальной температуры полупроводникового сенсора аммиака, сероводорода и метана;

- использованы катализаторов, обладающие неадекватной активностью обеспечивают селективность сенсора в процессе обнаружения аммиака, сероводорода и метана;

- выявлено влияние параметров газовой среды на аналитические, эксплуатационные и др. показатели селективных сенсоров NH_3 , H_2S и CH_4 ;

- создан сигнализатор природного газа и установлен влияние параметров окружающей среды на характеристики сигнализатора;

- установлено, что селективный ППС изготовленный с использованием бинарных оксидов металлов и темплата-полиэтиленгликоля, характеризуются чувствительностью к аммиака, сероводорода, метана и могут быть рекомендован для экологического контроля этих экотоксикантов в воздухе на уровне микроконцентраций.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

-разработаны высокочувствительные ППС, обеспечивающие селективного мониторинга H_2S , NH_3 и CH_4 , в смеси газов. Разработанные ППС могут применяться для решения широкого круга задач медицины, экологии, химической технологии и контроля качества пищевых продуктов;

-разработаны ГЧМ и конструкция сенсора, обеспечивающие мониторинга горючих газов в атмосферном воздухе;

-полупроводниковые сенсоры метана использованы при разработке сигнализатора природного газа.

Достоверность полученных результатов исследований обосновывается тем, что экспериментальные данные получены применением современных методов, таких как, кондуктометрия, фотоколориметрия, рентгенофазового анализа, дифференциальный термический анализ, электронной микроскопии (СЭМ), хроматография и потенциометрия.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость полученных результатов состоит в выявлении кинетических закономерностей и механизма окисления аммиака, сероводорода и метана в присутствии компонентов газочувствительных материалов полупроводниковых сенсоров а также использованием полученных результатов для создание селективных ППС токсичных и взрывоопасных газов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке методов контроля H_2S NH_3 и CH_4 из состава атмосферного воздуха и отходящих газов промышленных предприятий. Разработанные ППС могут быть использованы в составе газоаналитических приборов для мониторинга состава отходящих газов народно хозяйственных объектов.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по созданию селективных химических сенсоров с применением металлооксидных композитов для определения горючих газов:

созданные сенсоры CH_4 и природного газа внедрены в практику химической лаборатории АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» 473/GK-06 от 27 июня 2020 года). Результаты дали возможность обеспечения высокую экспрессности, чувствительности, селективности определения и техники безопасности в замкнутых экологических системах (производственных и административных зданиях), за счет мониторинга метанового газа в воздухе;

полупроводниковый датчик аммиака внедрен в химической лаборатории АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» № 475/GK-06 от 27 июня 2020 года). Результаты дали возможность обеспечения высокоуой чувствительности экспрессности и селективности определения;

разработанные высокочувствительные сенсоры сероводорода внедрены в химической лаборатории АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» 488/GK-07 от 4 июля 2020 года). Результаты показали высокую точность контроля сероводорода за счет использования пористого газочувствительного материала

разработанные химические сенсоры были использованы в проекте № ОТ-Ф7-52 на тему «Закономерности взаимодействия и реакционная способность органических и неорганических веществ различной природы и получение новых соединений с заданными комплексными свойствами» для контроля состава газов, выделяющихся при взаимодействии органических и неорганических веществ

(Справка Министерства высшего и среднего специального образования РУз от 22 июля 2020 года № 89-03-2627). В результате удалось найти оптимальные условия синтеза 1-аллил-2-нафтилметилового эфира.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования доложены и обсуждены на 23 научно-практических конференциях в том числе на 6 международных и 17 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 56 научные работы. Из них 2 монографии, 31 научных статей, в том числе 16 в республиканских и 15 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задача, выявлены объект и предмет исследования, показано соответствие исследования актуальным направлениям развития науки и технологий Республики, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость приведены список внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе **«Синтез газочувствительных нанокompозитных материалов. Разработка методов и приборов определения сероводорода метана, и аммиака из состава смеси газов»** проанализированы теоретические аспекты и систематизированы исследования по золь-гель синтезу ГЧМ в присутствии структуроуправляющих агентов (СА). Рассмотрено влияние различных факторов на быстроедействие, чувствительность и селективность определения H_2S , NH_3 и CH_4 полупроводниковым методом из смеси газов. Проанализированы результаты работ зарубежных и отечественных исследователей по использованию катализаторов для повышения селективности ППС.

Во второй главе диссертации **«Разработка и исследование состава газочувствительного материала для полупроводниковых сенсоров аммиака, сероводорода и метана»** приведены результаты исследования закономерностей окисления газов на поверхности ГЧМ. Одним из основных требований к ГЧМ является его высокая активность и избирательность по отношению к определяемому компоненту. Принцип работы ППС основан на изменении электрофизических свойств ГЧМ в зависимости от состава газовой среды. Кислород, адсорбируются на по-

верхности ГЧМ и образуют O^- (или O^{2-}). Реакция H_2S , NH_3 и CH_4 с адсорбированным кислородом протекают согласно следующим уравнениям:



Освободившиеся в результате реакции электроны переходят на поверхность ГЧМ, увеличивая ее электропроводность. Высокая чувствительность и селективность ППС в газоаналитической практике достигается за счет использования в нем активных и селективных каталитических систем на основе оксидов металлов в качестве ГЧМ. С целью подбора чувствительных и селективных катализаторов для ППС изучали активность и селективность TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , ZrO_2 , CdO , CuO , CoO и других оксидов в процессе окисления восстановительных газов, таких как H_2S , NH_3 , CH_4 , H_2 и CO . Эксперименты, проведенные, при $300\text{ }^\circ\text{C}$ позволили определить следующую последовательность активности оксидов при взаимодействии H_2S , NH_3 и CH_4 с кислородом воздуха:

1) NH_3 : $MnO_2(85,4) > Fe_2O_3(76,6) > Cr_2O_3(75,8) > V_2O_5(73,0) > TiO_2(71,0) > CdO(68,6) > SnO_2(64,0) > CuO(55,0) > CoO(48,6) > ZnO(43,0) > MoO_3(37,4) > WO_3(33,8) > Bi_2O_3(27,0) > ZrO_2(21,1)$;

2) H_2S : $MnO_2(76,4) > CuO(66,9) > Cr_2O_3(61,8) > WO_3(60,0) > CdO(56,8) > V_2O_5(53,6) > CoO(50,9) > SnO_2(48,0) > Fe_2O_3(37,1) > ZnO(32,9) > MoO_3(30,8) > TiO_2(28,0) > Bi_2O_3(25,5)$;

3) CH_4 : $ZnO(71,6) > CoO(60,7) > MnO_2(55,8) > CdO(49,6) > Cr_2O_3(42,3) > V_2O_5(36,4) > CuO(31,4) > Fe_2O_3(26,0) > MoO_3(24,1) > SnO_2(20,0) > WO_3(18,3) > TiO_2(17,4) > Bi_2O_3(11,6)$.

Результаты исследований показали, что использование индивидуальных оксидов металлов в качестве катализатора газочувствительного материала полупроводникового сенсора H_2S , CH_4 и NH_3 не обеспечивают селективность и высокую чувствительность сенсора. В результате исследования закономерностей окисления горючих газов кислородом воздуха в присутствии бинарных смесей оксидов металлов в широком диапазоне различных параметров выбраны следующие высокоэффективные газочувствительные материалы, и оптимальная рабочая температура для чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров H_2S , NH_3 и CH_4 : $H_2S(t_{\text{опт.}}=350\text{ }^\circ\text{C}; 90WO_3+10CuO)$, $NH_3(t_{\text{опт.}}=350\text{ }^\circ\text{C}; 90TiO_2+10Fe_2O_3)$, $CH_4(t_{\text{опт.}}=400\text{ }^\circ\text{C}; 90ZnO+10CoO)$. Выбранные селективные каталитические системы обеспечивают высокую активность и селективность процесса окисления H_2S , NH_3 и CH_4 на поверхности полупроводникового газочувствительного материала в широком диапазоне температур и концентраций.

На следующем этапе работы были изучены механизм и кинетика процесса окисления H_2S , NH_3 и CH_4 в присутствии нанокompозитных оксидов металлов. Один из основных методов определения направления реакции основан на определении состава образующихся продуктов процесса. В ходе исследования состав продуктов процесса окисления аммиака в присутствии $10\%Fe_2O_3+90\%TiO_2$ контролировался современными аналитическими методами (таблица 1). Данные приведенные в таблице 1 показывают, что продукт процесса окисления NH_3 при $150-$

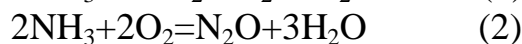
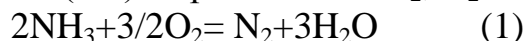
350 °С в присутствии 90%TiO₂+10%Fe₂O₃ состоит только из N₂, при 375-450 °С - из смеси N₂ и N₂O и выше 450 °С из N₂, N₂O и NO.

Таблица 1. Состав продуктов окисления NH₃ (NH₃-2,0%, O₂:NH₃=10).

Температура, °С	NH ₃ степень превращения, %	Состав продуктов, %		
		N ₂	N ₂ O	NO
150	44	44	0	0
250	87	87	0	0
350	100	100	0	0
375	100	91	9	0
450	100	39	61	0
475	100	19	75	6
500	100	8	78	14

Также из таблицы 1 видно, что изменение N₂ в составе продукта проходит через максимум, соответствующий 300-350 °С. Выше 450 °С наблюдается резкое увеличение количества N₂O. Результаты анализа показывают, что процесс окисления NH₃ в присутствии 90%TiO₂+ 10% Fe₂O₃ при 150-350 °С соответствует только уравнению (1) с образованием N₂, из 375 °С процесс соответствует уравнению (1-2) в направлении образования N₂ и N₂O и начиная с 475°С, реакции одновременно

протекают согласно уравнению (1-3) с образованием N₂, N₂O и NO.



