

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМАНОВ ИЛХОМ ЭРГАШБОЕВИЧ

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЖАРАЁНЛАР АСОСИДА ОЛИНГАН
НАНОМАТЕРИАЛЛАРДАН ФОЙДАЛАНИБ АММИАКНИНГ
СЕЛЕКТИВ ГАЗ СЕНСОРЛАРИНИ ЯРАТИШ**

02.00.02-Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2017

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич

Золь-гель жараёнлар асосида олинган наноматериаллардан фойдаланиб
аммиакнинг селектив газ сенсорларини яратиш.....3

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич

Создание селективных газовых сенсоров аммиака с использованием
наноматериалов, полученных с применением золь-гель процесса.....21

Abdurakhmanov Ilkhom Ergashbaevich

The elaboration of selective gas sensors ammonia with using of nanomaterials
obtained by sol-gel process.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМий КЕНГАШ
САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

АБДУРАХМАНОВ ИЛХОМ ЭРГАШБОЕВИЧ

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЖАРАЁНЛАР АСОСИДА ОЛИНГАН
НАНОМАТЕРИАЛЛАРДАН ФОЙДАЛАНИБ АММИАКНИНГ
СЕЛЕКТИВ ГАЗ СЕНСОРЛАРИНИ ЯРАТИШ**

02.00.02-Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2017

3

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси қошидаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.PHD/K4. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати икки уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Кабулов Бахадир Джаббарович
--

кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Рўзимуродов Олим Норбекович кимё фанлари
доктори, доцент

Турабов Нурмухаммат Турабович
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот: Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «___» _____ 2017 йил соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.:

(+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетнинг ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил «___» _____даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х. Т. Шарипов

Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор.

Д. А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

З. А. Сманова

Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., доцент.

4

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда саноатни жадал ривожлантиришда, экологик муаммоларни ҳал этишда, айниқса, кимё, нефть ва газ кимёсининг жадал ривожланиши натижасида бутун дунёда вужудга келган атмосфера ҳавоси мониторинги муаммосини ҳал этишда селектив усуллар ва сезгир сенсорларни қўллаш долзарб масалага айланиб бормоқда. Ярим ўтказгичли сенсорлар (ЯЎС) сезгир асбоблар жумласига киради ва уларнинг асосий қулайликлари ишлатишдаги оддийлиги, кичик ўлчамлилиги, ишлаш ресурсининг катталиги, юқори аниқлиги ва тезкорлигидан иборат.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда саноатнинг турли соҳаларига замонавий технологияларни киритиш, модернизация қилиш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқаришга асосланган қатор янги саноат корхоналари ишга туширилди. Ушбу корхоналарда газ аралашмалари назоратида кенг қўлланиладиган ярим ўтказгичли сенсорларни ишлаб чиқишда SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , WO_3 ва V_2O_5 лар асосида олинган газсезгир материаллар аҳамиятли ҳисобланади. Булардан ўз кўрсаткичлари бўйича жуда муҳим бўлган TiO_2 ва Fe_2O_3 лар асосида золь-гель технология усулида олинган газсезгир материллар (ГСМ) алоҳида ўринга эга. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясига мувофиқ, кимё саноати

соҳаларини ривожлантиришда, жумладан, золь-гель технологиялари асосида селектив ярим ўтказгичли газ сенсорларини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳон миқёсида иқтисодиёт тармоқлари айниқса автотранспорт, энергетика ва саноат ривожланиб борган сари атмосфера ҳавоси экологик мониторингига бўлган талаб тобора ортиб бормокда. Жумладан, мавжуд анализ усуллари ва асбобларини такомиллаштириш, янги ярим ўтказгичли юқори сезгир сенсорлар яратиш, селектив газсезгир материаллар ҳосил қилиш жараёнларини илмий жиҳатдан асослаш кабилар долзарб масалалардан бўлиб, бу борада золь-гель технология асосида яримўтказгичли газсезгир материаллар олиш жараёни қонуниятларини аниқлаш, жараёнини оптимал шароитларини топиш, юқори эффектив ярим ўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқиш, уларнинг метрологик, аналитик ва эксплуатацион тавсифларини аниқлашга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сонли «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, Вазирлар Маҳкамасининг 2013 йил 27 майдаги «2013-2017 йилларда Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида»ги 142-сонли қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Илмий манбаларда келтирилган маълумотларга кўра, золь-гель технология усулида наноконпазицион материаллар синтези ва улар асосида газларнинг мониторинги учун усуллар ва сенсорлар яратишга катта эътибор қаратилган. Хусусан, хорижлик олимлар A. Setkus, D.M. Wilson, K. Fukui, K. Komatsu, T. Oyabu, Y. Ohta, T. Kurobe, Y. Ozaki, H. Yamaura, S. Hahn, N. Barsan, U. Weimar, B. Marquis, J. Vetelino, R. Negri, S. Reich ва кўплаб бошқалар наноконпазицион материаллар синтези ва газлар аралашмасини назорат қилиш учун усул ва сенсорлар яратиш билан шуғулланганлар. Ўзбекистон олимлари, жумладан Т.Қ.Хамракулов, Н.С. Зокиров, Р.Х. Жиянбаева, Б.Д. Кабулов, Х.И. Акбаров, А.М. Геворгян, А.М. Насимов, З.А. Сманова ва бошқалар ҳам ўз тадқиқотлари билан золь-гель технология асосида ноёб хоссали матереаллар синтези ҳамда атроф-муҳит объектлари назорати учун усул ва сенсорлар яратиш муаммосини ҳал этишга катта ҳисса қўшишган.

Янги технологияларнинг жорий этилиши ва аналитик назоратнинг

ривожланиши билан моддаларни аниқлаш усуллариининг сезгирлиги ва селективлигига қўйиладиган талаблар ҳам ортиб боради. Нанокөмпозит ярим ўтказувчан материаллардан фойдаланиш газлар концентрациясини аниқловчи сенсорлар соҳасини ривожлантиришнинг истиқболли замонавий йўналиши ҳисобланади. Оксид қаватларни тайёрлаш технологиясининг ривожланиши оксид материалларнинг функционал тавсифларидан келиб чиққан.

Адабиётларда келтирилган маълумотларнинг аналитик таҳлили аммиакни газлар аралашмасидан аниқлаш жараёнининг селективлигини таъминлашга бағишланган ишлар сонининг чегараланганлигини кўрсатади. Аммиак аниқлаш соҳасидаги мавжуд сенсорлар уларнинг портлашгача бўлган юқори концентрациясини аниқлашга имкон беради. Газларни аниқлашнинг оптик, электрокимёвий ва термокондуктометрик сенсорлари ва аналитик методлари ҳозирги кунда кенг ўрганилган. Аммо бу сенсорлар қатор камчиликларга эга бўлиб, улардан энг муҳимлари етарлича селектив эмаслиги, сигнал қийматининг ташқи омилларга боғлиқлигидан иборат. Юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда айтиш мумкинки, газлар аралашмасининг захарли ва портловчан таркибий қисмларини аниқлашнинг янги, такомиллаштирилган ва замонавий ярим ўтказгичли усуллари ва сенсорларини яратиш экологик хавфсизликни таъминлаш соҳасидаги долзарб масалалардан бири бўлиб қолмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд Давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-ФЗ-022 «Захарли ва портловчи газсимон саноат чиқиндиларининг гетероген-каталитик оксидланиш жараёни кинетикаси ва механизмини ўрганиш» (2007-2011 йй); ИДТ-12-07-«Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир органо-ноорганик наноматериаллар синтез

6

қилишнинг физик-кимёвий асослари ва технологиясини яратиш» (2012-2014 йй.) мавзусидаги илмий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ таркибли юпқа плёнка асосидаги сенсор элементларини золь-гель жараёнлар асосида олинган наноматериаллардан фойдаланиб аммиакнинг концентрациясини аниқловчи селектив ярим ўтказгичли газ сенсори яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

тетраэтоксисилан асосида газсезгир плёнка синтези жараёнининг қонуниятларини, жараённинг бошланғич компонентлари таркиби, ўзаро нисбати ва температура вақт режимини аниқлаш;

газсезгир материал ҳосил қилиш жараёни технологик кетма кетлигини ишлаб чиқиб, $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ таркибли газсезгир материал олиш ва унинг асосида сенсор элементларини яратиш;

металл оксидларининг каталитик хоссаларини текшириш ва NH_3 ни аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорлар учун селектив катализаторлар танлаш; NH_3 ни атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибидан узлуксиз аниқловчи селектив ярим ўтказгичли сенсорлар яратиш, уларнинг барқарорлиги,

селективлиги ва юқори сезгирлигини таъминловчи оптимал шароитларини аниқлаш;

металл оксидлари ва тетраэтоксисилан асосида яратилган NH_3 ни аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорнинг метрологик ҳамда аналитик тавсифларини аниқлаш.

ишлаб чиқилган сенсорларнинг лаборатория текширишларини ўтказиш ва ишлаб чиқариш шароитларида қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб металл (Ti, Zn, Fe ва б.) оксидлари, минерал ўғитлар ва аммиак ишлаб чиқариш корхоналари чиқинди газлари, атмосфера ҳавоси ва стандарт газ аралашмалари хизмат қилди.

Тадқиқотнинг предмети титан ва темир оксиди асосида газсезгир наноккомпозит материаллар учун золь-гель синтези қонуниятларини ўрганиш ҳамда NH_3 ни селектив аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорлар яратишдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Ишда кондуктометрия, вискозиметрия, хроматография, потенциометрик титрлаш, фотоколориметрия ҳамда микроскопия ва дифференциал термик анализ сингари комплекс физик кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор газ аралашмалари таркибидан NH_3 нинг аниқловчи TiO_2 ва Fe_2O_3 асосидаги яримўтказгичли селектив газ сезгир материалларининг мақсадга йўналтирилган золь-гель синтези амалга оширилган;

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ таркибли газ сезгир материални Fe_2O_3 билан модификациялаш уни NH_3 ни аниқлашдаги температура чегарасини пасайтириб, селективлигини ошириши аниқланган;

танланган газсезгир материаллар ва оптимал шароитлардан фойдаланиб, NH_3 ни H_2 , CO ва SO_2 иштирокида аниқлашнинг юқори сезгирлиги кўрсатилган;

7

газ аралашмалари айрим компонентларига нисбатан активликлари турлича бўлган катализаторлардан фойдаланилиб яримўтказгичли сенсорнинг NH_3 ни аниқлашдаги селективлиги аниқланган;

NH_3 ни аниқловчи $5\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}95\%\text{TiO}_2$ асосида тайёрланган яримўтказгичли сенсорнинг метрологик, аналитик, эксплуатацион ва бошқа кўрсаткичларига турли омилларнинг таъсири кўрсатилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат: газ муҳитидан NH_3 ни аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорнинг юқори сезгирлигини таъминловчи конструкцияси таклиф этилган. Бу конструкциянинг минимал ўлчамлари уни механик таъсирга чидамлилиги кўрсатилди; селектив аниқловчи юқори сезгир ярим ўтказгичли сенсорлар газ муҳитидан H_2 , CO ва SO_2 иштирокида NH_3 учун қўлланишга тавсия этилди; ярим ўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқариш шароитларида синовдан ўтказилган ва аммиакни аниқловчи анализатор таркибида қўлланишга тавсия этилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги кондуктометрия, потенциометрия, газ хроматографияси, фотоколориметрия, микроскопия ва дифференциал термик анализ каби замонавий тадқиқот усулларида фойдаланиб олингани билан асосланади. Диссертация ишининг хулосалари математик статистика усуллари ёрдамида қайта ишланган тажриба натижаларига асосланиб қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, газ сезгир материаллар золь-гель синтези қонуниятларини тадқиқ қилиш ва титан оксиди асосида селектив газсезгир нанокомпозит материаллар олиш жараёнининг оптимал шароитларини танлаш, ҳамда аммиакни аниқловчи селектив ярим ўтказгичли сенсорлар яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган ЯЎС лардан фойдаланиб аммиакни кўп компонентли технологик газлар ва атмосфера ҳавоси таркибидан аниқлашнинг селектив усуллари яратишдан иборат. Ишлаб чиқилган сенсорлар атроф-муҳит объектлари назорати ва портлаш хавфи мавжуд бўлган қатор жараёнлар хавфсизлигини таъминлашдаги ижтимоий, экологик ва иқтисодий муаммоларни ҳал этишда қўлланилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат ва экология муаммоларини ечишда қўлланиладиган газсезгир нанокомпозит материаллар яратиш бўйича таклифлар асосида:

олинган самарадорлиги юқори бўлган аммиакни аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар яратиш соҳасидаги илмий тадқиқот ишлари натижалари Вена университетидан Institut fur Physikalische Chemie томонидан «Composite materials for chemical sensing» номли илмий лойиҳасида фойдаланилган (Institut fur Physikalische Chemie Universitat Wien (Вена)нинг 2016 йил 21 декабрдаги маълумотномаси). Тадқиқот натижалари кимёвий сенсорларни яратишда, аммиакни аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар динамик ва калибровка тавсифларини текширишда ҳамда захарли газларни

8

аниқлаш учун аналитик ва физик-кимёвий усуллари қўллашни кенгайтиришда хизмат қилади;

селектив яримўтказгичли газсезгир материаллар яратиш натижасида тайёрланган ярим ўтказгичли сенсорлардан Ф-7-06 рақамли «Азот ва фосфор сақлаган бирикмалардан енгил ёнувчан материалларнинг ёнишини сусайтирувчи сифатида фойдаланишнинг назарий асосларини тадқиқ қилиш» илмий лойиҳасида фойдаланилган (Фан ва технологияларни ривожлантиришни мувофиқлаштириш қўмитасининг 2017 йил 14 февралдаги ФТК-0313/703-сон маълумотномаси). Тайёрланган сенсорлар ёрдамида азот ва фосфор сақлаган, антипирен бирикмаларнинг ёниш жараёнини сусайтириш механизми ва кинетик қонуниятлари комплекс таҳлил этилган ҳамда матолар зичлигининг аланга тарқалиш тезлигига таъсирини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижасиларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижа

лари, жумладан 5 та халқаро ва 13 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 18 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 9 таси, жумладан 5 таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИИНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган. Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Золь-гель жараёнлардан фойдаланиб тайёрланган наноматериаллар асосидаги ярим ўтказгичли газ сенсорлари**» деб номланган биринчи бобида ярим ўтказгичли сенсор (ЯЎС) ларнинг тезкорлиги, сезгирлиги ва селективлигига газсезгир материал (ГСМ) таркибининг таъсири соҳасидаги тадқиқотлар системага келтирилиб, назарий аспекти таҳлил қилинган. Ярим ўтказгичли сенсорларнинг ишлаш принципи, уларнинг асосий тавсифи, қулайлик ва камчиликлари қараб чиқилган. Хорижий ва республикаимиз тадқиқотчиларининг ярим ўтказгичли сенсор селективгини оширишда катализаторлардан фойдаланиш натижалари соҳасидаги ишлари таҳлил қилинган. Адабиётларда келтирилган ишларнинг таҳлили ушбу ишнинг мақсади, вазифаси ва тадқиқот объектини танлашга имкон яратди.

Диссертациянинг иккинчи «**Аммиакни ярим ўтказгичли сенсорларини тайёрлашнинг золь-гель технологияси**» бобида металоксид газсезгир

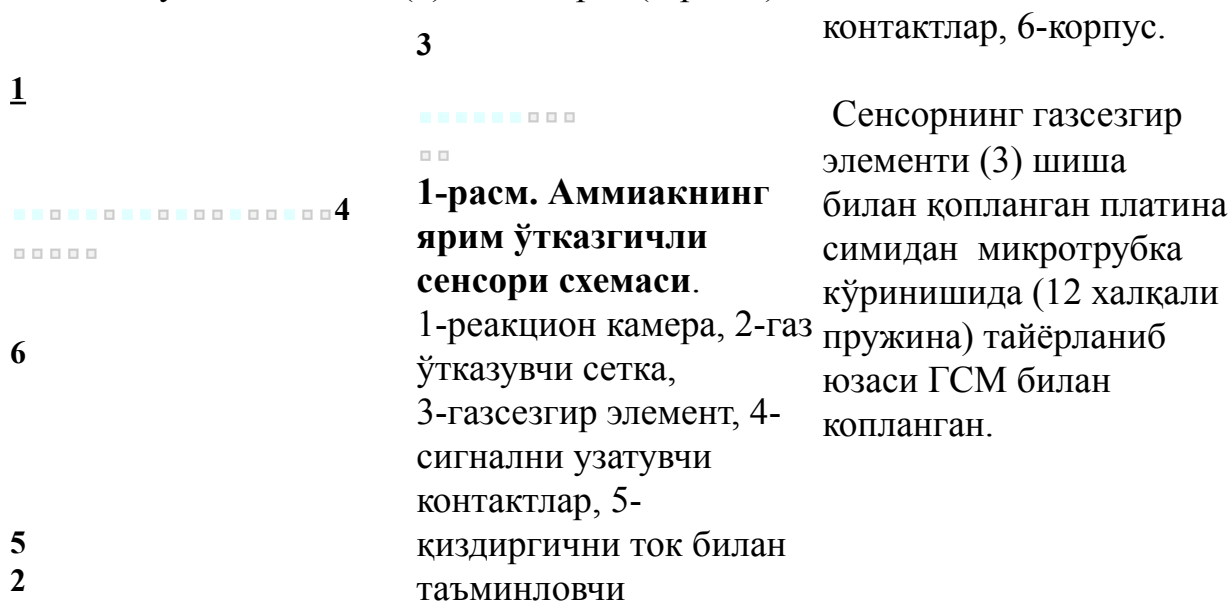
9

плёнкаларнинг шаклланиш жараёни қонуниятлари ўрганилган. ЯЎС ларнинг қулайлиги уларнинг улчамларининг кичиклиги ва сезгирлигининг юқорилигида. Аммо уларнинг селективлиги аралашманинг айрим компонентларига нисбатан етарлича юқори эмас. Амалда ЯЎС нинг селективлигига ГСМ таркибига уни тайёрлаш босқичида катализатор киритиш ва сенсорнинг оптималъ температурасини танлаш орқали эришилади. ГСМ нинг селективлигини таъминловчи катализатор танлаш мақсадида металл оксидларини аммиакни ҳаво кислороди билан оксидлаш жараёнидаги активлиги текширилди. Олинган натижаларга кўра, аммиакни оксидлаш жараёнидаги текширилган оксидларнинг активлигининг камайиши қўйидаги қаторга мос: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{MoO}_3$ (тажриба температураси 350

⁰С). Бу жараёнда активлиги юқори бўлган катализаторлар қаторига Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO ва Cr_2O_3 киради. Кейинги тажрибалар шу оксидларнинг титан оксиди билан бинар аралашмалари иштирокида амалга оширилди. Ушбу тадқиқотлар Fe_2O_3 ва TiO_2 ни аммиакнинг оксидлаш жараёнида энг юқори активлик ва селективликка эга бўлишини кўрсатди.

Кейинги тажрибалар давомида компонентларнинг ўзаро нисбати ва температурани ёнувчи газларнинг оксидланиш жараёнидаги Fe_2O_3 ва TiO_2 аралашмаси активлиги ва селективлигига таъсири ўрганилди.

ГСМ ҳосил қилишнинг золь-гель технологик усули имкониятларидан келиб чиққан ҳолда Fe_2O_3 ва TiO_2 нинг ўзаро нисбатлари 1:99 дан 10:90 гача бўлган диапазонда ўрганилди. Олинган натижалардан аммиакни аниқлаш жараёнида температура ва ГСМнинг энг оптимал кўрсаткичлари 350 ⁰С га ва $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{TiO}_2$ га мос келиши аниқланди ва бу шароитда аммиакнинг амалда тўлиқ (99,8%) оксидланиши кузатилади. Ўтказилган тажрибалардан селектив ЯЎС учун ГСМ сифатида $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{TiO}_2$ таркибли материал танланган. Бундай таркибга эга бўлган ГСМ аммиакни аниқлаш жараёни юқори селективлигини таъминлайди. Ишда цилиндрсимон пружина кўринишидаги қиздиргич ва унинг ичидан ўтган сигнални узатувчи қисмдан иборат ЯЎС сезгир элементининг конструкцияси таклиф этилган ва амалда фойдаланилган. Ишлаб чиқилган сенсорнинг ташқи қурилиши реакцион камера (1) ва унинг юқори қисмидан қопланган газ ўтказгич сетка (2) дан иборат (1-расм).



10

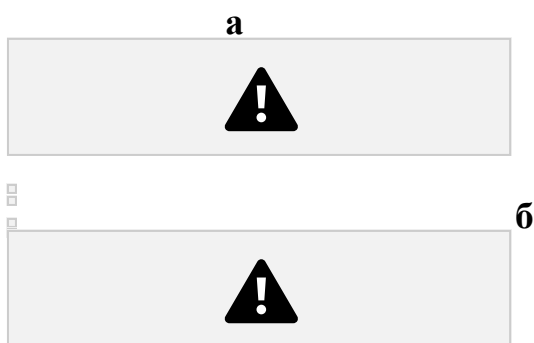
Сезгир элементнинг минималъ улчамлари унинг механик таъсирга чидамлилигини таъминлайди. Шиша билан қопланган платина симидан тайёрланган газсезгир элемент узлуксиз температура режимида аммиакни аниқлашда 50-70 мВт токдан фойдаланилади.

Бу ўз навбатида яратилган ЯЎСларнинг батария билан ишлайдиган кичик ўлчамли автоном асбобларда қўллашга имкон беради. $90\%\text{TiO}_2 - 10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ дан иборат газ сезгир қават қиздирувчи спирал юзасига золь-гель технология усулидан фойдаланиб қопланди. Фойдаланилган конструкция аммиакни

аниқловчи ЯЎС сигналининг барқарорлиги ва такрорланувчанлигини оширади. Сенсор сезгир элементи учун қиздиргич спираль тайёрлашда шиша билан қопланган платина толасидан (ТУ 610664-018) фойдаланилди. Ишлаб чиқилган сенсорнинг ташқи кўриниши (б) ва тайёрланган ЯЎС намуналари (б) 2-расмда келтирилган. Бундай кичик ўлчамли конструкция реакцион камеранинг ташқи муҳит билан осон газ алмашинувини таъминлаб, сенсорни газ анализаторнинг газ сезгир элементига жойлаштириш имконини беради.



2-расм. Ишлаб чиқилган сенсорнинг ташқи кўриниши (а) ва тайёрланган ЯЎС намуналари (б).



Ўзгармас ток манбаидан кучланиш берилганда сенсорнинг сигнали ($U_{\text{вых}}$) сезгир элементни

тоза ҳаво муҳитидаги ($U_{\text{в}}$) ва газ аралашмаси муҳитидаги ($U_{\text{г}}$) сигналлари фарқига ($U_{\text{вых}} = U_{\text{г}} - U_{\text{в}}$) тенг бўлади. Газсезгир қопламани тайёрлаш технологияси уч босқичдан иборат.

Биринчи босқич ТЭОСнинг спиртдаги эритмасини тайёрлаш. Иккинчи босқич, золь таркибига кирувчи допант-модификаторнинг сувли эритмасини тайёрлаш. Бунинг учун тегишли миқдордаги титан тузи дистилланган сувда эритилади ва бу эритмага керакли миқдордаги 30 % ли хлорид кислота қўшилади. Учинчи босқич, барча компонентлари бўлган золни тайёрлаш. Бунинг учун биринчи эритмага аралаштириб турилган ҳолда иккинчи допант сақлаган эритма кам-камдан қўшилади. Газсезгир қават ва катализатор билан қоплаш махсус қурилмада амалга оширилади. Бу жараёнда титан оксидидан иборат қопламанинг тузилиши ва қалинлигининг бир хил бўлиши назорат қилинади.

Диссертациянинг «Газсезгир наноконпозицион пленка синтезида ТЭОС ни гидролитик поликонденсациясини тадқиқ қилиш» деб номланган учинчи бобида аммиакнинг ЯЎС учун ТЭОС ва TiO_2 асосида газсезгир материалнинг шаклланиш жараёни қонуниятлари ўрганилган. TiO_2 асосида наноконпозит пленка ҳосил қилувчи бошланғич эритманинг таркиби ТЭОС, сув, органик эритувчи, катализатор ва тегишли металл тузидан иборат. ГСМ синтезидаги муҳим параметрларга бошланғич моддалар концентрацияси, температура, pH ва компонентларни аралаштириш усули киради. Шу сабабли тажрибаларда ТЭОС

асосида допант қўшилган ва допантсиз эритма хоссаларига юқоридаги параметрларнинг таъсири ўрганилган. Газсезгир материал синтезининг золь гель технология жараёнини оптималлаштиришда бошланғич моддаларнинг ўзаро нисбати: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{ROH}:\text{HX}=(1-4):(1-40):(1-45):(0,01-0,3)$, оралиғида

ўзгартирилди. Бунда ROH–оддий спиртлар, НХ–кислота. Органик эритувчи сифатида ТЭОС ва кўпчилик тузларнинг яхши эритувчиси бўлган алифатик спиртлар (этанол, пропанол-2 и изо-бутанол) дан фойдаланилди. Ўрганилган диапазонда эритувчи таркибига боғлиқ бўлмаган ҳолда эритмадаги спирт миқдорининг ортиши унинг қовушқоқлиги ва зичлигининг камайишига олиб келади. Этанол сақлаган эритманинг қовушқоқлигининг ўзгариш кинетикасининг гелъ ҳосил бўлиш жараёни давомийлигига боғлиқлиги 3-расмда келтирилган.