Поэтому рекомендуется проводить обнаружение NH₃ при 300-350 °С с использованием сенсора на основе 90%TiO₂+10%Fe₂O₃.

Изучение механизма и кинетики окисления H₂S важно для улучшения параметров сенсора. Процесс взаимодействия сероводорода с кислородом на поверхности оксидов металлов протекает по нескольким направлениям. Хроматограмма продукта реакции H₂S на поверхности смеси оксидов вольфрама и меди показана на рисунке 1. Как видно из рис.1, при выбранных условиях обеспечивается полное разделение компонентов продукта реакции.

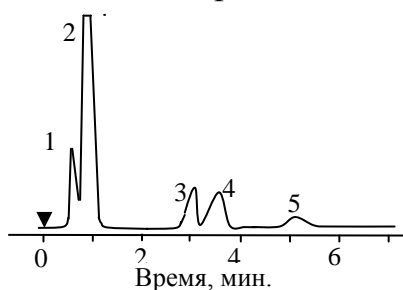


Рис. 1. Хроматограмма продукта процесса окисления сероводорода при 260 °С в присутствии 90% WO₃+10% CuO. 1-кислород, 2-азот, 3-сероводород, 4-сернистый ангидрид, 5-вода.

Результаты анализа состава продукта окисления в присутствии 90% WO₃+10% CuO H₂S приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что окисление H₂S в интервале 200-240 °С в присутствии 90% WO₃+10%CuO протекает согласно уравнению обеспечивающему образование S и воды.

Таблица 2.

Состав продукта окисления H_2S в присутствии $90\%WO_3+10\%CuO$ при $200-400\text{ }^\circ C$
(содержание сероводорода в исходном смеси $3,0\%$, $n=5$, $p=0,95$, $O_2/H_2S=7$)

№ п/п	Температура опыта, $^\circ C$	Содержание H_2S после реакции, %	Конверсия H_2S , %	Состав продуктов, %	
				S	SO_2
1	200	1,6	46,7	46,7	0,0
2	240	0,8	73,4	73,4	0,0
3	260	0,3	90,0	83,0	7,0
4	320	0,0	100	21,8	78,2
5	340	0,0	100	0,0	100
6	400	0,0	100	0,0	100

В интервале температур $280-320\text{ }^\circ C$ в составе продуктов окисления обнаружено присутствие S и SO_2 . Начиная с $340\text{ }^\circ C$, в составе продукта содержатся только SO_2 и H_2O . Образующийся S при температурах до $320\text{ }^\circ C$, со временем может покрывать поверхность газочувствительного материала и приводить к снижению сигнала сенсора. Поэтому в присутствии $90\%WO_3+10\%CuO$ рекомендуется проводить анализ с использованием сенсора, который обнаруживает H_2S при температурах выше $320\text{ }^\circ C$ на поверхности ГЧМ. Окисление CH_4 в присутствии $90\%ZnO+10\%CoO$ основано на образовании CO_2 и воды, которые являются термодинамически наиболее благоприятными. Превращение CH_4 в присутствии выбранных оксидов изучали в интервале температур $200-600\text{ }^\circ C$. Хроматограмма продукта окисления метана, полученного в «Газохроме-3101», представлена на рисунке 2.

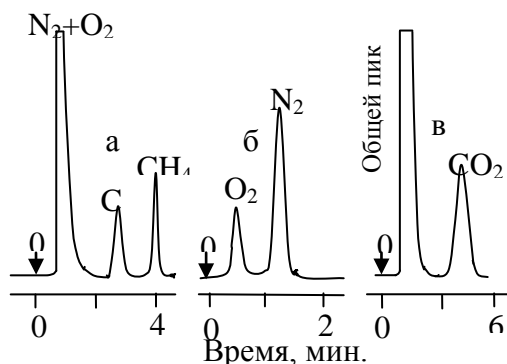


Рис. 2. Хроматограмма продуктов окисления метана

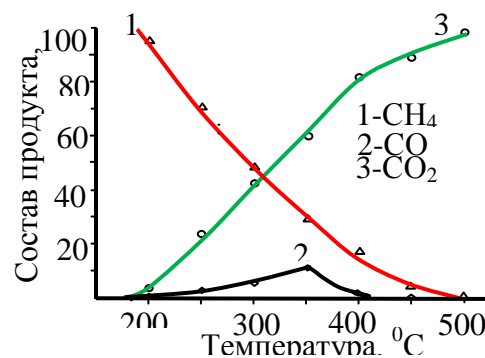


Рис. 3. Зависимость состава продукта окисления метана от температуры

Из полученных результатов (рис. 3) видно, что в интервале $200-450\text{ }^\circ C$ содержание CH_4 в продукте реакции снизилось с 95% до 6% . В составе продукта реакции также изменяется содержание CO и CO_2 в соответствии с изменением температуры. Количество CO проходит через максимум 11% на $350\text{ }^\circ C$. При последующих температурах мы видим увеличение CO_2 в продукте реакции и уменьшение CO. Результаты исследования показывают, что полное окисление детектируемого компонента до CO_2 в процессе определения метана из газовых смесей с помощью сен-

сора на основе газочувствительного материала, содержащего 90%ZnO+10%CoO, соответствует температурам выше 450 °С.

На третьей главе диссертации «**Выбор оптимальных условий производства полупроводниковых газочувствительных материалов, исследование состава и свойств полученных материалов**» были выбраны оптимальные условия золь-гель процесса получения полупроводниковых газочувствительных материалов (ГЧМ), и изучены состав, свойства полученных ГЧМ. В экспериментах контролировали вязкость, электропроводность и стабильность раствора пленкообразующего золя в геле. В исследовании в качестве темплата использовался ПЭГ. В ходе исследования было изучено зависимость устойчивости золя от содержания исходных веществ в растворе. В опытах соотношения исходных веществ варьировали в диапазонах $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=(1-4):(1-45):(1-40):(0,01-0,3)$. В качестве растворителя использовали этиловый спирт. В опытах соотношение ТЭОС-спирт варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:45. В этом диапазоне вязкость раствора уменьшается от 2,5 до 1,7 сПа, плотность от 0,9783 до 0,8350 г/см³, а электропроводность - от 15,8 до 10,5 мСм. При соотношении спирт/ТЭОС= 30 стабильность золя составляет 350,5 часов. При соотношениях выше 45 сокращается устойчивости золя. В широком диапазоне компонентов изучали влияния воды на гидролиз тетроэтоксилана. Было обнаружено, что максимальный период стабильности золя (398 часов) соответствует значению $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}=20$.

Полученные результаты показали, что увеличение ТЭОС в растворе с 1 до 4 моль приводит к снижению устойчивости золя. Оптимальное соотношение ТЭОС:HCl составляет 20 моль, где обеспечиваются 449,5 часов стабильности раствора. Таким образом, установлено оптимальные соотношения компонентов обеспечивающей наиболее высокой (450 ч.) стабильности раствора.

Развитие области создания ППС требует расширения ассортимента материалов, проявляющих сенсорные свойства. В исследовании в качестве газочувствительного элемента ППС H_2S , NH_3 и CH_4 использовалась смесь оксидов металлов титана, железа, цинка, кобальта, вольфрама и меди. При этом TiO_2 , ZnO и WO_3 являются основными (90%) компонентами, что обеспечивает высокую чувствительность ППС к соответствующим компонентам. Эти оксиды относительно недороги, стабильны, и из них легко создавать пленки. Эксперименты показали, что добавление небольших количеств (10%) Fe_2O_3 , CoO и CuO к TiO_2 , ZnO и WO_3 увеличивает селективность ГСМ по сравнению с соответствующими газами. В опытах соотношение оксидов металлов изучено от 85:15 до 95:5. Эксперименты проводились при 20 °С и $\text{ТЭОС}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl} = 1:20:30:0,05$, Si и оксид металла = 1,0:0,5. Эти результаты приведены в табл. 3. В экспериментах было замечено, что вязкость раствора содержащего допант (3,3 сПа) больше, чем у растворов без допанта (более 2,2 сПа). Стабильность раствора, содержащего допант, ниже, чем у раствора без допанта, и стабильность раствора обратно пропорциональна на количеству добавленных в него Fe_2O_3 , CuO и CoO .

Таблица 3.

Влияние состава и количества легирующей примеси на свойства пленкообразующего раствора (ТЭОС-1:H₂O-20:этанол-30:НС1-0,05)

Свойство раствора	Состав и соотношение допанта, моль.								
	TiO ₂ - Fe ₂ O ₃			ZnO-CoO			WO ₃ -CuO		
	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15
Вязкость, сПа	2,9	3,0	3,3	2,7	2,9	3,2	2,7	2,6	2,8
Стабильность, час	298	282	260	312	297	276	181	184	149

Повышение температуры с 20 до 40 °С снижает стабильность раствора до 7,5 суток. Использование материала с большой удельной поверхностью в качестве ГЧМ ППС увеличивает чувствительность сенсора к обнаруженному газу за счёт увеличения количества газа, адсорбированного на его поверхности. В работе изучены закономерности синтеза пористых наноматериалов с большой поверхностью на примере ТЭОС и CuO-WO₃, Fe₂O₃-TiO₂ и CoO-ZnO в присутствии темплата ПЭГ. На основе полученных нанокомпозитов были сформированы пористые ГЧМ для ППС NH₃, H₂S и CH₄. Состав полученных ГЧМ был проанализирован с использованием современных методов дермотографического анализа, методов СЭМ и РФА. Термогравиметрический анализ образцов, синтезированных с ПЭГ и без него, проводили на приборе STA-449C Jupiter (Netzsch) при температуре 20–500 °С. Кривая изменения массы (кривая ТГ) для термообработанных образцов, содержащих SiO₂/TiO₂+Fe₂O₃+ПЭГ и SiO₂/TiO₂+Fe₂O₃, показана на рисунке 4.