8,0

3-расм. C₂H₅ОН/ТЭОС нинг турли нисбатларидаги эритма қовушқоқли

Эритма қовушқоқл, сПа ² - 15 моль C ₂ H ₅ ОН		Этанол муҳитидаги эритма барқарорлигининг максимал қиймати C ₂ H ₅ ОН/ТЭОС ни 30 га тенг бўлган нисбатига мос. Бу нисбатда эритма 450 соат давомида ўзининг барқарорлигини
7,0 -6,0	4,0 -3,0 -2,0 -1,0	
5,0	0	
1- 1 моль C ₂ H ₅ ОН 1	2 ₄ 3	
3- 30 моль C ₂ H ₅ ОН 4- 45 моль C ₂ H ₅ ОН		
гининг тажриба давомийлигига боғлиқлик графиги.		
Эритмадаги миқдори (молларда): ТЭОС-1; сув-20;	100 200 300 400 500 600 Тажриба давомийлиги, соат	
	НС1-0,05.	

сақлаб қолади ва шу вақт давомида ундан ЯЎСнинг газсезгир элементини тайёрлашда фойдаланиш мумкин. Эритмадаги сув миқдорини унинг хоссаларига таъсирини ўрганиш атижалари 1-жадвалда келтирилган. **1-жадвал.**

Газ сезгир плёнка ҳосил қилувчи ТЭОС-Н₂О-НСl- этанол таркибли аралашмадаги сув миқдорининг эритманинг хоссаларига таъсири

№ т/р	Эритманинг таркиби, моль				Эритманинг хоссалари		
	ТЭО	2О	НС1	i-бутанол	Зичлиги, г/см ³	Электр ўтказувчанлиги, мСм.	Қовушқоқлиги, сПа
1	1	1	0,05	30	0,8248	9,6	1,7
2	1	10	0,05	30	0,8365	10,4	2,1
3	1	20	0,05	30	0,8578	16,5	2,3
4	1	30	0,05	30	0,8631	18,5	2,4
5	1	4	0,05	30	0,8684	20,0	2,6

		0					
--	--	---	--	--	--	--	--

Эритманинг максимал барқарорлиги 445 соатни ташкил этади ва у $\text{H}_2\text{O}/\text{TЭОС}=20$ нисбатга мос келади. Эритмадаги ТЭОС миқдорини 1-4 моль диапазонида золнинг барқарорлигига таъсирини ўрганиш натижалари ГСМ синтезини эритмадаги ТЭОС миқдорини 1 мольга тенг бўлган паст концентрациясида олиб бориш эритманинг юқори барқарорлигини таъминлашини кўрсатди. ТЭОСнинг эритмадаги бундай концентрацияси

12

барқарорлиги юқори бўлган бир жинсли, седиментация белгилари бўлмаган гел олишга имкон беради.

Эритма муҳити (рН) қийматини унинг барқарорлигига таъсирининг ТЭОС:НС1 нисбатини 1:0,01 моль миқдордан 1:0,30 моль миқдоргача бўлган оралиғида ўрганилди. Тажриба натижалари эритмада 1 моль ТЭОСга мос НС1 миқдори 0,05 моль миқдорга тенг бўлган ҳолат энг ортимал нисбат эканлиги аниқланди. Кислота концентрациясининг ортимал қийматдан ортиши билан эритманинг барқарорлиги камаяди. ГСМ олишда энг ортимал ҳолат $\text{НС1}:\text{ТЭОС}=0,05$ нисбатига мос бўлиб, бу нисбатда эритманинг энг юқори 450 соатлик барқарорлиги таъминланади. Плётка ҳосил қилувчи эритманинг таркиби ва компонентлари нисбатини золнинг гелга айланиш жараёни кинетикасига таъсирини ўрганиш натижасида бошланғич эритманинг барқарорлигини таъминловчи энг ортимал нисбатлар аниқланди. Тажрибаларда бошланғич компонентлар нисбати $\text{ТЭОС}:\text{H}_2\text{O}:\text{спирт}:\text{НС1}=1:20:30:0,05$ бўлган эритманинг барқарорлиги энг юқори қийматга эга бўлди.

Силикат матрицага TiO_2 киритилиши, аммиакнинг ЯЎС учун сезгирлиги юқори бўлган селектив газсезгир нанокомпозит материал олишга имкон беради. TiO_2 манбаси сифатида TiCl_4 тузидан фойдаланилди. Тадқиқотлар давомида допант таркибини плётка ҳосил қилувчи эритманинг қовушқоқлиги ва барқарорлигига таъсири текширилди. Натижалардан допантли эритманинг динамик қовушқоқлиги (2,6-3,8 сПа) допантсиз эритманинг қовушқоқлигига (2,1 сПа) нисбатан юқори эканлиги аниқланди. Допант сақлаган эритмаларнинг барқарорлиги худди шундай таркибли допантсиз эритманинг барқарорлигига нисбатан кичик бўлиши кузатилди.

Газсезгир плёнканинг синтези жараёнида эритма температурасининг унинг хоссасига таъсири атмосфера босимида температуранинг 20-60°C диапазонида ўрганилди. Олинган натижалардан температурани 20 дан 40°C гача ортиши эритманинг барқарорлигини 2,5 мартага қисқаришига олиб келишини кўрсатди.

Тажрибаларда ГСМ синтезини назорат қилиш учун вискозиметрия билан бирга кондуктометрия усули ҳам қўлланилди. Допантли ва допантсиз эритмаларнинг етилиш жараёни кинетикасини кондуктометрик усулда кузатиш қўшилувчи компонент таркиби ва миқдорини ўзгартириш натижасида плётка ҳосил қилувчи эритманинг гидролиз ва поликонденсация жараёни тезлигини

ўзгартириш ҳисобига унинг юқори барқарорлигини таъминлаш мумкинлигини кўрсатди. Инерт юзани плёнка билан қоплаш, қопланадиган намунани плёнка ҳосил қилувчи эритмага ботириш орқали амалга оширилди. ТЭОС асосида тайёрланган плёнканинг ўзига хос хусусияти, эритувчи буғлатилгандан сўнг инерт таглик юзасида Ti оксидидан иборат модификацияловчи бирикма молекулалари бир хил тарқалган полисилоксан матрицадан ташкил топган ксерогель плёнка ҳосил бўлишида. Плёнкани шакллантириш уни $20 - 120^{\circ}C$ да (60 минут давомида) қуришти ҳамда $370, 450$ ва $550^{\circ}C$ да термик ишлов бериш орқали амалга оширилди. TiO_2 асосида олинган плёнкага термик ишлов бериш ҳар бир температурада 25-30 минут давомида амалга оширганда энг яхши натижага эришилди. Термик ишлов бериш вақтини ундан ортиши плёнканинг ғовақлик даражасининг камайишига сабаб бўлади. Ўтказилган тадқиқотларга асосан

13

хулоса қилган ҳолда золь-гель усулда олинган материалларнинг хоссалари кўпчилик ҳолда аралашманинг бошланғич таркиби ва плёнкани олиш шароитига боғлиқ эканлигини таъкидлаш зарур.

Диссертациянинг «**Аммиакни аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорнинг метрологик тавсифи**» номли тўртинчи бобида аммиакнинг ЯЎСини метрологик кўрсаткичлари ўрганилган. ишлаб чиқилган аммиакни ЯЎСи электроника нуқтаи назаридан битта тагликка жойлаштирилган иккита резистрдан иборат. Улардан бири қиздиргич, иккинчиси эса сезгир элемент вазифасини ўтайди. Сенсорнинг сезгир элементи Si , Ti ва Fe оксидларидан золь-гель технология усулида тайёрланган. Золь-гель технология усулида олинган SiO_2/TiO_2 таркибли плёнка катализатор бир текисда тарқалувчи матрица ролини ўтайди. ГСМнинг хоссасини яхшилаш учун SiO_2-TiO_2 таркибли плёнка юзаси Fe_2O_3 билан модификацияланди. Тайёрланган ЯЎСнинг газсезгир элементи ТО-5 ёки ТО-8 типигаги корпусга жойлаштирилди. NH_3 ни аниқловчи ЯЎСнинг ишлаш принципи аралашма таркибидаги NH_3 таъсирида ГСМни электр ўтказувчанлигининг ўзгаришига асосланган. ГСМга кислород адсорбцияланганда электронлар плёнкадан кислородга ўтади. Бунинг натижасида яримўтказгич доначалари орасидаги электронлар ўтувчи йўлак қисқариб (ёки бутунлай ёпилиб), ГСМнинг электр ўтказувчанлиги камаяди. Газ муҳитида NH_3 бўлганда унинг плёнка юзасидаги зарядланган кислород билан кўйидаги (1) тенгламага мос ўзаро таъсирлашуви натижасида электронлар ажралиб чиқади ва бу электронлар ярим ўтказгич юзасига ўтиб ГСМни электр ўтказувчанлигини оширади. $2NH_3 + 3O^- \rightarrow 3H_2O + N_2 + 3e^-$. (1). ЯЎСнинг тоза ҳаво ва NH_3 ли аралашма муҳитидаги электр ўтказувчанлиги фарқидан фойдаланиб NH_3 миқдори аниқланади. ЯЎСни ГСМи температура-тураси унга бериладиган кучланиш ёрдамида таъминланади. ГСМ температурасини сенсорга бериладиган ток кучланиши қийматига боғлиқлик графиги 4- расмда келтирилган.



4-расм. Ярим ўтказгичли сенсор газсезгир материали температура сини унга бериладиган ток кучланишига боғлиқлик графиги.

Графикдан ўрганилган диапазонда температурани сенсорга бериладиган ток кучланишига пропорциональ равишда ортишини кўрамиз. Қиздиргичнинг оптималь температура қиймати сенсорнинг NH_3 га нисбатан сезгирлигининг

14

максималь қиймати билан белгиланади. NH_3 ни аниқловчи сенсор сезгирлигига температуранинг таъсири 50 дан 500 $^{\circ}\text{C}$ гача бўлган диапазонда ўрганилди. 5-расмдан сенсор ГСМининг NH_3 га нисбатан максималь сигнали температуранинг 350 $^{\circ}\text{C}$ қийматига мос келишини кўрамиз. Температуранинг 350 $^{\circ}\text{C}$ дан паст ёки юқори бўлиши сенсорнинг сигналини камайишига олиб келади.

2,5

$\frac{U}{U_0}$, нис. бр.

Сигнал,
2,0 -1,5 -1,0 -0,5

0
100 200 300 400 500
Температура ГСМ,
 $^{\circ}\text{C}$

5-расм.
Сенсорнинг
аммиак бўйича

сигналининг
унга
бериладиган
температура
қийматига

боғлиқ лиги
(ГСМ таркиби:
90% TiO_2 +10%
Fe O)

Бунга сабаб температуранинг 350 дан паст қийматларида реакция маҳсулотлари десорбцияланишининг камайиши натижасида пленка юзасида кислородни адсорбцияловчи марказлар сонининг қисқариши, температуранинг 350 дан юқори қийматларида эса кислород ва аммиакнинг актив юзаларга адсорбциясининг қийинлашиши бўлиши мумкин. Тажрибалардан таркиби $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ дан иборат ГСМнинг NH_3 га нисбатан максималь сигналини таъминловчи қиздиргичнинг оптималь температураси (350 $^{\circ}\text{C}$) унга бериладиган кучланишнинг 2,5В га тенг қиймати мос келиши аниқланди.

ЯўСнинг динамик курсатгичлари махсус қурилмада текширилди. Тажрибаларда таркибида 50мг/м³ NH_3 сақлаган газ аралашмасидан

фойдаланилди. Бир вақтнинг ўзида сенсор сигналининг максималъ қийматига ($t_{\text{макс.}}$) ва бошланғич ($t_{\text{норм}}$) қийматига эришиш учун сарф бўладиган вақт аниқланди. Сенсорнинг динамик параметрларини аниқлаш натижалари унинг сигналининг максималъ қийматига етишиш вақти 15 секундга, бошланғич қийматигача қайтиш вақти эса 22 секундга мос келишини кўрсатди. NH_3 ни аниқловчи сенсор сигналини NH_3 нинг аралашмадаги миқдорига боғлиқлик графиги 6-расмда келтирилган.

4,0

3,5

Сигнал, $\sigma_{\text{аз}}^{\text{Г}}/\sigma^{\text{О}}$
2,5

2,0

1,5

1,0

100 500

аралашмадаги аммиак миқ дорига

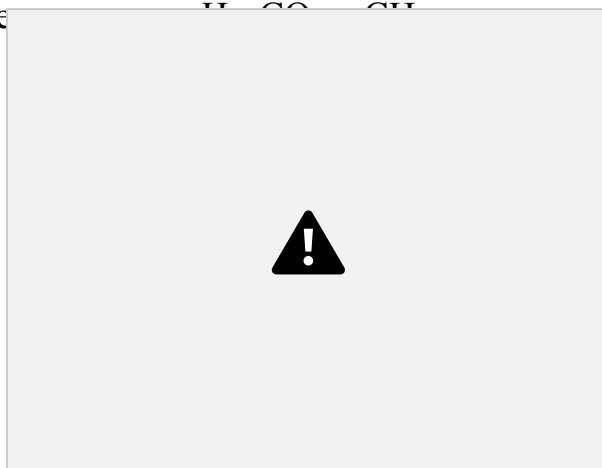
6-расм. Сенсор сигналининг боғлиқлик графиги (тажриба температураси – 350 °С ГСМ таркиби $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$).

1000

Аралашмадаги аммиак миқдори, з

15

Расмдан NH_3 концентрациясининг 20 мг/м³гача бўлган оралиғида сенсор сигналининг аралашмадаги NH_3 миқдорига боғлиқлиги эгри чизикли қурилишга эга бўлишини, 20дан 1000мг/м³ бўлган диапазонда эса бу боғланиш тўғри чизикли характерга эга эканлигини кўрамиз. Ишлаб чиқилган ЯЎС ёрдамида NH_3 нинг аниқланиши мумкин бўлган энг кам миқдори 5,0 мг/м³га тенг. Ишлаб чиқилган ЯЎСда NH_3 ни аниқлашнинг селективлигини таъминлаш температура ва катализатор танлаш орқали амалга оширилди. Сенсорнинг с



Сигнал $\sigma_{\text{аз}}^{\text{Г}}/\sigma^{\text{О}}$, нисб.бр.

7-расм. Титан ва темир оксидлари асосида тайёрланган ЯЎСларнинг селективлигини ўрганиш натижалари.

Тажрибалар 350 °С да стандарт аралашмалар иштирокида олиб борилди. Олинган натижалардан (расм 7) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ таркибли ГСМ ни NH_3 га нисбатан сезгирлиги юқори эканлиги аниқланди. Ушбу сенсор CO (380мг/м³), H_2 (460мг/м³) ва CH_4 (450мг/м³)нинг иштирокида NH_3 нинг жараёни селектив аниқлайди. Келтирилган натижалардан ишлаб чиқилган селектив ЯЎСларнинг концентрацияни кенг оралиғида NH_3 ни атмосфера ҳавоси ва технологик газ

аралашмалари таркибидан CO , H_2 ва CH_4 иштирокида селектив аниқлашини кўрсатади. Сенсор сигналининг барқарорлиги 1440 соатлик тажрибалар давомида текширилди ва ўрганилган вақт диапазонида сигнали қийматининг барқарор сақланиши аниқланди (2-жадвал).

2-жадвал.

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ таркибли ГСМ асосида тайёрланган сенсор сигнал қийматининг барқарорлиги ($n=5$, $P=0,95$)

Вақт, соат	Ташқи муҳит параметрлари		NH_3 инг аралашмада ги миқдори мг/м^3	NH_3 ни аниқланган миқдори, мг/м^3		
	Темпер-ра, $^{\circ}\text{C}$	Босим, мм.см.уст		$x \pm \Delta X$	S	$S_r \cdot 10^2$
1	20,5	733	500	495 ± 5	4,02	0,61
10	20,5	733	500	501 ± 4	3,22	0,49
100	20,4	746	500	507 ± 5	4,02	0,61
500	20,0	740	500	491 ± 6	4,82	0,73
1000	20,7	736	500	500 ± 5	4,02	0,61
1200	20,1	741	500	502 ± 4	3,22	0,49
1440	20,5	740	500	498 ± 5	4,02	0,61

Шундай қилиб, ўтказилган тажрибалар натижасида аммиакни концентрациянинг кенг оралиғида турли технологик газлар ва атмосфера

16

хавоси таркибидан селектив аниқловчи ЯЎС яратилди. Ушбу сенсор экспресс, кичик ўлчамли, тайёрлаш ва ишлатишдаги оддийлигини сақлаган ҳолда аниқлиги ва сигнал қийматини такрорланувчанлиги билан ўзининг чет элларда чиқариладиган аналогларидан қолишмайди. Сенсорнинг сигнал қийматининг унинг фазодаги жойлашуви ва бурилиш бурчагига боғлиқ эмас.

Диссертациянинг «Аммиакни аниқловчи ярим ўтказгичли автоматик газанализатор яратиш» деб номланган бешинчи бобида NH_3 нинг юқори

сезгир автоматик анализаторини яратиш ва унинг метрологик ҳамда аналитик кўрсаткичларини ўрганиш натижалари келтирилган. NH_3 ни аниқлашда ярим ўтказгичли анализаторлар нисбатан юқори сезгирлиги билан характерланади. ЯЎСдан фойдаланиб, аммиакни турли газ аралашмалари таркибидан аниқловчи юқори сезгир анализатор («ВГ- NH_3 ») ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган анализаторларнинг аниқлаш диапазони $0-100\text{мг/м}^3$ (атмосфера ҳавоси мониторинги учун анализатор) ва $0-2,5$ хаж. % га (аммиакнинг газ аралашмалари таркибидаги портловчан концентрацияси назорати учун анализатор) тенг. Ишлаб чиқилган анализатор концентрациянинг кенг оралиғида аммиакни $0,1\text{мг/м}^3$ аниқлик билан топишга имкон беради. Тадқиқотлар давомида анализаторларнинг аммиакни аниқлаш диапазони, асосий хато қиймати, вариацияси ва ташқи муҳит параметрлари таъсирида юзага келувчи қўшимча хато қийматлари ўрганилди. «ВГ- NH_3 » NH_3 концентрациясининг $0-100\text{ мг/м}^3$ ва $0-2,5$ хаж. %, диапазонида лаборатория шароити ва реал шароитларда текширувдан ўтказилди.

Текширишларда аниқлаш диапазони $0-100\text{ мг/м}^3$ ва $0-2,5$ хаж.% оралиғида бўлган 5 тадан анализаторда ўтказилди. «ВГ- NH_3 »нинг аниқлаш диапазони ва асосий хато қиймати унга турли концентрацияли NH_3 ҳаво аралашмаларини қуйидаги: № 1-2-3-3-1-3, тартибида юбориш орқали текширилди. Газ аралашмалари таркибидаги NH_3 миқдори:(мг/м^3): №1-9,8; №2-52,4; №3-97,9 ва (хаж. %): №1-0,11; №2- 1,25; №3-2,44 га тенг. Барча тажрибалар 5 мартадан такрорланди.

Аниқлаш диапазони $0-100\text{ мг/м}^3$ ва $0-2,5$ хаж.%. бўлган ВГ- NH_3 нинг сигналининг концентрацияга боғлиқлигини ўрганиш текширилган диапазонда сигналнинг концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизикли характерга эга эканлигини кўрсатди. Анализаторнинг текширилган нукталардаги асосий абсолют хато қиймати (2) тенглама билан топилади.

$$\Delta = A_i - A_0 \quad (2)$$

Бунда A_i -компонентнинг тегишли нуктадаги анализатор ёрдамида аниқланган концентрацияси; A_0 - аниқланувчи компонентнинг газ аралашмаси таркибидаги ҳақиқий қиймати. Анализаторнинг асосий келтирилган хато қиймати NH_3 концентрациясининг анализатор ёрдамида топилган ва ҳақиқий қийматлари фарқи асбобнинг аниқлаш диапазониға нисбатига тенг.

$$\gamma = A_i - A_0 / C_k - C_n \quad (3)$$

Бундаги $C_k - C_n$ NH_3 ни газ муҳитидан аниқланувчи бошланғич ва охириги концентрация чегаралари. ВГ- NH_3 нинг аниқлаш хатосини ўрганиш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

Ушбу диапазонларда анализаторнинг келтирилган хато қиймати тегишлича $1,2\%$ ва $1,8\%$ га тенг (3-жадвал).

Газоанализатор ВГ-NH₃ нинг асосий абсолют ва келтирилган хато қийматларини аниқлаш натижалари (n = 5, P= 0.95)

Аралаш мадаги NH ₃ миқдори, мг/м ³	ВГ-NH ₃ 0-100 мг/м ³			Аралаш мадаги NH ₃ миқдори, % об	ВГ-NH ₃ 0-2,5 хаж.%		
	NH ₃ нинг аниқланган миқдори, мг/м ³	Асосий абсолют хато, (Δ)	Асосий келтирилган хато, (γ)		NH ₃ нинг аниқланган миқдори, мг/м ³	Асосий абсолют хато, (Δ)	Асосий келтирилган хато, (γ)
9.8	9.8	0.3	0.6	0.14	0.13	0.01	0.4
52.4	51.6	0.8	1.6	1.28	1.26	0.02	0.8
97.9	97.0	0.9	1.8	2.41	2.38	0.03	1.2

ВГ-NH₃нинг аниқлаш жараёни вариациясини ўрганиш нормал шараитларда анализаторга № 1; 2 ва 3 рақамли стандарт газ аралашмаларини юбориш орқали амалга оширилди. Асбобнинг вариацияси (В) қўйидаги 6 чи тенглама ёрдамида аниқланди.

$$B = A_{\max} - A_{\min} \quad (4).$$

Бундаги $A_{\max}$ ($A_{\min}$)– NH₃ нинг аралашмадаги ўзгармис концентрациясига мос анализатор сигналининг NH₃концентрациясининг юқоридан пастга ва пастдан юқорига ўзгариши натижасида аниқланган қиймати. Текшириладиган нуқталарда $B < B_g$ таъминланса асбоб вариация бўйича талабга жавоб берган хисобланади. B_g –сигналнинг йўл қўйилиши мумкин бўлган вариация қиймати.

Газоанализатор ВГ-NH₃ сигналининг тажрибада аниқланган вариацияси шу типдаги асбобларга давлат стандарти томонидан рухсат этилган вариация қийматидан кичик. Ишлаб чиқилган анализаторнинг селективлиги стандарт газ аралашмалари ёрдамида CO, CH₄ ва H₂ иштирокида текширилди. ВГ-NH₃ нинг селективлигини ўрганиш натижалари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал.

Аммиакни аниқловчи автоматик анализатор ВГ-NH₃ нинг селективлигини ўрганиш натижалари(n=5, P=0.95)

Газ аралашмаси таркиби, % об	Аммиакни аниқланган миқдори, % об.					
	ВГ-NH ₃ -1		ВГ-NH ₃ -2		ВГ-NH ₃ -3	
	$x \pm \Delta x$	Sr10 ₂	$x \pm \Delta x$	Sr10 ₂	$x \pm \Delta x$	Sr10 ₂

NH ₃ -1.23+возд. (ост.)	1.20±0.0 2	1.34	1.16±0.0 2	1.39	1.21±0.0 2	1.3 2
NH ₃ -1.41+H ₂ -2.0+возд.(ост.)	1.35±0.0 2	1.19	1.38±0.0 2	1.17	1.35±0.0 3	1.7 9
NH ₃ 1.09+CO-2.25+возд (ост)	1.09±0.0 2	1.48	1.10±0.0 3	2.19	1.06±0.0 2	1.5 2
NH ₃ 1.51+CH ₄ 1.88+возд(ост)	1.48±0.0 3	1.63	1.48±0.0 3	1.63	1.49±0.0 3	1.6 2

Келтирилган натижалардан текшириладиган аралашма таркибида бўлган 2,25 % гача CO, 2,0 % гача H₂ ва 1,88 % гача бўлган CH₄ анализаторнинг NH₃ни аниқлаш хатосига сезиларли таъсир этмаслигини кўрамиз. Келтирилган компонентлар иштирокидаги анализаторнинг аниқлаш хатоси 1% дан ошмайди.