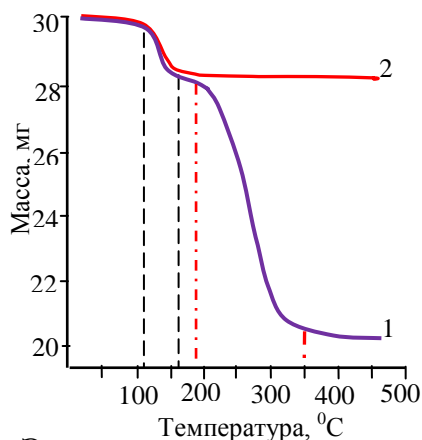


Рис. 4. Кривая изменения массы для образцов, содержащих SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃)+ПЭГ (1) и SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃) (2).

Термограмма SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃)+ПЭГ, показанная на рис. 4, показывает испарение влаги и растворителя при 110-160 °С, что приводит к 1-му скачку и 2-му скачку, связанному с выделением ПЭГ при 180-350 °С. На термограмме SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃) типично разложение ПЭГ выше 180 °С, изменения массы не наблюдается.

Эти результаты подтверждают, что обработки нанокомпозита в диапазоне 350-400 °С будет достаточно для образования пористой пленки в результате выделения ПЭГ. Значения потери массы термически необработанных образцов, содержащих SiO₂/TiO₂+Fe₂O₃+ПЭГ, SiO₂/ZnO+CoO+ПЭГ и SiO₂/WO₃+CuO+ПЭГ, за счёт испарения остаточной влажности и десорбции растворителя при 110-160 °С и количеству органического полимера в диапазоне при 180-350 °С, приведены в табл. 4. Количество ПЭГ, при синтезе на основе ПЭГ, ТЭОС и солей металлов добавленных в исходную смесь, составляло 40% от общей смеси, а количество ПЭГ найденного из состава готового ГЧМ составлял 26-27% (таблица 4).

Таблица 4.

Значения потери массы композитов полученных в присутствии ПЭГ (масса образца 30 мг)

Т/р	Состав образца	Температура потеря массы образца			
		110-160 °С да		180-350 °С да	
		мг	масс %	мг	масс %
1	SiO ₂ \TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +ПЭГ	1,6	5,3	7,8	26,3
2	SiO ₂ \ZnO+CoO+ПЭГ	1,5	5,0	8,0	26,6
3	SiO ₂ \WO ₃ +CuO+ПЭГ	1,9	6,3	8,1	27,0

Следовательно, 26-27% из добавленного в раствор ПЭГ связывается с SiO₂. Внешний вид поверхности полученной в СЭМ, ТЭОС и ГЧМ на основе ТЭОС+ПЭГ, обработанной при разных температурах, показан на рисунке 5.

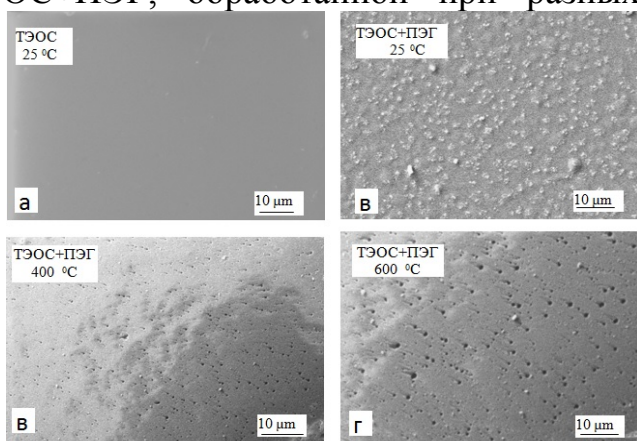


Рис. 5. Структура поверхности нанокompозитной пленки, состоящей из термообработанного ТЭОС и ТЭОС+ ПЭГ, нагретых при разных температурах. а) термо обработанный ТЭОС, б) термо обработанный ТЭОС+ПЭГ при 25 °С, в) 400 °С и д) 600 °С.

При 400 °С наблюдается изменение структура поверхности материала, состоящего из смеси SiO₂ и ПЭГ, с

образованием пор на поверхности пленки за счет выделения ПЭГ. При повышении температуры до 600 °С на некоторых участках полученной поверхности нанокompозита наблюдается процесс агломерации мелких пор, т.е. процесс образования крупных пор. В структуре образца поверхности ГЧМ SiO₂/(ZnO+CoO) без ПЭГ, термообработанного при 450 °С полученного с помощью СЭМ, пор не наблюдалось (рис. 6а). Рассеяние пор наблюдается на поверхности пленки, содержащей SiO₂/(10%CuO+90%WO₃)+ПЭГ (рис. 6, б).

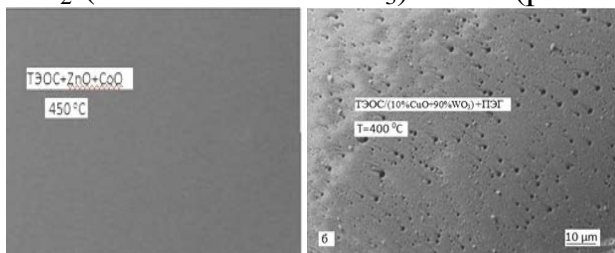


Рис. 6. Вид поверхности ГЧМ, термо обработанной при температуре 400 °С и содержащей ТЭОС/(ZnO+CoO) (а), ТЭОС/(10% CuO+90%WO₃)+ПЭГ (б), полученный с помощью СЭМ.

Эта ситуация еще раз подтверждает увеличение пористости газочувствительного материала в результате выделения ПЭГ при термообработке газочувствительного материала, синтезированного в присутствии ПЭГ при температуре 400-450 °С. Результаты, полученные с помощью СЭМ, показывают, что основная часть ПЭГ-содержащих в газочувствительных нанокompозитов: SiO₂/(90TiO₂+10Fe₂O₃)+ПЭГ, SiO₂/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ и SiO₂/(90WO₃+10CuO)+ПЭГ, удаляется при темпера-

туры 350 °С, пористое состояние газочувствительной пленки полностью обеспечивается при нагреве его до 400-450 °С. Средние значения элементного состава ГЧМ, полученные в присутствии ПЭГ, показали, что они полностью соответствуют исходным значениям, использованным при их получении. При исследовании состава нанокompозитных ГЧМ, дополнительный анализ РФА использовался в сочетании с СЭМ. Результаты РФА-исследований ГЧМ, полученные в экспериментах, показали, что состав исходных материалов позволяет формировать микро- и мезопористые пленки, соответствующие условиям процесса.

Адсорбцию паров бензола в образцах измеряли на кварцевых спиральных весах Мак-Бенна. Бензол, полученный в виде адсорбата, перед использованием очищали и сушили в условиях вакуума. На рис. 7 представлены изотермы адсорбции, исследованные в ГЧМ разного состава.

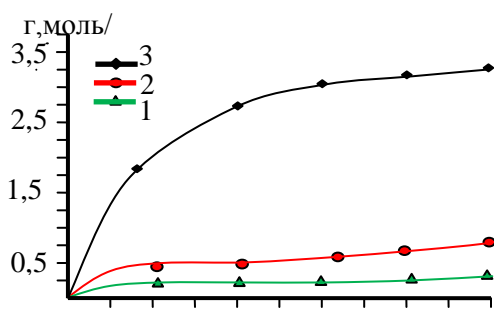


Рис. 7. Изотермы адсорбции на нанокompозитах различного состава: 1-ТЭОС, 2-ТЭОС+ПЭГ(5%), 3-ТЭОС+ПЭГ(20%). Одним из важных параметров образцов, емкость монослоя α_m , и удельная поверхность S определялась по уравнению теории БЭТ

Результаты расчета мезопор (W_{me}), адсорбционных объемов насыщения (V_s) и среднего радиуса пор при различных относительных давлениях (P/P_s) на основе изотерм адсорбции бензола в адсорбенте приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Показатели пористости пленки, состоящей из ТЭОС и ПЭГ.

№	образец	$W_0 \cdot 10^3$	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$	Средний радиус пор, $r_{\text{пр}}, \text{Å}$
1	ТЭОС	0,029	0,033	0,004	20,6
2	ТЭОС+ПЭГ-6000 (5%)	0,078	0,086	0,008	23,0
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (20%)	0,256	0,294	0,038	14,8
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (40%)	0,431	0,518	0,087	11,8
3	ТЭОС+ПЭГ-6000 (50%)	0,436	0,524	0,088	10,4

Из таблицы видно увеличение адсорбционного объема пленки на основе ТЭОС, что соответствует увеличению количества ПЭГ, содержащегося в исходной смеси, с 5 % до 40 %. При значениях ПЭГ в составе пленки выше 40 % существенного изменения пористости нанокompозита не наблюдается.