18

Анализаторнинг температуранинг ўзгариши ҳисобидан юзага келувчи хато қийматини текшириш температуранинг -10 °Сдан +60 °С гача бўлган диапазонда амалга оширилди. Газ муҳити температурасининг асбобнинг қўшимча хато қийматига (% да) таъсири 5-тенглама ёрдамида аниқланади.

$$\gamma_{\text{доп}} = \gamma_{\text{осн}} - \gamma_{\text{норм}} \quad (5).$$

Ўрганилган диапазонда олинган натижалар температуранинг -10 дан +60 °С диапазонда ўзгариши натижасида юзага келувчи хато қиймати 1,5 % дан ошмаслигини ва асбобнинг рухсат этилган асосий хато қийматидан анча кичик эканлигини курсатди..

Анализаторнинг қўшимча хато қийматига босимнинг таъсири 650–850 мм см.уст. оралиғида таркибида 75мг/м³ NH₃ сақлаган 4чи рақамли газ аралашмаси мисолида ўрганилди. Ушбу диапазонда босимни ўзгариши ҳисобига юзага келувчи қўшимча хато қиймати 02-0,5 % га тенг ва асбобнинг асосий хато қийматидан анча паст.

Анализаторнинг намлик таъсирида юзага келувчи хатоси қиймати нармал шароитларда олинган бир хил концентрацияли намланган ва намланмаган газларга нисбатан аниқланган сигналлари фарқи сифатида топилди. Намликнинг асбоб хатосига таъсирини ўрганиш буйича тажрибалар қуйидаги тартибда олиб борилди. Анализатор сигналига намликнинг таъсирини ўрганиш газ аралашмасидаги намликнинг 50-90 % оралиғида амалга оширилди ва ўрганилган диапазондаги намлик таъсирида юзага келувчи асбобнинг аниқланган қўшимча хато қиймати унинг асосий хато қийматига нисбатан кичик (0,5–0,9 мг/м³ ёки 1,0 -1,8%) бўлиши аниқланди. Асбобни умумий қўшимча хато қиймати айрим параметрлар таъсирида юзага келувчи хатолар йиғиндиси сифатида ушбу 7-тенглама ёрдамида аниқланади.

$$\gamma_{\text{доп}} = \pm \sqrt{\gamma_{1\text{доп}}^2 + \gamma_{2\text{доп}}^2 + \gamma_{3\text{доп}}^2} \quad (7)$$

Бундаги $\gamma_{1\text{доп}}^2$, $\gamma_{2\text{доп}}^2$, $\gamma_{3\text{доп}}^2$ – қийматлар турли факторлар таъсирида юзага келувчи қўшимча хатолар. 13320-81 рақамли давлат стандарти талабига кўра асбобнинг йўл қўйилиши мумкин бўлган қўшимча хато қиймати унинг асосий хато қийматининг икки баробаридан кичик бўлиши керак.

Аралашма температураси, босими ва намлигини ўрганилган диапазонларда ўзгариши ҳисобига юзага келувчи хато қиймати $\pm 1,15\%$ га тенг. Шундай қилиб, ўтказилган тадқиқотлар натижасида NH_3 ни газлар аралашмасидан узликсиз аниқловчи юқори сезгир автоматик анализатор ВГ- NH_3 яратилган. Аммиакни аниқлаш жараёнида ишлаб чиқилган юқори сезгир селектив анализаторни асосий метрологик ва эксплуатацион тавсифи ўрганилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Концентрация ва температуранинг кенг оралиғида тетраэтоксисилан (TЭОС) асосида ярим ўтказгичли газсезгир материал шаклланишининг золь-гель жараёни кинетикасига бошланғич эритма компонентлари таркиби ва ўзаро нисбатининг таъсири ўрганилган. Таркиби $\text{TЭОС}:\text{H}_2\text{O}:\text{этанол}:\text{НСl}=1:20:30:0,05$ га мос келувчи эритманинг барқарорлигининг энг юқори бўлиши аниқланган. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ таркибли газсезгир пленка синтезининг оптимал температура ва вақт

19

режими (450°C ва 30 мин.) танланган. Тадқиқот натижаларидан NH_3 нинг юқори сезгир сенсори учун газсезгир материал олишнинг золь-гель жараёнини бошқариш усули тавсия этилди.

2. Золь-гель технология усулида титан ва темир оксидлари асосида газсезгир материалларни шакллантириш методикаси ишлаб чиқилган. NH_3 нинг селектив сенсорларини яратиш учун $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ таркибли юпқа пленка намуналари олинган. Плёнканинг тузилиши икки қаватли қопламадан иборат бўлиб, биринчиси тагликни қопловчи-тўлиқ ва узлуксиз бўлиши бошланғич золнинг таркибига боғлиқ бўлган TiO_2 асосидаги қатлам, иккинчи қават эса асосан катализатордан Fe_2O_3 дан иборат қатлам.

3. Газ сенсорларнинг ривожланиш тенденцияси ва техник ҳолатларини ҳисобга олган ҳолда сезгир элементи юзаси золь-гель технология усулида титан ва темир оксидлари асосидаги газсезгир материал билан қопланган, шиша қатламли платина симидан тайёрланган спиралдан иборат NH_3 ни аниқловчи сенсорнинг конструкцияси таклиф этилган ва амалда қўлланилган. Сезгир элементининг ўлчамлари ва сигнални узатувчи платина материалнинг паст иссиқлик ўтказувчанлиги сенсорга бериладиган кучланишни 100 мВт гача пасайтиришга имкон яратди. Бу эса сенсорлардан кичик ўлчамли, батареяда автоном ишловчи асбоблар тайёрлашда фойдаланишга имкон беради.

4. Селектив ярим ўтказгичли сенсорлар учун катализатор танлаш мақсадида ёнувчи моддаларнинг металл оксидлари иштирокидаги оксидланиш қонуниятлари ўрганилган. Тажрибалар натижасида таркибида газ

аралашмаларига нисбатан турлича активликка эга бўлган, катализатор сақлаган газсезгир материаллардан фойдаланиб, юқори селектив ярим ўтказгичли сенсорлар яратиш имконияти тасдиқланган. NH_3 ни оксидлаш жараёнида 5% Fe_2O_3 - 95% TiO_2 таркибли аралашма энг юқори активлик ва селективликка эга бўлиши аниқланган. Ушбу катализаторлар иштирокида 350 °C температурада NH_3 тўлиқ (100 % - гача) оксидланиши кузатилади.

5. NH_3 ни заҳарли, енгил алангаланувчан ва портловчан газлар аралашмаси таркибидан аниқловчи юқори селектив ва сезгир ярим ўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқилган. Ишлаб чиқилган селектив ярим ўтказгичли сенсорларнинг NH_3 ни аниқлаш жараёнидаги асосий эксплуатацион ва метрологик тавсифи баҳоланган. Ушбу сенсорлар концентрациянинг кенг оралиғида NH_3 ни аниқлашга имкон беради ва юқори метрологик ҳамда эксплуатацион тавсифга эга.

6. Кичик ўлчамли автоматик ярим ўтказгичли сенсорлар нинг тажрибавий намуналари яратилган. Ушбу сенсорлар саноат чиқинди газлари ва ёпик экологик системалар атмосфера ҳавоси таркибидан NH_3 нинг узлуксиз автоматик анализига қўлланилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.14.07.2016.K.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

АБДУРАХМАНОВ ИЛХОМ ЭРГАШБАЕВИЧ

СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ АММИАКА С

ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Ташкент – 2017

21

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам
зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров
Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/K4**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель

Кабулов Бахадир Джаббарович
--

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Рузимурадов Олим Нарбекович доктор химический

наук, доцент

Турабов Нурмухаммат Турабович

кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «____» _____ 2017 г. в ____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. E-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2017 г.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2017 г.)

Х. Т. Шарипов

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

Д. А. Гафурова

Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

З. А. Сманова

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в ускоренном развитии промышленности во всем мире, решении экологических проблем, особенно проблемы мониторинга атмосферного воздуха, возникающей в результате интенсивного развития химии, нефти и газовой химии применение селективных методов и чувствительных сенсоров становится актуальной проблемой. Полупроводниковые сенсоры относятся к числу чувствительных приборов, основными преимуществами которых являются простота в эксплуатации, портативность, значительный ресурс работы, высокая точность и быстроедействие.

За годы независимости в Республике введены новые промышленные предприятия, использующие современные технологии, проводится модернизация производства ряда новых продуктов для различных отраслей промышленности.

Значительно важным в сенсорике являются полупроводниковые газочувствительные материалы на основе SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , WO_3 и V_2O_5 , широко применяемые на этих предприятиях при организации мониторинга смеси газов. Особое место занимают TiO_2 и Fe_2O_3 из которых на основе золь-гель технологий получены газочувствительные материалы (ГЧМ), являющиеся по своим параметрам весьма перспективными. Для дальнейшего развития Республики Узбекистан соответствии стратегии действия развития отрасли химической промышленности, в частности, создание на основе золь-гель технологии селективных полупроводниковых газовых сенсоров имеет актуальное значение.

С развитием различных отраслей экономики особенно автотранспорта, энергетики и промышленности в мировых масштабах ужесточаются требования к экологическому мониторингу атмосферного воздуха. В связи с этим, усовершенствование существующих методов и приборов, разработка новых высокочувствительных полупроводниковых сенсоров, научное обоснование процессов получения селективных газочувствительных материалов и др. являются актуальным. Из них особое внимание уделяется изучению закономерностей золь-гель технологии получения полупроводниковых материалов, определению оптимальных параметров процесса, разработке высокоэффективных полупроводниковых сенсоров и определению их метрологических, аналитических и эксплуатационных характеристик.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-1442 от 15 декабря 2010 г. «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и постановлением № 142 Кабинета Министров от 27 мая 2013 года «О программе действий по охране окружающей среды Республики Узбекистан на 2013–2017 годы», а также другими нормативно правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Результаты анализа литературных данных показывают, что синтезу наноконпозиционных материалов методом золь-гель технологии и разработке на их основе сенсоров были посвящены исследования как зарубежных, так и отечественных ученых. В частности, зарубежные исследователи A. Setkus, D.M. Wilson, K. Fukui, K. Komatsu, T. Oyabu, Y. Ohta, T. Kurobe, Y. Ozaki, H. Yamaura, S. Hahn, N. Barsan, U. Weimar, B. Marquis, J. Vetelino, R. Negri, S. Reich и многие другие занимались методами

и сенсорами контроля состава смеси газов. Ученые Узбекистана, в том числе Т.К. Хамракулов, Н.С. Закиров, Р.Х. Джиянбаева, А.М. Геворгян, А.М. Насимов, З.А. Сманова и другие внесли большой вклад своими исследованиями в решение проблемы разработки методов и сенсоров контроля объектов окружающей среды.

С внедрением новых технологий и развитием аналитического контроля повышаются требования к чувствительности и селективности методов определения веществ. Перспективным современным направлением развития сенсоров для анализа концентрации газов является использование полупроводниковых нанокompозитных материалов. Это обусловлено развитыми технологиями изготовления оксидных слоев и функциональными характеристиками оксидных материалов.

Аналитический обзор литературных данных показал, что число работ, посвященных обеспечению селективности полупроводникового определения такого экотоксиканта как NH_3 в газах ограничено. Известные работы по определению NH_3 ограничены, в основном, обеспечением мониторинга его дозврывных концентраций. На сегодняшний день наиболее изученными являются оптические, электрохимические и термokatалитические сенсоры и аналитические методы определения NH_3 . Однако, эти сенсоры и методы имеют ряд недостатков, основными из которых являются малая селективность, зависимость сигнала от внешних факторов и др. Учитывая вышеизложенное одной из актуальных проблем обеспечения экологической безопасности остается разработка новых, более совершенных и современных полупроводниковых методов и сенсоров определения NH_3 в смеси газов.

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

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ, прикладных проектов, выполняемых в Самаркандском Государственном университете по теме ОТ-ФЗ-022 «Исследование кинетики и механизма гетерогенно-каталитического окисления токсичных, пожаро- и взрывоопасных газообразных промышленных отходов» (2007-2011 гг.) и ИДТ-12-07 «Разработка физико-химических основ и технологии синтеза гибридных органо-неорганических газочувствительных наноматериалов для химических сенсоров нового поколения» (2012-2014 гг.).

24

Целью исследования является создание селективных полупроводниковых газовых сенсоров, определяющих концентрации NH_3 , с использованием наноматериалов, полученных с применением золь-гель процесса.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

определение закономерностей золь-гель синтеза газочувствительных пленок на основе тетраэтоксисилана, подбор состава и соотношения исходных компонентов, а также температурно-временных режимов процесса;
разработка последовательной технологической схемы получения

газочувствительных материалов, образцов тонких пленок состава $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ и создание на их основе сенсорного элемента;

изучение каталитических свойств оксидов металлов и разработка селективных катализаторов для полупроводникового сенсора аммиака; создание селективных полупроводниковых сенсоров для непрерывного определения NH_3 в воздухе и технологических газах; подбор оптимальных условий, обеспечивающих их стабильность, селективность и высокую чувствительность;

определение метрологических и аналитических характеристик полупроводникового сенсора аммиака, разработанных на основе оксидов металлов и тетраэтоксисилан;

проведение лабораторных испытаний и применение разработанных сенсоров в производственных условиях.

Объектами исследования являются оксиды металлов (Ti, Zn, Fe и др.); отходящие газы предприятий по производству минеральных удобрений и аммиака; стандартные газовые смеси.

Предметом исследования является изучение закономерностей золь-гель синтеза газочувствительных нанокompозитных материалов на основе оксидов титана и железа, а также создание селективных полупроводниковых сенсоров аммиака.

Методы исследования. В работе использован комплекс физико-химических методов: кондуктометрия, вискозиметрия, хроматография, потенциометрическое титрование, фотоколориметрия, а также микроскопические методы и дифференциальный термический анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем: впервые методом золь-гель технологии на основе TiO_2 и Fe_2O_3 проведен целенаправленный синтез селективных газочувствительных материалов для определения NH_3 в смеси газов;

определено, что модификация оксидами железа газочувствительных нанокompозитов на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ приводит к понижению температурного порога чувствительности и увеличению избирательности полупроводникового сенсора по NH_3 ;

показано, что использование подобранных катализаторов и оптимальных параметров обеспечивает высокую чувствительность определения NH_3 в присутствии H_2 , CO и CH_4 ;

определено селективность полупроводникового определения NH_3 , основанная на использовании газочувствительных материалов, содержащих катализаторы, обладающие неадекватной активностью к компонентам газовой смеси;

показано влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и другие параметры полупроводникового сенсора аммиака на основе 5% Fe_2O_3 - 95% TiO_2 .

Практические результаты исследования заключаются в следующем: предложена конструкция полупроводникового сенсора, обеспечивающая его высокую чувствительность при определении аммиака в газовых смесях. Минимальные размеры данной конструкции увеличивают его прочность к механическим воздействиям;

впервые разработаны высокочувствительные полупроводниковые сенсоры, обеспечивающие селективное определение NH_3 в присутствии H_2 , CH_4 и CO в смеси газов;

разработанные селективные полупроводниковые сенсоры испытаны в производственных условиях и рекомендованы к использованию в качестве сенсора автоматического анализатора аммиака.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследований, таких как, кондуктометрические, потенциометрические, газохроматографические, фотоколориметрические, микроскопические и дифференциальные термические. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов, заключается в исследовании закономерностей золь-гель синтеза газочувствительных материалов и подбор оптимальных условий формирования селективных нанокompозитов на основе оксида титана для высокочувствительных полупроводниковых сенсоров аммиака.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов селективного мониторинга NH_3 с использованием разработанных полупроводниковых сенсоров из состава многокомпонентных технологических смесей газов и атмосферного воздуха. Созданные сенсоры найдут широкое применение при решении важных социальных, экологических и экономических проблем контроля объектов окружающей среды, безопасного функционирования ряда взрывоопасных производств.

Внедрение результатов исследования. На основе предложений по разработке газочувствительных материалов, используемых для решения проблем промышленности и экологии:

результаты научно-исследовательских работ по разработке высокоэффективных полупроводниковых сенсоров аммиака использованы в Венском университете Institut für Physikalische Chemie при выполнении научного проекта «Composite materials for chemical sensing» (справка Венского университета от 21 декабря 2016 года).

результаты исследования используются при: разработке химических сенсоров; изучении динамических, калибровочных характеристик сенсоров NH_3 , а также развитии химических и физико-химических методов определения токсичных газов;

полупроводниковые сенсоры, изготовленные в результате разработки селективных газочувствительных материалов, использованы в научном гранте Ф-7-06 «Исследование теоретических основ использования азот и фосфорсодержащих соединений в качестве замедлителей горения легковоспламеняющихся материалов» (СамГУ 2012-2-16). С использованием разработанных сенсоров комплексно исследовано влияние азот и фосфорсодержащих антипиренов на кинетику и механизм замедления процесса горения, а также определено влияние плотности текстильных материалов на скорость распределения пламени (справка ФТК-0313/703 Комитета по координации развития науки и технологии от 14 февраля 2017 года).

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены в том числе, на 5 международных и 13 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD), в том числе 5 в республиканских и 4 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задача, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий нашей Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе «**Полупроводниковые газовые сенсоры на основе наноматериалов, полученных с применением золь – гель процесса**» проанализированы теоретические аспекты и систематизированы исследования по влиянию природы газочувствительных материалов (ГЧМ) на быстродействие, чувствительность и селективность полупроводниковых сенсоров (ППС). Рассмотрены принцип действия ППС, их основные характеристики, достоинства и недостатки. Проанализированы результаты работ зарубежных и отечественных исследователей по использованию катализаторов для повышения селективности ППС. Анализ литературных данных позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе диссертации «**Технология изготовления полупроводникового сенсора аммиака**» изучены закономерности формирования металл

оксидных газочувствительных пленок. Достоинством ППС является то, что они обладают малым временем отклика и высокой чувствительностью. Однако, их селективность недостаточно высока к компонентам смеси газов. В практике селективность ППС обеспечивается введением катализатора в ГЧМ на этапе изготовления и выбором рабочей температуры сенсора. Для обеспечения селективности ГЧМ изучены активность оксидов в процессе окисления NH_3 кислородом воздуха. Согласно полученным данным активность изученных оксидов при окислении NH_3 уменьшается в ряду: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{MoO}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3$ (температура опытов 350°C). К числу активных катализаторов окисления аммиака относятся Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO и Cr_2O_3 . Дальнейшее исследование было проведено в присутствии смеси этих оксидов с оксидом титана. В результате этих опытов установлено, что в процессе окисления аммиака наиболее высокой активностью и селективностью характеризуются Fe_2O_3 и TiO_2 .

В экспериментах изучали влияние соотношения компонентов и температуры процесса на активность и селективность смеси Fe_2O_3 и TiO_2 при окислении горючих газов. С учетом возможности золь-гель метода получения ГЧМ соотношение компонентов смеси Fe_2O_3 и TiO_2 варьировалось в интервале от 1:99 до 10:90. При этом было установлено, что наиболее оптимальным в процессе окисления NH_3 является температура 325°C и состав ГЧМ $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + 90\text{TiO}_2$. В этих условиях наблюдается практически полная (99,8 %) степень превращения NH_3 при относительно небольшой степени превращения остальных компонентов и высокая селективность определения NH_3 в широком интервале температур и концентраций.

В работе предложена конструкция полупровод

1

.....элемента расположен прямой измерительный проводник.

4

Разработанный ППС- NH_3 (рис. 1) состоит из реакционной камеры (1), с торца закрытой сеткой (2). Газочувствительный элемент (3) на контактных проводниках (4) установлен по центру реакционной камеры. Внутри га

6

зочувствительного элемента размещен нагреватель в виде цилиндрический пружины (5). Корпус реакционной камеры (6) выполнен из коррозионно-стойкой стали.

5

никового чувствительного элемента сенсора, состоящего

2

из нагревателя в виде цилиндрической пружины, внутри 3

которого по оси и диаметру

полупроводникового

Рис. 1. Схема полупроводникового сенсора аммиака.

Нагреватель имеет вид микротрубки с диаметром—0,06 мм. Газочувствительный слой из $90\%\text{TiO}_2$ - $10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ наносили на нагреватель золь-гель методом. Обра

зующееся на спирали покрытие из TiO_2 и Fe_2O_3 изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к расслоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно

28

каталитических процессов. Предложенная конструкция позволяет существенно увеличить как стабильность, так и воспроизводимость показаний ППС- NH_3 . Для изготовления ЧЭ сенсора применяется остеклованный микропровод (ТУ 610664-018) из платиновой жилы. Внешний вид сенсора (а) и образцы ППС- NH_3 (б) представлены на рис. 2. Такая конструкция позволяет осуществлять эффективный газовый обмен с внешней средой и непосредственно встраивать сенсор в каналы принудительного забора проб газоанализаторов.

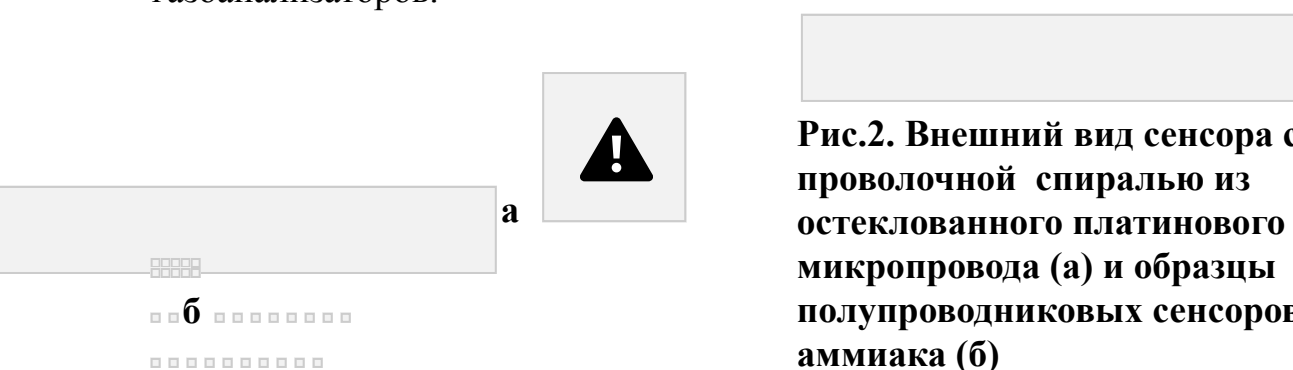


Рис.2. Внешний вид сенсора с проволочной спиралью из остеклованного платинового микропровода (а) и образцы полупроводниковых сенсоров аммиака (б)

При питании сенсора стабилизированным током выходной сигнал ($U_{\text{вых}}$) образуется за счет разницы падения напряжения на ЧЭ в чистом воздухе ($U_{\text{в}}$) и газовой среде ($U_{\text{г}}$):

$$U_{\text{вых}} = U_{\text{г}} - U_{\text{в}}. \quad (3)$$

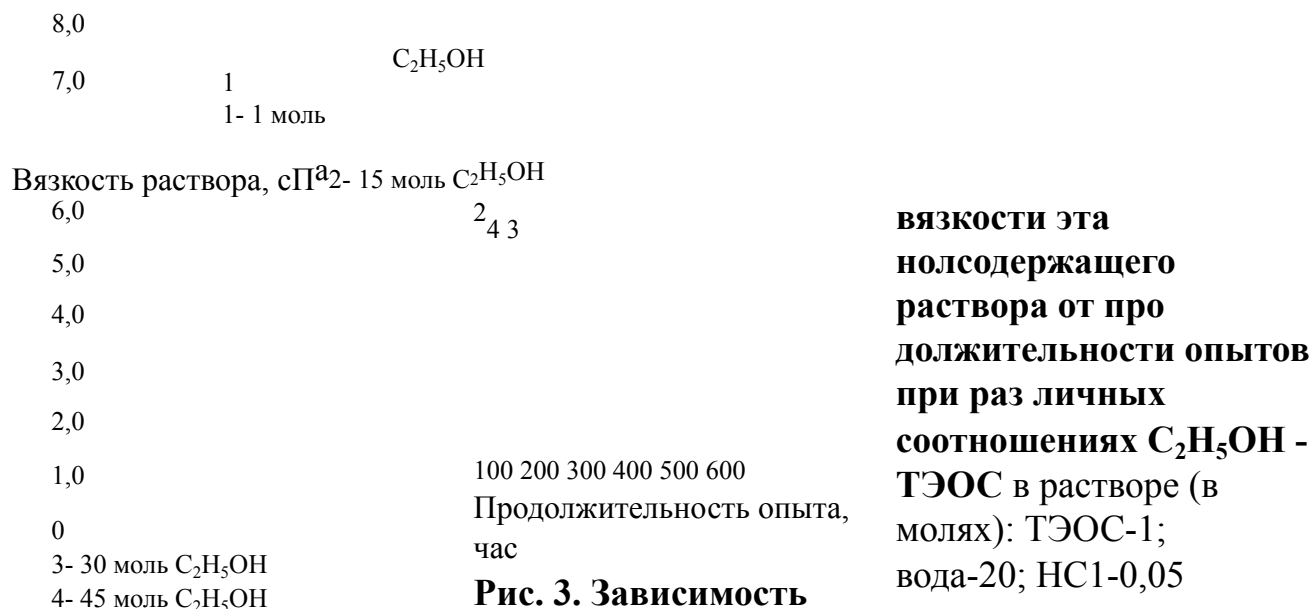
Золь-гель технология изготовления газочувствительного покрытия состоит из трех этапов: первый – приготовление спиртового раствора ТЭОС; второй – приготовление водного раствора допанта модификатора, входящего в состав золя. (раствор готовят смешиванием расчетного количества солей Ti и дистиллированной воды, к которому затем добавляют необходимое количество 30 %-ного раствора HCl .); третий - приготовление золя, содержащего все компоненты. К первому раствору малыми порциями приливают при интенсивном перемешивании водный раствор допанта. Нанесение газочувствительного слоя и катализатора производится на специальной установке. При нанесении газочувствительного слоя особенно тщательно необходимо контролировать форму и толщину слоя пленки TiO_2 , которая должна быть равномерной. При нанесении катализатора необходимо тщательно соблюдать дозировку. Все работы должны проводиться в стерильных условиях и при отсутствии веществ, отравляющих катализатор.