В четвертой главе диссертации «**Разработка полупроводникового сенсора для селективного обнаружения сероводорода в газовых смесях и проверка его работоспособности**» приведены результаты синтеза ГЧМ полупроводникового сенсора и разработки сенсора на основе $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ с темплатом и без него, а также исследования его метрологических, аналитических и техниче-

ских характеристик. Интерес к сенсору сероводорода, несомненно, связан со спросом на него. Во второй и третьей главах исследования была доказана возможность использования $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ в качестве газочувствительного материала в полупроводниковом сенсоре сероводорода. Принцип действия ППС сероводорода на основе $\text{SiO}_2/(90\% \text{WO}_3+10\% \text{CuO})$ основан на изменении электропроводности газочувствительного слоя в результате сорбции H_2S и его взаимодействия с поверхностным кислородом. Внешний вид ППС- H_2S , обнаруживающего H_2S , показан на рисунке 8.

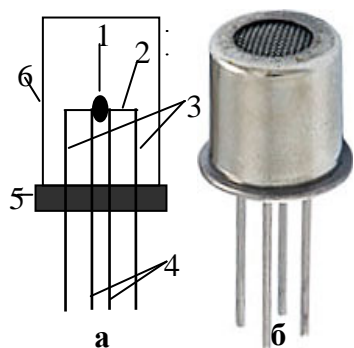
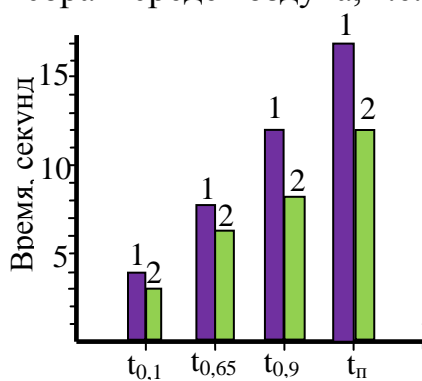


Рис.8. Схема ППС (а); внешний вид (б). 1-чувствительный элемент; 2-Рt со стеклянным покрытием; 3-металлические стойки; 4-токоведущие контакты; 5-корпус; 6-защитная крышка с отверстиями.

В ходе экспериментов изучались метрологические параметры ППС, разработанных на основе ГЧМ, синтезированного в присутствии темплата и без темплата.

Время, необходимое для достижения максимального значения сигнала сенсора в среде воздуха, т.е. время готовности сенсора к работе, не превышать 5 с.



Результаты установление экспрессности сенсора сероводорода представлены на рис 9.

Рис. 9. Экспрессность сенсора сероводорода. (1.ГЧМ с темплатом. 2.ГЧМ без темплата.)

Данные, рисунке, подтверждают возможность использования ППС для экспресс обнаружения H_2S . Использование пористого ГЧМ на основе оксида W, Cu и ПЭГ позволяет сократить время одного анализа с 17 с. (ГЧМ без темплата) до 12 с. (ГЧМ с ПЭГ).

Чувствительности сенсора изучено в интервале напряжения от 1,0В до 3,0 В. В опытах изучены сравнительные характеристики ГЧМ полученных с темплатом и без темплата.(рис. 10).

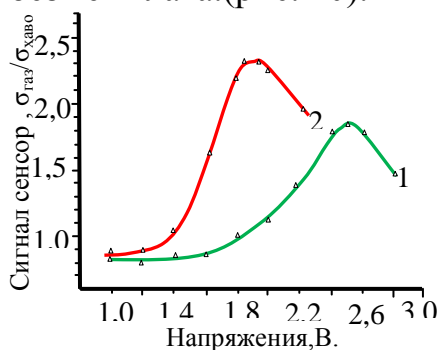


Рис. 10. Сигнала ППС от приложенного к нему напряжения.(1-ГЧМ без темплата. 2-ГЧМ с темплатом. Содержание H_2S в смеси 200 мг/м^3).

Из приведенных на рисунке 10 данных, видно, что напряжение, обеспечивающее наиболее высокого сигнала ГЧМ с темплатом равно 1,85 В. Тагда как питание ГЧМ без ПЭГ равно на 2,50 В.

Из результатов экспериментов видно, что пленка синтезированного в присутствии ПЭГ на основе оксидов W и Cu обеспечивает снижение напряжения (V) ППС- H_2S и одновременным увеличением значения сигнала сенсора в 1,6 раза. В последующих экспериментах изучено чувствительность ППС- H_2S с темплата и без темплата в диапазоне концентраций определяемого компонента от 1 до 100 мг/м^3 (рисунка. 11).

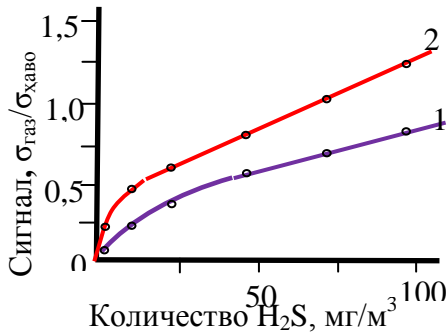


Рис. 11. Сигнал сенсора сероводорода при различных концентрациях H_2S в смеси. 1-ГЧМ без темплата. 2-ГЧМ с темплатом.

Из данных представленных на рис.11 следуют, что плёнка полученного в присутствии ПЭГ увеличивают чувствительность сенсора. Например, при 100 мг/м^3 , сигнал сенсора для ГЧМ без темплата и с темплатом составляет 0,57 и 0,98 соответственно. Т.е. использование ПЭГ при синтезе ГЧМ обеспечивает увеличение сигнала сенсора в 1,75-1,85 раза. Также было обнаружено, что использование ГЧМ с ПЭГ привело к увеличению линейного диапазона, соответствующего более низким концентрациям. Для ГЧМ без ПЭГ линейной участок сигнала начинаются с 45 мг/м^3 , а для ГЧМ с ПЭГ это величина 5 мг/м^3 , т.е. добавка ПЭГ при синтезе нанокompозитной пленки приводит к резкому повышению чувствительности сенсора к H_2S .

Также из результатов экспериментов видно, что ошибка обнаружения H_2S с ГЧМ полученного в присутствии ПЭГ меньше, чем ошибка обнаружения сероводорода с ППС содержащего ГЧМ на основе оксидов металлов вольфрама и меди без ПЭГ. В широком диапазоне ($50\text{-}1000 \text{ мг/м}^3$) концентрации H_2S , сигнала ППС от содержания H_2S в смеси является линейной. Сигнал сенсора с ГЧМ содержащего ПЭГ, был в 1,80 раза больше, чем сигнал к сенсору на основе $90\% \text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$. Селективность сенсора по отношению к сероводороду изучали в присутствии горючих компонентом воздуха (H_2 , CO и CH_4) при 350°C (табл. 6). Разработанные ППС, в исследуемом диапазоне концентраций, позволяют избирательно обнаруживать H_2S . За счет добавления H_2 и CH_4 ошибка обнаружения не превышает 2,0% для сенсора, содержащего ГЧМ без темплата, и не превышает 1,0% ГЧМ на основе $\text{SiO}_2/(90\text{WO}_3 + 10\text{CuO}) + \text{ПЭГ}$.

Таблица 6.

Селективности полупроводникового сенсора- H_2S ($n=5$, $p=0,95$)

Состав газовой смеси, мг/м^3	$\text{SiO}_2/\text{WO}_3 10\% \text{CuO}$		$\text{SiO}_2/\text{WO}_3 10\% \text{CuO} + \text{ПЭГ}$	
	Найдено сероводорода, мг/м^3			
	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
$H_2S-50 \pm$ (ост. возд.)	53 ± 3	1,5	51 ± 5	1,1
$H_2S-50 \pm H_2-104 \pm$ (ост.возд.)	52 ± 2	1,2	52 ± 4	1,2
$H_2S-50 \pm \text{CO}-120 \pm$ (ост. возд.)	54 ± 3	1,5	51 ± 3	1,1
$H_2S-50 \pm \text{CH}_4-124 \pm$ (ост. возд.)	53 ± 4	1,3	52 ± 4	1,2

В широком диапазоне изменение расхода газовой смеси и расположение сенсора в пространстве не оказывают существенного влияния на его аналитический сигнал. Устойчивость ППС- H_2S к большим значениям содержания сероводорода проверяли в смеси с содержанием H_2S 2500 мг/м^3 . В качестве стандарта использовали смесь с концентрацией H_2S $50, 250$ и 500 мг/м^3 . В экспериментах в исследованном диапазоне величина дополнительной погрешности ППС H_2S под воздействием высоких концентраций не превышала $1,8 \text{ об.}\%$. Сравнение результаты определения H_2S с полупроводниковым сенсором с результатами, полученными другими методами (хроматографическим, термокаталитическим, оптическим и потенциометрическим) показали, что ППС не отстают от известных методов по точности и повторяемости при сохранении превосходства полупроводникового метода над существующими методами с точки зрения скорости, малые размеры и удобства использования. Таким образом, на основе полученных экспериментальных результатов и теоретических выводов были разработаны полупроводниковый сенсор и метод обнаружения сероводорода в широком диапазоне концентраций. Сенсор может использоваться в непрерывном режиме в составе системы контроля содержания сероводорода и сигнализации. Полученные результаты показали, что по характеристикам разработанный сенсор не отстает от существующих хроматографических, термокаталитических, оптических и потенциометрических методов.