В третьей главе диссертации «Исследование гидролитической поликон

денсации ТЭОС при синтезе газочувствительных нанокomпозиционных пленок» изучены закономерности формирования селективного ГЧМ для ППС NH_3 на основе ТЭОС и TiO_2 . Состав исходного раствора-золя, используемого для получения пленок нанокomпозитов на основе TiO_2 – ТЭОС: вода, органический рас творитель, кислый катализатор и соли соответствующих металлов. Наиболее важ ными параметрами синтеза ГЧМ являются концентрация исходных веществ, температура, рН и способ смешения компонентов системы. В связи с этим в ходе экспериментов изучено влияние этих факторов на свойства раствора на

29

основе ТЭОС с допантом и без допирующих соединений. При оптимизации технологии золь-гель синтеза ГЧМ молярные соотношения исходных компо нентов варьировались в следующих пределах: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{RON}:\text{HX}=(1-4):(1-40):(1-45):(0,01-0,3)$, где RON – простые спирты, HX – кислота. В качестве органического растворителя использовали алифатические спирты (этанол, про панол-2 и изо-бутанол), которые являются хорошими растворителями ТЭОС и солей большинства металлов. Независимо от состава растворителя в изученном диапазоне увеличение содержания спирта в растворе приводит к уменьшению вязкости и плотности раствора. Кинетика изменения вязкости этанолсодержа щего раствора в зависимости от продолжительности гелеобразования представ лена на рис. 3. В этанольной среде максимальное значение устойчивости раствора соответствует соотношению $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ТЭОС, равного 30. При этом соотношении в течение 450 часов вязкость раствора сохраняется стабильно, что позволяет использовать его для изготовления газочувствительного элемента полупроводникового сенсора.



Результаты изучения влияния воды в растворе на его свойства приведены в табл.1.

Таблица 1.

Влияние количества воды на плотность, электропроводность и вязкость растворов (ТЭОС-Н₂O-НСl- этанол).

№ п/п	Состав раствора, моль				Свойства раствора		
	ТЭО	2			танол г/см ³	Электропро водность, мСм.	Вязкость, сПа
1	1	1	0,05	30	0,8248	9,6	1,7
2	1	10	0,05	30	0,8365	10,4	2,1
3	1	20	0,05	30	0,8578	16,5	2,3
4	1	30	0,05	30	0,8631	18,5	2,4
5	1	40	0,05	30	0,8684	20,0	2,6

Максимальной срок стабильности раствора составляет 445 ч, которому соответствует значение Н₂O/ТЭОС=20.

30

Результаты экспериментов по изучению влияние содержания ТЭОС (от 1 до 4 моль) в растворе на устойчивость золя подтверждают целесообразность проведения синтеза ГЧМ при низких концентрациях ТЭОС в реакционном растворе. Использование последнего позволяет получить однородный гель с большим сроком стабильности и без признаков седиментации.

Влияние рН среды на устойчивость раствора изучали в диапазоне ТЭОС:НСl от 1:0,01 до 1:0,30 моль. С увеличением концентрации кислоты в растворе снижается его устойчивость. Наиболее оптимальным для получения ГЧМ является соотношение НСl:ТЭОС=0,05, при котором обеспечивается 450 часовая устойчивость раствора. В результате проведенных исследований влияния состава и соотношения компонентов пленкообразующих растворов на кинетику процесса гелеобразования исходного золя подобраны оптимальные параметры, обеспечивающие высокую устойчивость исходного раствора. Установлено, что наибольшей устойчивостью обладают растворы, полученные при соотношении исходных компонентов ТЭОС:Н₂O:спирт: НСl=1:20: 30:0,05. Введение в силикатную матрицу TiO₂ позволяет получать высокочувствительный ГЧМ к ППС-NH₃. В качестве источника TiO₂ использовали TiCl₄. В ходе экспериментов изучено влияние допанта (TiO₂) на вязкость и срок стабильности раствора. При этом установлено, что вязкость растворов с допантом (2,6-3,8 сПа) больше, чем таковая раствора (2,1 сПа) без него. Срок стабильности допантсодержащих растворов меньше, чем таковых без допанта.

Исследование влияния температуры на свойства раствора в процессе синтеза газочувствительных пленок проводили при атмосферном давлении в интервале температур 20-60 °С. Как показали результаты экспериментов увеличение температуры процесса от 20 до 40 °С приводит к сокращению времени устойчивости раствора в 2,5 раза.

В экспериментах для контроля процессов синтеза ГЧМ наряду с вискозиметрией были использован метод кондуктометрии. Исследование кинетики процесса созревания растворов без допанта и с допантом кондуктометрическим методом пока зало возможности регулирования срока стабильности пленкообразующего раствора изменением скорости процесса гидролиза и поликонденсации за счет варьирования состава и концентрации вводимой добавки.

Нанесение пленок на поверхность носителя осуществляли погружением покрываемого образца в пленкообразующий раствор. Особенностью пленок, нанесенных из золь на основе ТЭОС, является то, что после удаления растворителей на подложке формируется пленка ксерогеля, представляющая собой полисилоксановую матрицу с равномерно распределенными в ней молекулами модифицирующих соединений, в нашем случае – оксида титана. Формирование пленки проводилось сушкой при температурах от 20 до 120 °С. (в течение 60 минут) и отжигом при 370, 450 и 550 °С. Оптимальное время термообработки пленок на основе оксида титана 15-30 минут (при каждой температуре). Дальнейшее увеличение времени термообработки приводит к некоторому спеканию пленок и уменьшению их пористости. Исходя из вышеизложенного необходимо отметить, что свойства материалов, получаемых способом золь-гель технологии, во многом определяются составом и условиями их получения.

31

В четвертой главе **«Метрологические характеристики полупроводниковых сенсоров аммиака»** изучены метрологические характеристики полупроводниковых сенсоров аммиака. Разработанные ППС NH_3 с точки зрения электроники представляют собой два резистора, расположенных на одной подложке. Один из них служит нагревателем, другой является чувствительным элементом, изготовленный по золь-гель технологии и содержащий оксиды Si, Ti и Fe. Полученная по золь-гель технологии пленка $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ является матрицей для равномерно распределенных в ней каталитических элементов. Для улучшения газочувствительных свойств материала поверхность пленки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ модифицировали оксидом железа (III). Изготовленные газочувствительные элементы сенсора аммиака размещены в корпусах типа ТО-5 или ТО-8.

Принцип действия разработанного сенсора аммиака основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя (полупроводниковой пленки) при изменении содержания аммиака в анализируемой газовой среде. При адсорбции кислорода полупроводниковой пленки электроны из полупроводника

переходят к находящемуся на поверхности кислороду, т.е. кислород, адсорбируемый на поверхности плёнки, вызывает уменьшение или полное перекрытие «перешейков» между зёрнами, которые являются каналами для передвижения электронов. При взаимодействии аммиака с отрицательно заряженными молекулами кислорода на поверхности пленки образуются электроны, которые переходят обратно в объем полупроводника, а продукты реакции удаляются с поверхности в нейтральном виде: $2\text{NH}_3 + 3\text{O}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{e}^-$. Таким образом, различие проводимостей полупроводникового слоя в отсутствие и при наличии аммиака в окружающей атмосфере несет информацию о концентрации аммиака в смеси. С помощью автоматизированного стенда изучены чувствительность, селективность, стабильность и отклик сигнала ППС- NH_3 . В сенсорах аммиака изменение температуры полупроводникового слоя обеспечивается соответствующим изменением напряжения нагревателя. Результаты определения зависимости температуры ГЧМ от напряжения питания нагревателя ППС- NH_3 приведены на



Рис.4. Зависимость температуры ГЧМ от напряжения питания нагревателя ППС- NH_3 .

Как следует из рис. 4 в изученном интервале зависимости температуры ГЧМ от напряжения питания нагревателя сенсора имеет прямолинейный характер.

32

Оптимальная температура нагрева ГЧМ определяется максимальными значениями чувствительности сенсора к NH_3 .

Исследование влияния температуры на газочувствительность ППС- NH_3 проводили в диапазоне температур от 50 до 500 °С. Результаты, представлены на рис 5.

Рис. 5. Температурная зависимость $\sigma_{\text{аз}}^{\text{Г}} / \sigma^{\text{О}}$, отн.ед.

Сигнал,	0	90% TiO_2 +10%	интервал (350 °С), в
2,0	100 200 300 400 500	Fe_2O_3)	котором
	Температура ГСМ, °С		наблюдается
1,5	сигнала ППС-NH_3		высокая
1,0	по отношению к	Как видно из рис. 5	чувствительность
	аммиаку (Состав	существует узкий	ГЧМ к NH_3 . Это
0,5	ГЧМ:	температурный	

может быть связано с тем, что при температуре ниже оптимальной продукты реакции не десорбируются, т. е. невозможна регенерация центров адсорбции кислорода. При высоких температурах становится невозможной адсорбция как кислорода, так и восстановительного газа. В опытах установлено, что оптимальная температура 350°C на поверхности газочувствительного материала на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ соответствует напряжению питания нагревателя 2,5 В, где обеспечивается максимальной сигнал сенсора по аммиаку.

Быстродействие ППС- NH_3 измеряли на специальной установке. В опытах использовались ГС с концентрациями аммиака 50 мг/м^3 . Одновременно измерялись время отклика ($t_{\text{откл}}$) и время восстановления ($t_{\text{восст.}}$) сенсоров. $t_{\text{откл}}$ ППС- NH_3 наблюдается в течение 10-15с после поступления аммиака в измерительную камеру. Последующая продувка камеры чистым воздухом возвращает показания сенсора к исходному значению. Время восстановления при продувке измерительной камеры воздухом колеблется от 15 до 22 с.

Зависимость сигнала ППС- NH_3 от содержания NH_3 в смеси приведена на рис. 6, из которого видно, что в диапазоне концентраций до 20 мг/м^3

от количества аммиака в
зависимость сопротивления ППС NH_3

Сигнал $\sigma_{\text{аз}}/\sigma^0$, отн.ед. **Рис. 6. Зависимость сигнала**
 мг/м^3

смеси, как правило, нелинейно.