В пятой главе диссертации исследуются метрологические характеристики сенсоров на основе ГЧМ сентизированных на основе $ZnO+CoO$ в присутствии ПЭГ - $(SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ)$ и без ПЭГ - $(SiO_2/(90ZnO+10CoO))$. Результаты исследования температурной зависимости сопротивления ГЧМ с $SiO_2/(90ZnO+10CoO)$ и $SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ$ показаны на рисунке 12. Исследование температурной зависимости сопротивления ГЧМ на основе ZnO и CoO показало, что максимальное значение изменения сопротивления для 1000 мг/м^3 метана в смеси соответствует температуре 280 и $355 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис.12).

Следовательно, использование ГЧМ, сентизированного в присутствии ПЭГ, приводит к снижению значения температуры до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (с $350 \text{ }^\circ\text{C}$ до $280 \text{ }^\circ\text{C}$), и обеспечивает максимальный сигнал сенсора метана.

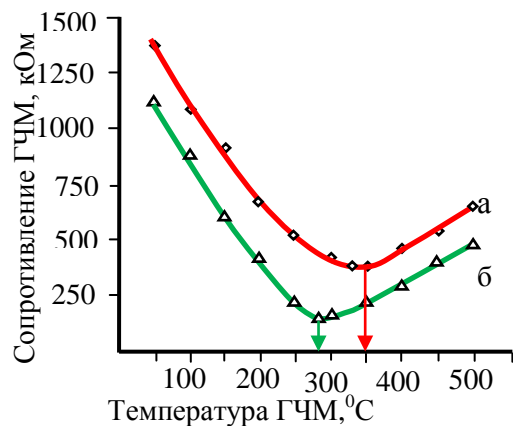


Рис. 12. Температурная зависимость сопротивления газочувствительных материалов, содержащих а- $SiO_2/(90ZnO+10CoO)$ и б- $SiO_2/(90ZnO+10CoO)+ПЭГ$, в процессе обнаружения метана. (Концентрация метана в газовой смеси 1000 мг/м^3).

Температура 280 °С и 350 °С на поверхности ГЧМ обеспечивались под действием приложенного к сенсору напряжения в значениях, равных 2,1 В и 2,8 В. Динамические значения ППС на основе газочувствительных пленок SiO₂/(90%ZnO+10%CoO) и SiO₂/(90%ZnO+ 10%CoO)+ПЭГ при 350 °С приведены в таблице 7. Время стабилизации сигнала сенсора (t_{0,9}) составляет 15 с для ППС на основе SiO₂/(90ZnO+10%CoO) и 11 с для ППС на основе ГЧМ полученного в присутствии ПЭГ.

Таблица 7.

Экспрессность полупроводникового сенсора метана

Состав ГЧМ	Динамические показатели в секундах*				
	t _{0,1}	t _{0,65}	t _{0,9}	t _п	T _{восст.}
SiO ₂ /(90ZnO+10%CoO)+ПЭГ	3	6	10	11	18
SiO ₂ (90ZnO+10%CoO)	3	7	12	15	23

* t_{0,1}-начало сигнала, с. t_{0,65}-65% времени созревания, с. t_{0,9}-время стабилизации, с. t_п-полное значение сигнала, с. t_{восст} - время восстановления сигнала сенсора (возврат к t_{0,1}), с.

Определение чувствительности ГЧМ на основа SiO₂/ZnO-CoO, содержащих 1-15%CoO, к обнаружению метана показали высокую чувствительность к обнаруживаемому компоненту в газочувствительном материале, содержащем SiO₂/(90%ZnO+10%CoO). Добавление 1, 5 и 10% оксида кобальта в ГЧМ на основе ТЭОС и оксида цинка привело к повышению чувствительности сенсора к метану в 1,50, 3,50 и 5,50 раза. При содержании оксида кобальта более 10% увеличение чувствительности сенсора не наблюдаются. Зависимость сигнала сенсоров на основе ZnO и CoO от количества CH₄ в газовой смеси изучали при содержании CH₄ в смеси 0,1-3,0%. Результаты этого исследования представлены на рисунке 13.

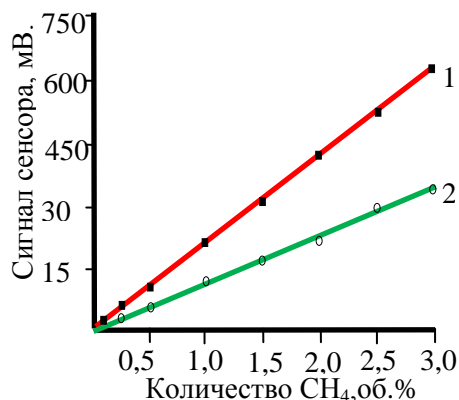


Рис 13. Зависимость сигнала сенсора метана от его концентрации в диапазоне 0,1-3,0 об.%. 1-ГЧМ с ПЭГ ом 2-ГЧМ без ПЭГ.

Из полученных результатов (рис. 13) видно, что при температуре 350 °С зависимость сигнала сенсора от концентрации метана в смеси в диапазоне концентрации от 0,1 до 3,0 % имеет линейный вид.

В исследованном диапазоне концентрации (0,1–3,0%) значения основной абсолютной и основной приведенной погрешностей обнаружения метана

полупроводниковым сенсором на основе SiO₂/(ZnO+CoO)+ПЭГ не превышают 0,06 и 2,0% соответственно. Из приведенных результатов видно, что дополнительная погрешность ППС в определении метана в результате различных изменений температуры и давления во всех случаях меньше основной погрешности прибора. Обнаружено стабильное сохранение сигнала сенсора в течение 1000 часов непрерывной работы. Было замечено, что сенсор, полученный на основе ZnO и CoO в

присутствии ПЭГ, обеспечивает наивысшую селективность по метану в присутствии. Изготовленные сенсоры позволяют автоматически определять количество CH_4 в присутствии H_2 и CO в широком диапазоне концентраций из выхлопных газов транспортных средств и процессов сгорания газового топлива. Предлагаемые области применения этих сенсоров - тепловая энергия, нефтегазовая промышленность, коммунальное хозяйство и экология.

В замкнутых экосистемах один из самых опасных компонентов атмосферного воздуха - природный газ, который образует с воздухом взрывоопасную смесь. Поэтому важно усовершенствовать существующие методы контроля концентрации метана и разработать новые. В данной работе был разработан высокоэффективный сигнализатор с использованием ППС на основе ZnO , CoO и ПЭГ. Сигнализатор позволяет обнаруживать природный газ метан и сжиженный (пропан, бутан) газ в атмосферном воздухе жилых и промышленных зданий. Он подает звуковой и световой сигналы, когда концентрация природного газа достигает определенного предела. Предел максимального значения основной приведенной погрешности измерения концентрации в исследуемом диапазоне составляет 1,6%. Когда концентрация достигает каждого установленного значения, время срабатывания сигнализатора не превышает 3 с. Значение дополнительной ошибки аварийного сигнала в результате изменения температуры окружающей среды в диапазоне 0-60 °C составляет 0,04% и меньше допустимой основной погрешности прибора. В течение 365 дней экспериментов параметры сигнализатора не менялись. Сигнализатор может быть использован вместе с системой управления электромагнитным клапаном для постоянного контроля утечки и накопления горючего газа в жилых домах, автосалонах и котлах.

В шестой главе диссертации, **«Разработка полупроводникового сенсора для селективного обнаружения аммиака и изучение его метрологических характеристик»**, представлены результаты производства чувствительных и селективных ППС для контроля NH_3 в смеси газов. Увеличение спроса на сенсоры NH_3 приведет к дальнейшему увеличению спроса на эффективные ГЧМ. Принцип работы разработанного ППС- NH_3 сопротивления или электропроводности чувствительного слоя, состоящего из оксидов TiO_2 и Fe_2O_3 , при изменении количества NH_3 в анализируемой газовой среде. Оптимальная температура ГЧМ, обеспечивающая наибольшую чувствительность, определяется значениями изменения его сопротивления (чувствительности) в обнаруживаемой газовой среде. На практике изменение температуры поверхности ГЧМ достигается изменением приложенного к ней тока. Эксперименты по выбору оптимального напряжения проводились на образце газо-воздушной смеси с концентрацией NH_3 200 мг/м³ при нормальных условиях. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Как видно из таблицы 8, оптимальное значение напряжения для ППС- NH_3 в широком диапазоне концентраций аммиака в смеси составляет 1,8 В для ГЧМ, со-

держашего $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ПЭГ}$, что обеспечивает температуру 200-210 °С на поверхность чувствительного элемента.

Таблица 8.

Зависимость сигнала ППС-аммиака ($\sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{возд}}$) от напряжения. ($C_{\text{NH}_3}=200 \text{ мг/м}^3$)

Состав ГЧМ	Напряжение сенсора, В									
	0,8	1,2	1,6	1,8	2,0	2,3	2,5	2,8	3,0	3,3
Сигнал сенсора ($\bar{x} \pm \Delta x$), мВ										
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,1	1,2	5,3	14,2	16,3	18,8	19,6	19,0	17,1	15,2
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ПЭГ}$	1,5	4,8	14,1	23,7	23,3	22,5	20,3	18,9	17,8	16,3

Для газочувствительного материала, содержащего $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$, оно составляет 2,5 В, и это напряжение обеспечивает 300–320 °С на поверхности ГЧМ. Эксперименты по определению влияния концентрации на сигнал сенсора проводились в диапазоне концентрации NH_3 в смеси 100–1000 мг/м^3 (табл. 9).

Таблица 9.

Зависимость сопротивления ГЧМ с $\text{SiO}_2/90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ПЭГ}$ и $\text{SiO}_2/90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ от количества NH_3 в смеси. (300 °С, $n=5$, $p=0,95$)

Т/р	Количество аммиака, мг/м^3	Сопротивление ГЧМ, кОм			
		$\text{SiO}_2/(90\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3)+\text{ПЭГ}$		$\text{SiO}_2/(90\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3)$	
		$x \pm \Delta x$	$\text{Sr}10^{-2}$	$x \pm \Delta x$	$\text{Sr}10^{-2}$
1	100	688±7	0,82	1100±9	0,66
5	500	419±6	1,15	670±6	0,72
9	1000	288±3	0,84	461±4	0,7

Сигнал пленки к NH_3 , содержащей $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированной в присутствии ПЭГ, на 59-60 % выше, чем чувствительность пленки, синтезированной без ПЭГ (табл. 9).

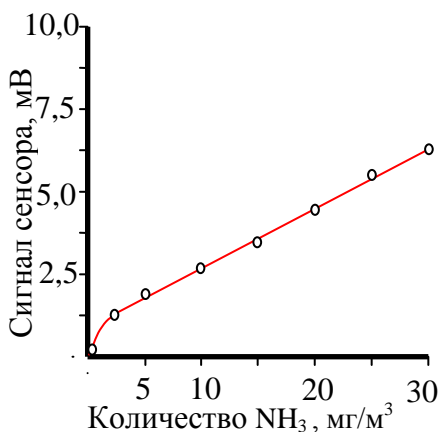


Рис. 14. Зависимость сигнала ППС от концентрации NH_3 в диапазоне 0-30 мг/м^3 . (Состав ГЧМ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ПЭПЭГ}$, температура опыта 225 °С)

Начальный предел прямой зоны сигнала сенсора соответствует точке 2,0 мг/м^3 NH_3 в воздухе (рис. 14). Таким образом, сенсор, разработанный на основе ГЧМ, полученного в присутствии темплата, позволяет обнаруживать аммиак по значению ПДК.

Результаты исследования динамики изменения сигнала сенсора в зависимо-

сти от температуры термообработки. пленки показаны на рисунке 15. Из рисунка видно, что время достижения максимального значения сигнала сенсора зависит от температуры термообработки пленки и его значение уменьшается с повышением температуры от 300 до 550 °С, при 550 °С его минимальное значение для сенсора, содержащей оксид титана и железа, составляет 16 с. Для пленки, содержащей TiO₂, Fe₂O₃ и ПЭГ, этот показатель составляет 14 секунд при 450 °С.

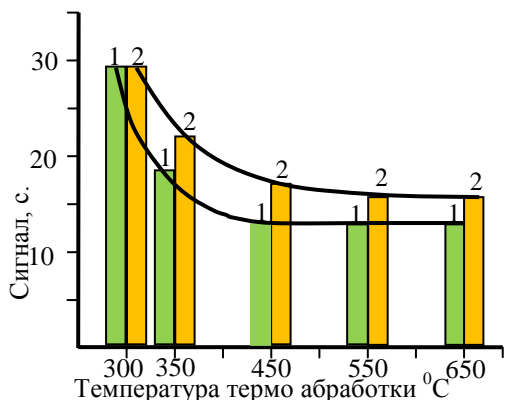


Рис. 15. Зависимость динамики изменения сигнала полупроводниковой газочувствительной нанокompозитной пленки на основе SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃+ПЭГ и SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃ от температуры термообработки пленки. (содержание аммиака в смеси 50 мг/м³).

Результаты определения селективности ППС-NH₃ на основе SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃ и SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃+ПЭГ показаны на рисунке 16.

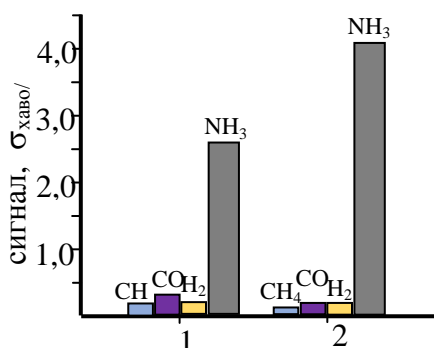


Рис.16. Результаты определения селективности сенсоров на основе TiO₂ и Fe₂O₃, обнаруживающих NH₃. 1-SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃, 2-SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃+ПЭГ.

Из экспериментальных данных видно, что наибольшая селективность при обнаружении NH₃ в присутствии CO, H₂ CH₄ соответствует сенсору на основе SiO₂/TiO₂+10%Fe₂O₃+ПЭГ (рис. 16). Одним из основных показателей сенсоров, это стабильность сигнала (табл.10).

Таблица 10.

Стабильность сигнала ППС на основе ГЧМ(SiO₂/TiO₂+Fe₂O₃+ПЭГ), C_{NH₃}=750мг/м³

Т/р	Время, час	Температура, °С	Р, мм.рт.ст.	Найдено аммиак, мг/м ³			
				x±Δx	S	Sr*10 ²	Δ _{основ.}
1	1	20,6	730	745±8	6,43	0,86	5
4	24	21,0	742	743±6	4,82	0,65	7
6	100	20,4	732	748±7	5,63	0,75	2
10	500	20,6	736	747±9	7,24	0,97	3
15	1000	20,5	740	752±7	5,63	0,75	8

Из результатов 1000-часового опыта видно, что выходной сигнал ППС-NH₃ стабилен в течение исследованного времени. Таким образом, в результате проведенных экспериментов был разработан селективный ППС-NH₃, обеспечивающий бы-

строе обнаружение NH_3 в широком диапазоне концентраций в смеси газах. Дополнительная проверка сенсора на погрешность, вызванную изменением температуры, проводилась с разницей в 10°C в диапазоне температур от 10°C до $+50^\circ\text{C}$. Результаты эксперимента показали, что величина дополнительной погрешности, обусловленной исследованным диапазоном температур, не превышает $1,6\%$ и намного меньше основной погрешности прибора. Также эксперименты, проведенные при изменении давления от 600 до 900 мм.рт.ст., показали, что дополнительная погрешность сенсора, вызванная с изменением давления, составила $1,4\%$. Во всех случаях общая дополнительная погрешность, вызванная изменением температуры, влажности и давления, не превышает $\pm 1,15\%$. Таким образом, в результате исследований был разработан высокочувствительный ППС для обнаружения NH_3 в газовой смеси.

ВЫВОДЫ

1. Изучена последовательность процесса формирования нанокompозитного ГЧМ для химических сенсоров, определяющих NH_3 , H_2S и CH_4 золь-гель методом на основе ТЭОС и оксидов металлов, рекомендовано использование металлооксидных ГЧМ полученных в присутствии темплата при создании высокочувствительных полупроводниковых сенсоров.

2. Изучены закономерности окисления H_2S , NH_3 и CH_4 в присутствии оксидов металлов, исследованы состав продуктов реакции полученных в присутствии высокоактивных каталитических систем, содержащих $10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $90\%\text{TiO}_2$, $10\%\text{CuO}$ - $90\%\text{WO}_3$, $10\%\text{SoO}$ - $90\%\text{ZnO}$ и предложен механизм процесса и оптимальные диапазоны температур окисления.

3. Найдены оптимальные условия золь-гель синтеза ГЧМ на основе ТЭОС и CuO-WO_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, CoO-ZnO в присутствии темплата-ПЭГ, изучены состав и свойства ГЧМ, полученных в присутствии ПЭГ и показано, что применение пористого ГЧМ обеспечивает высокой чувствительности сенсора.

4. Анализ состава синтезированных нанокompозитов методами ДТА, РФА и СЭМ показал, что элементный состав ГСМ соответствует составу компонентов, используемых при их получении, для получения высокой пористости рекомендована термообработка ГСМ при 400 - 450°C .

5. На основе пористых металлооксидных композитов, содержащих катализатор с различной активностью по отношению к компонентам газовых смесей, разработаны высокочувствительные ППС для селективного обнаружения H_2S из газовой смеси, определены метрологические параметры сенсоров и рекомендованы для определения содержания H_2S из различных источников.

6. ППС разработанный на основе оксидов цинка, кобальта и ПЭГ селективно определяет метан в широком диапазоне концентраций, использование этого датчика имеет особое значение для улучшения метрологических и эксплуатационных характеристик сигнализатора природного газа и снижения ее ошибки обнаружения

7. Разработан ППС на основе ГЧМ, содержащий $\text{SiO}_2/90\%\text{TiO}_2 + 10\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭГ}$ для экспрессного и селективного обнаружения NH_3 , предел обнаружения NH_3 в воздухе сразработанном сенсором $-2,0 \text{ мг/м}^3$.

Сенсор рекомендован для непрерывного использования в различных системах, используемых для мониторинга NH_3 .

8. Разработанные датчики внедрены в практику обнаружения аммиака, сероводорода, метана в ОАО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справки ОАО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» от 27 июня 2020 г. и 4 июля 2020 г.) и обеспечена высокая чувствительность обнаружения природного газа в атмосфере, а также техническая безопасность за счет отсутствия этапов подготовки и отбора проб

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

Abdurakhmanov Ilkhom

**CREATION OF CHEMICAL SENSORS BASED ON METAL OXIDE COMPO-
SITES FOR THE DETECTION OF TOXIC AND EXPLOSIVE GASES**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR SCIENCE (DSc)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2021

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.2.DSc/K87

Dissertation was carried out at Samarkand State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online ik-kimyo.nuu.uz and on the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Nasimov Abdullo Muradovich
Doctor of Technical Sciences, professor

Official opponents:

Ruzimuradov Olim Norbekovich
Doctor of Chemical Sciences, professor
Shabilalov Azatjan Axmatovich
Doctor of Chemical Sciences, professor
Yakhshieva Zuhra Ziyatovna
Doctor of technical Sciences, professor
**Institute of General and Inorganic Chemistry of
the Academy of Sciences of Uzbekistan**

Leading organization:

The defense of the dissertation will take place on «23» 08 2021 in «10⁰⁰» at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number _____) (Address: 100174, 4 University str. Ph.: (99871) 227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «9» 08 2021 year

Protocol at the register № 6 dated «9» 08 2021 year



Z. Smanova
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific Council
on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

N. Qutlimurotova
Deputy Chairman of Scientific seminar
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

Purpose of work. Development of selective semiconductor and thermocatalytic sensors based on the obtained HCM, creation of signaling devices and gas analyzers for toxic and explosive gases (ammonia, hydrogen sulfide, methane) on their basis. Development of competitive selective semiconductor sensors of ammonia, hydrogen sulfide, methane on the basis of the obtained gas-sensitive materials and determination of their indicators.

The objects of research are metal oxides, atmospheric air of chemical enterprises, natural gas, propane-butane mixture, waste gases of combustion plants, methane and standard gas mixtures.

The scientific novelty of the research is as follows:

-for the first time, the method of Sol-gel technology based on ZnO TiO₂ and WO₃ was used for the purposeful synthesis of selective HCHM for PPP, intended for determining the microconcentrations of NH₃, H₂S and CH₄ in multicomponent gas mixtures;

- it has been shown that the modification with Fe, Cu and Co oxides of HMMs obtained in the presence of PEG leads to an increase in selectivity and a decrease in the optimal temperature of PPS for NH₃, H₂S and CH₄;

- it is shown that the modification of HPPs obtained in the presence of PEG with Fe, Cu, and Co oxides leads to an increase in selectivity and a decrease in the optimal temperature of the PPP for NH₃, H₂S, and CH₄

we used catalysts with inadequate activity to the components of the gas mixture and provided high selectivity and sensitivity of the TCS in the process of determining NH₃, H₂S and CH₄;

the influence of various factors on metrological, analytical, operational and other parameters of NH₃, H₂S and CH₄ semiconductor sensors was revealed;

developed by the alarm system, providing for the identification of methane in a wide range of concentrations and the effect of various factors on the metrological operating parameters of the alarm system;

- it was found that semiconductor sensors based on 5% Fe₂O₃-95% TiO₂5% CuO-95% WO₃ and 10%CoO-90%ZnO are characterized by high sensitivity to low concentrations of NH₃, H₂S, CH₄ and can be recommended for environmental control of these ecotoxicants in the air at the level of microconcentrations

Implementation of research results. Based on the results of scientific research on the creation of chemical sensors based on metal oxide composites for the determination of toxic and explosive gases:

the developed methane sensors were introduced into the practice of the analytical laboratory of JSC "Mubarek Gas Processing Plant" (reference of JSC "Mubarek Gas Processing Plant" 473/GK-06 dated June 27, 2020). The results made it possible to ensure high expressiveness, sensitivity, selectivity of determination and safety in closed ecological systems (industrial and administrative buildings), by controlling the content of natural gas in the atmospheric air; the developed methane sensors were introduced in-

to the practice of the analytical laboratory of JSC " Mubarek Gas Processing Plant "(reference of JSC

the semiconductor sensor of ammonia was introduced into the practice of the analytical laboratory of JSC " Mubarek Gas Processing Plant "(reference of JSC "Mubarek Gas Processing Plant" No. 475/GC-06 dated June 27, 2020). The results made it possible to ensure high expressiveness, sensitivity and selectivity of the determination, due to the absence of the need for preliminary preparation and sampling of the gas;

the developed semiconductor sensors of hydrogen sulfide were introduced into the practice of the analytical laboratory of JSC "Mubarek Gas Processing Plant" (reference of JSC "Mubarek Gas Processing Plant" 488/GK-07 dated July 4, 2020). The results showed a high accuracy of hydrogen sulfide control due to the use of a selective and sensitive sensor;

patterns and reactivity of organic and inorganic substances of various nature and the production of new compounds with specified complex properties" to control the composition of gases released during the interaction of organic and inorganic substances (Reference of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan No. 89-03-2627 dated July 22, 2020). As a result, it was possible to find optimal conditions for the synthesis of 1-allyl-2-naphthylmethyl ether.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, six chapters, conclusion, list of references and appendices. The volume of the dissertation is 200 pages.

Эълон қилинган ишлар руйхати
Список опубликованных работ
List of published works
I бўлим (I часть; I part)

1. Abdurakhmanov I. E., Begmatov R. Kh., Abdurakhmanov E., Kholboev O. N., Kholmiraev F. F. Metrological parameters of semiconductor sensors of hydrogen sulfide SCS-H₂S with membrane coatings based on tungsten and copper oxides// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. To cite this article: I E Abdurakhmanov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 862 062084 862(2020) 062084.pp.1-6. Doi: 10.1088/1757-899X/862/6/062084. (Scopus).

2. Abdurakhmanov I. E., Kuchkarov O. A., Abdurakhmanov E. Gas sensitivity-speed of ammonia semiconductor sensors based on metal-oxide films SiO₂/TiO₂+ Fe₂O₃//Rasayan Journal of chemistry. Vol.13. №. 3. 2020. pp. 1486-1490.doi.org/10.31788/RJC.2020. 1335718. (Scopus).

3. Kuchkarov O.A., Abdurakhmonov I.E., Begimkulov Zh.N., Mamirzaev M.A., Khamraeva D.A., Abdurakhmanov E. Investigation of particular parameters of a semiconductor ammonia gas analyzer//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. To cite this article: O A Kuchkarov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater.Sci. Eng. 862062101. pp.1-6. doi:10.1088/1757-899X/862/6/062101 (Scopus).

4. Sidikova Kh. G., Abdurakhmanov I. E., Mumunova N. I., Kholboev O. N., Abdurakhmanov E. Development and research of metrological characteristics of selective thermocatalytic methane (natural gas) sensor// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. To cite this article: Kh G Sidikova et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 862 062102.P.1-6. doi: 10.1088/1757-899X/862/6/ 062102. (Scopus).

5. Ergashboy Abdurakhmanov, Khulkar Sidikova Gulomovna, Ilkom Abdurakhmanov Ergashboyevich, Nargiza Muminova Isatullayevna. Elaboration And Investigation Of Metrological Characteristics Of SemiConductor Sensor Of Methane // International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 7, (2020), pp. 2058-2065 (Scopus).

6. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Катализатор процесса окисления аммиака и метана//Химическая промышленность. Санкт Петербург-2016. №5. -С. 266-270 (02.00.00. № 21).

7.Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Исследование гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана при синтезе газочувствительных наноконпозиционных пленок // ЎЗМУ хабарлари. Ташкент-2016. №3/2. 245-247 б. (02.00.00. № 12).

8. Кабулов Б.Дж., Абдурахманов И.Э. Катализатор для селективного полупроводникового сенсора метана// Узбекский химический журнал. Ташкент-2016. №2. -С. 34-37 (02.00.00. № 6).

9. Муродова З.Б., Абдурахманов И.Э., Мамерзаев М.А., Абдурахмагов Э. Конструкция и технология сборки полупроводниковых сенсоров с инертной подлож-

кой на основе диэлектрических пластин // Научный вестник СамГУ. Самарканд-2016. №5 (99). –С.110-113(02.00.00. № 9).

10. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Чувствительность ППС на основе оксидов цинка и кобальта к воздействию метана // Universum: Технические науки. Электронный научный журнал. Россия-2016. № 8(29). (02.00.00. № 1).

11. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Золь-гель метод формирования металлоксидных газочувствительных пленок на основе ZnO, TiO₂ и WO₃// Научный вестник СамГУ. Самарканд- 2016. №1(95). -С. 142-146 (02.00.00, №9).

12. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Исследование некоторых метрологических параметров полупроводникового сенсора сероводорода // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2016. № 9(27) (02.00.00. № 2).

13. Абдурахманов И.Э., Муродова З.Б. Полупроводниковый сенсор для селективного мониторинга метана из состава атмосферного воздуха и технологических газов // Научный вестник СамГУ. Самарканд-2016. №5(99). -С.106-110 (02.00.00, №9).

14. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Механизм работы полупроводниковых газовых сенсоров сероводорода, аммиака и метана // ЎЗМУ хабарлари. Ташкент-2016. №3/1. 248-251 б. (02.00.00. № 12).

15. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Некоторые метрологические характеристики полупроводникового сенсора метана // Химическая промышленность. Санкт Петербург-2016. № 5. -С. 236-241 (02.00.00. № 21).

16. Abdurakhmanov I.E, Kabulov B.Dj. The study of the dynamic and graduirovannam characteristics of semiconductor sensors of ammonia// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences», 2016. -№ 7-8(4). -P. 62-67 (02.00.00, № 2).

17. Tursunova G.X., Abdurakhmanov I.E., Nasimov A.M. Vodород sulfidini aniqlovchi sensor ishlab chiqish va uni metrologik tavsifini o'rganish Научный вестник СамГУ. Самарканд- 2017. №3 (103/2) –С. 87-91 (02.00.00, №9).

18. Абдурахманов И.Э. Создание селективных газовых сенсоров аммиака на основн наноматериалов // Монография. LAP LFBERT Academic Publishing Германия.- 2018. 112 с

19. Abdurakhmanov I. E., Kuchkarov O. A., Abdurakhmanov E. Selectivity and stability of signal of ammonia semiconductor sensors with membrane coatings based on SiO₂/TiO₂+Fe₂O₃ structure // European Sciences Review Scientific journal. Vienna-2019. № 11–12. -С.7-12 (IF-1.36).

20. 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. Россия- 2019. № 9 (66). 4 часть. -С.29-32 (IF-0.388).

21. Эшқобилова М.Э., Абдурахмонов И.Э., Эшқобилов Ш.А. Метаннинг мониторинги учун кимёвий сенсорлар яратиш // Монография. Тошкент-2019. “ФАН”. 124 б.

22. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. разработка селективных каталитических систем для полупроводникового сенсора аммиака // Химия и химическая технология. Ташкент-2016. № 4(55). –С. 10-13 (02.00.00. № 3).

23. Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Газовые сенсоры сероводорода на основе полупроводниковых пленок $\text{SiO}_2/\text{WO}_3\text{-CuO}$ // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2019. № 12(66) (02.00.00. № 2).

24. 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. 134-135 б. (02.00.02. № 4).

25. Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Холмирзаев Ф.Ф., Абдурахманов Э. Некоторые характеристики полупроводникового сенсора сероводорода // ЎзМУ хабарлари. Ташкент-2019. №3/1. 124-128 б. (02.00.00. № 12).

26. Эшқобилова М.Э., Абдурахманов И.Э., Насимов А.М. Некоторые метрологические характеристики полупроводникового сенсора метана // Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2019. № 1(113). 142-146 б. (02.00.00. № 9).

27. Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Влияние состава и содержание растворителя на кинетику процесса гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана // Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2019. № 5(117). 69-73 б. (02.00.00. № 9).

28. Эшқобилова М.Э., Абдурахманов И.Э., Насимов А.М. Синтез газочувствительных нанокпозиционных пленок для термокаталитических и полупроводниковых сенсоров метана // Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2019. № 3(115). 14-18 б. (02.00.00; № 9).

29. Насимова А.М., Абдурахманова И.Э. Разработка и изучение параметров бытового сигнализатора метана (природного газа) // Universum: Химия и биология. Электронный научный журнал. Россия-2020. № 7(73). (02.00.00. № 2)

30. Nasimov A.M., Abduraxmanov I.E. Ammiakni aniqlovchi, yarimo'tkazgichli gaz analizatorini ishlab chiqish Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2020. №3 (121). -С.70-75 (02.00.00; № 9).

31. Насимов А.М., Абдурахманов И.Э. Аммиакни аниқловчи, яримўтказгичли газ анализаторини ишлаб чиқиш // Илмий ахборотнома (СамДУ). Аниқ ва табиий фанлар серияси. Самарқанд-2020. № 3(121) 80-84 б. (02.00.00; № 9).

32. Абдурахманов И.Э., Насимов А.М. Водород сульфиди, аммиак ва метаннинг селектив яримўтказгичли сенсорлари учун катализатор танлаш // ЎзМУ хабарлари. Ташкент-2020. №3/1. 184-197 б. (02.00.00. № 12).

33. Abdurakhmanov Ixom Ergashboyevich¹, Begmatov Rizamat Khushvaqtovich, Abdurakhmanov Ergashboy, Kholboev Orif Nurmatovich Semiconductor Sensor for Hydrogen Sulfide on the Basis of Tungsten and Copper Oxides// International Journal of Management and Fuzzy Systems.2020. 6(4) pp. 72-79. doi: 10.11648/j.ijmfs.20200604.13

Ибўлим (Ичасть; Иpart)

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

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

36. Абдурахманов И.Э., Бегматов Р.Х., Кабулов Б.Д. Изучение влияния количества ТЭОС и кислоты (рН среды) на свойства плёнкообразующего раствора // Ежемесячный научный журнал «Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук» - 2015. №10 (81) Часть I. -С.27-29.

37. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Д., Тиллаев С.У. Полупроводниковые газочувствительные сенсоры на основе оксидов металлов, сформированные. методами золь-гель технологии // Тезисы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. -2011. Т.4.- С.280

38. Abdurakhmanov I. E. Study of regularities of formation of semiconductor gas-sensitive films based on oxides of metals Ti, Zn And W // XII International scientific conf. «The priorities of the world science: experiments and scientific debates» 16-17 November 2016, North Charleston, SC, USA. P. 10-13

39. Абдурахманов И.Э., Негматов С.С., Кабулов Б.Дж. Выбор композиционных наноматериалов для чувствительных элементов газовых сенсоров // Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» Ташкент-2014. -С. 52.

40. Абдурахманов И.Э., Тургунов Д.Э., Кабулов Б.Д. Влияние природы газочувствительного слоя на селективность полупроводниковых газовых сенсоров // Материалы за 10-а международна научни-практична конференция, «Найновите Научни постижения»-2014» Т.26. Болгария. г. София «Бял ГРАД-БГ» ООД -2014. -С. 28-29.

41. Турсунова Г.Х., Абдурахманов И.Э., Яхшиликowa Л.Ж., Юнусов Ф.У., Абдурахманов Э., Кабулов Б.Дж. Разработка и исследование полупроводникового сенсора сероводорода на основе нанокomпозиционных материалов состава $\text{SiO}_2\text{WO}_3\text{CuO}$ // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современной технологии получения и переработки композиционных и нанокomпозиционных материалов». Ташкент-2017. -С.45-47

42. Бегматов Р.Х., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Динамические характеристики полупроводникового сенсора H_2S на основе нанокompозита $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+\text{CuO}$ // LIX Международные чтения (Памяти Келдыша М.В.).ЕФИР, Абдурахманов И.Э., Кучкаров О.А., Абдурахманов Э. Некоторые аспекты разработки полупроводниковых сенсоров аммиака//XLIII Международные научные чтения (памяти С.О.Костовича): Сборник статей Международной научно-практич. конференции. ЕФИР, Москва -2019.-С.6-9.

44. Кучкаров О.А., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Стабильность полупроводникового сенсора аммиака //Материалы Международной научно-практической конференции «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения». Душанбе, Таджикистан-2019. Научно-издательский центр «Мир науки». Россия -2019. -С.8-12.

45. Абдурахманов И.Э., Эшкobilова М.Э., Сиддиқова Х., Бегимкулов Ж., Абдурахманов Э.. Углеводородларнинг (табиий газ ва нефт маҳсулотларини) атмосфера ҳавоси ва технологик аралашмалар таркибидан аниқлаш // «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» Республика илмий-назарий анжуман материаллари. Нукус-2019. 32-34 б.

46.Эшкobilова М.Э., Абдурахманов И.Э., Муродова З.Б., Насимов А.М. Разработка химических сенсоров природного газа // Қорақалпоғистон республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва енгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус-2019. 321-323 б.

47. Абдурахманов И.Э., Кучкаров О.А., Хамраева Д.А., Насимов А.М. Катализатор для ППС- NH_3 // Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. УзМУ. Тошкент-2020. 335-336 б.

48. Абдурахманов И.Э., Гаппаров А.Ж., Насимов А.М. ППС- NH_3 на основе TiO_2 и Fe_2O_3 //Сборник материалов: Международной научно-теоретической конференции // Актуальные вопросы естественных наук. Нукус-2020. 283-286 б.

49. Насимов А.М. , Абдурахманов Э. Водород сульфиднинг яримўтказгичли сенсорини ишлаб чиқиш ва унинг айрим метрологик тавсифларини аниқлаш // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. Термиз-2020. 128-131 б.

50. Насимов А.М., Абдурахманов И.Э.Тетрээтоксисилан ва металл оксидлари асосида олинган газсезгир нанокompозит материалларнинг термик анализи натижалари // «Mahalliy xomashyolar va ikkilamchi resurslar asosida innovatsion texnologiyalar» mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. Urganch shahri, Urganch davlat universiteti, 2021. 312-313 б.

51. Насимов А.М., Абдурахманов И.Э. Аммиакнинг $90\%\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ иштирокида оксидланиш жараёни механизми ва кинетикаси // “Кимё-технология

фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент.- 2021. 675-676 б.

52. Абдурахманов И.Э., Бегматов Р. Х. Кўп компонентли газ Аралашмалари таркибидан H_2S ни селектив аниқловчи яримўтказгичли сенсор // “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент, ЎзМУ. -2021. 215-216 б.

53. Абдурахманов И. Э., Насимов А.М. Золь-гель жараёнлар асосида олинган газсезгир материаллар асосида селектив сенсорлар яратиш // Қорақалпоғистон Республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус-2021. 61-61 б.

54. Насимов А.М., Абдурахманов И.Э, Эшқобилова М.Э Метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсор сигналининг концентрацияга боғлиқлиги // Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Қарши-2021. 211-213 б.

55. Абдурахманов Э., Абдурахманов И.Э. Металлооксид композитлар асосида захарли ва портловчан газларни аниқловчи кимёвий сенсорлар яратиш // Кимёнинг долзарб муаммолари Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари Тошкент-2021. 217-218 б.

56. Насимов А.М., Абдурахманов И. Э., Золь-гель жараёнлар асосида олинган газсезгир материаллар асосида селектив сенсорлар яратиш // «Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус- 2021. 61-62 б.