4,0

3,5

2,5

2,0

1,5

1,0

100 500 1000 Содержание аммиака в смеси,

**полупроводниковых сенсоров от
содержания аммиака в воздухе
(температура опыта 350°C)
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$.**

33

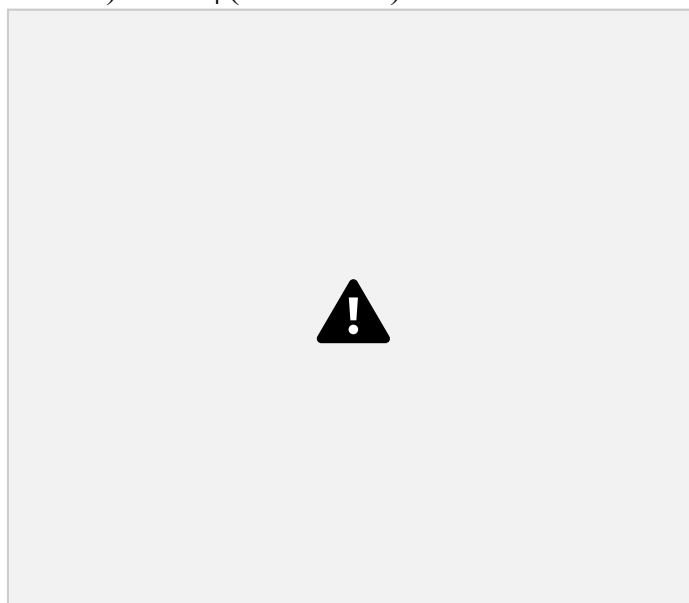
Наиболее заметное уменьшение сопротивления ГЧМ наблюдается при начальных концентрациях аммиака в смеси. В широком интервале концентраций ($20-1000 \text{ мг/м}^3$) зависимость сигнала полупроводникового сенсора от концентрации NH_3 в ПГС имеет прямолинейный характер.

Минимальная концентрация аммиака, которая может быть зафиксирована полупроводниковым сенсором на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, составляет $5,0 \text{ мг/м}^3$.

В разработанных сенсорах селективность определения обеспечена подбором оптимальных температур и состава каталитического покрытия ГЧМ. Селективность полупроводникового сенсора аммиака определяли в

присутствии стандартных газовых смесей (H_2 , CO и CH_4 .) при температуре сенсора 350.

Как следует из приведенных данных (рис 7) наиболее селективным является сенсор на основе $SiO_2/TiO_2+10\%Fe_2O_3$, в присутствии которого при температуре 350 °С наличие в анализируемой смеси CO (380 мг/м³), H_2 (460 мг/м³) и CH_4 (450 мг/м³) не влияет на значение его выходного сигнала.



что разработан селективный ППС- NH_3 для определения NH_3 в атмосферном воздухе и в широком интервале их концентраций.

Сигнал $\sigma_{аз}^Г/\sigma^О$, отн.ед

Рис.7. Результаты изучения селективности сенсоров на основе оксидов титана и железа по аммиаку. 1- SiO_2/TiO_2 ; 2- $SiO_2/TiO_2+1\% Fe_2O_3$; 3- $SiO_2/TiO_2+5\%Fe_2O_3$; 4- $SiO_2/TiO_2+10\%Fe_2O_3$.

Стабильность сигнала ППС- NH_3 во времени определяли проведением опыта в течении 1440 час (табл.2), из результатов которого следует, что выходной сигнал ППС- NH_3 в течение регламентированного времени сохраняется стабильно.

Таким образом разработан селективный ППС- NH_3 , обеспечивающий экспрессное определение аммиака в широком интервале его концентраций в атмосферном воздухе и технологических газах. Разработанные ППС- NH_3 по точности и воспроизводимости несколько не уступают известным зарубежным аналогам, сохраняя при этом следующие характеристики: экспрессность, портативность, простота в изготовлении и эксплуатации. Выходной сигнал сенсо-

ров не зависит от расположения в пространстве и углов наклонов, что позволяет отнести ППС- NH_3 (согласно ГОСТ-13320-82) к типу независимых.

Таблица 2.

Стабильность сигнала ППС- NH_3 с газочувствительным материалом $SiO_2/TiO_2+10\%Fe_2O_3$ (n=5, P=0,95)

Время, час	Параметры окружающей среды		Введено NH ₃ , мг/м ³	Найдено NH ₃ , мг/м ³		
	Температура, °C	Давление, м.рт.ст		$\bar{x} \pm \Delta X$	S	Sr*10 ²
1	20,5	733	500	495± 5	4,0 2	0,61
10	20,5	733	500	501± 4	3,2 2	0,49
100	20,4	746	500	507± 5	4,0 2	0,61
500	20,0	740	500	491± 6	4,8 2	0,73
1000	20,7	736	500	500± 5	4,0 2	0,61
1200	20,1	741	500	502± 4	3,2 2	0,49
1440	20,5	740	500	498± 5	4,0 2	0,61

В пятой главе «Разработка автоматического полупроводникового газоанализаторов для определения аммиака» приведены результаты разработки автоматического газоанализатора аммиака и определения его метрологических и аналитических параметров. Наиболее высокой чувствительностью при определении аммиака характеризуются полупроводниковые газоанализаторы. С применением селективного ППС-NH₃ были разработаны высокочувствительные газоанализаторы аммиака («ВГ NH₃») для измерения его концентраций в газозооушных пробах. В зависимости от решаемой аналитической задачи диапазон измерений ВГ-NH₃ варьируется от 0–100 мг/м³ (анализатор для аналитического мониторинга атмосферного воздуха) до 0–2.5 %об (анализатор для контроля до взрывных концентраций аммиака в смеси газов). Разработанные анализаторы в широком интервале концентрации обеспечивают определение аммиака с точностью 0.1 мг/м³. В ходе экспериментов установлены диапазоны определяемых концентраций аммиака, найдены основные погрешности, области вариации выходного сигнала и проверены дополнительные погрешности при изменении температуры, давления и влажности газовой среды.

Испытаниям было подвергнуто 5 газоанализаторов ВГ-NH₃ с диапазоном измерений 0–100 мг/м³ и 0–2.5 % об. Проверку диапазона измерений и

основной погрешности проводили подачей на вход газоанализатора ГС в следующей последовательности № 1-2-3-3-1-3, где номер ГС соответствует содержанию аммиака в газовых смесях (в мг/м³): №1-9,8; №2-52,4; №3-97,9 и (в % об.): №1-0,11; №2- 1,25; №3-2,44. Все опыты повторялись не менее 5 раз. Результаты проверки диапазона измерений автоматических газоанализаторов аммиака ВГ-NH₃ с вышеуказанными диапазонами измерений показали, что в изученных интервалах зависимость сигнала газоанализатора от концентрации аммиака в смеси имеет прямолинейный характер. Основная абсолютная погрешность газоанализатора в точках проверки определялась по формуле:

$$\Delta = A_i - A_0 (2),$$

35

где: A_i – концентрация измеряемого компонента в проверяемой точке измерений, индуцируемая на индикаторе; A_0 – истинная концентрация измеряемого компонента в проверяемой точке измерения, указанная в паспорте к ГС. Основная приведенная погрешность газоанализаторов определялась разностью между показаниями газоанализатора и истинными значениями концентрации, отнесенные к диапазону измерения:

$$\gamma = A_1 - A_0 / C_k - C_n (3),$$

где: $C_k - C_n$ начальный и конечный пределы измерения концентрации определяемых компонентов газовых сред, мг/м³ (%). Результаты определения погрешности автоматического газоанализатора аммиака приведены в табл.3.

Рассчитанные максимальные значения приведенной погрешности анализатора на основании полученных экспериментальных данных составили соответственно 1,2 % и 1,8 % (табл.3).

Таблица 3.

Результаты определения погрешности автоматического газоанализатора NH₃

Содер ж. аммиа ка в смеси, мг/м ³	ВГ – NH ₃ 0-100 мг/м ³			Содер ж. аммиа ка в смеси, % об	ВГ-NH ₃ 0–2.5 % об		
	Найде но NH ₃ , мг/м ³	Осн.а бс. погр. (Δ)	Основ. прив.по гр. (γ)		Найде но NH ₃ , % об	Осн.а бс. погр. (Δ)	Основ. прив. погр. (γ)
9,8	9,5	0,3	0,6	0,14	0,13	0,01	0,4
52,4	51,6	0,8	1,6	1,28	1,26	0,02	0,8
97,9	97,0	0,9	1,8	2,41	2,38	0,03	1,2

Определение вариации показаний ВГ-NH₃ проводилось при нормальных условиях, пропуская через газоанализатор ГС № 1; 2 и 3. Вариации (В) показаний газоанализаторов определялись по формуле:

$$B = A_{\max} - A_{\min} (4),$$

где: $A_{\max}$ ($A_{\min}$) – показание (содержание компонента, определяемое по выходному сигналу) при подходе к точке проверки со стороны больших (меньших) значений содержания. Газоанализатор считают выдержавшим испытание, если в каждой из точек проверки соблюдается неравенство: $B < B_g$ (B_g – допустимая вариация сигнала). В результате опытов установлено, что значение вариации показаний газоанализатора не превышает допустимого значения, согласно ГОСТу. Изучение селективности определения аммиака разработанными анализаторами проводили с использованием аттестованных составов газовых смесей в присутствии CO , CH_4 и H_2 . Результаты, полученные при испытании селективности ВГ- NH_3 , представлены в табл.4.

Как следует из экспериментальных данных, наличие в анализируемой смеси CO до 2,25 %, H_2 до 2,0 % и CH_4 до 1,88 % не влияет на значение выходного сигнала ВГ- NH_3 . Погрешность анализатора за счет неизмеряемых компонентов не превышает 1,0 %.

Проверку дополнительной погрешности ВГ- NH_3 , обусловленной изменением температуры окружающей среды, осуществляли в диапазоне температур от -10 до $+60^\circ\text{C}$. Влияние температуры газовой среды на дополнительную погрешность газоанализатора (в %) для каждой точки определяли по формуле:

36

Таблица 4

Результаты проверки селективности анализатора аммиака ВГ- NH_3 ($n=5$, $P=0.95$)

Состав газовой смеси, % об.	Найдено аммиака, % об.					
	ВГ- NH_3 -1		ВГ- NH_3 -2		ВГ- NH_3 -3	
	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
NH_3 -1,23+возд, (ост,)	$1,20 \pm 0,02$	1,34	$1,16 \pm 0,02$	1,39	$1,21 \pm 0,02$	1,33
NH_3 -1,41+ H_2 -2,0+возд.(ост,)	$1,35 \pm 0,02$	1,19	$1,38 \pm 0,02$	1,17	$1,35 \pm 0,03$	1,79
NH_3 1,09+ CO -2,5+возд.(ост)	$1,09 \pm 0,02$	1,48	$1,10 \pm 0,03$	2,19	$1,06 \pm$	
NH_3 1,51+ CH_4 -1,88+возд.(ост)	$1,48 \pm 0,03$	1,63	$1,48 \pm 0,03$	1,63	$1,49 \pm 0,03$	1,62

$$Y_{\text{доп}} = Y_{\text{осн}} - Y_{\text{норм}} (5),$$

где: $\gamma_{\text{норм}}$ – основная погрешность по градуировочной характеристике; $\gamma_{\text{осн}}$ – основная погрешность газоанализатора для каждого измерения. Дополнительная погрешность, обусловленная изменением температуры окружающей среды от -10 – до $+60$ °С, не превышает 1.5% и намного меньше, чем основная погрешность самого прибора.

Испытания воздействия, повышенного или пониженного атмосферного давления, проводились в интервале 650–850 мм рт. ст на примере анализа газовой смеси № 4, с содержанием аммиака 75 мг/м^3 . Было установлено, что дополнительная погрешность в изученном интервале (650–850 мм рт. ст.) за счет изменения давления равна 0,2–0,5 % и не превышает значения основной погрешности.

Значения погрешности анализатора за счет изменения влагосодержания анализируемой газовой смеси определяли как разницу сигналов увлажнённой и неувлажнённой смесей анализируемого газа при нормальных условиях. Результаты испытаний газоанализатора ВГ-NH₃ на влагоустойчивость показали, что изменение выходного сигнала газоанализатора в исследованном интервале влажности равно $0,5\text{--}0,9 \text{ мг/м}^3$ (1,0-1,8%). Суммарная дополнительная погрешность, характеризующая совокупность значений погрешностей от влияния различных факторов, определялась по формуле:

$$\gamma_{\text{доп}} = \pm \sqrt{\gamma_{1\text{доп}}^2 + \gamma_{2\text{доп}}^2 + \gamma_{3\text{доп}}^2} \quad (6),$$

где: $\gamma_{1\text{доп}}$, $\gamma_{2\text{доп}}$, $\gamma_{3\text{доп}}$ – значения дополнительных погрешностей, полученных при изменении влияющих факторов. Согласно ГОСТу 13320-81 предельно допустимое значение суммарной дополнительной погрешности не должно превышать удвоенного значения предела допустимой основной погрешности. Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях составляла $\pm 1,15\%$. Таким образом, в результате проведенных экспериментов разработан высокочувствительный полупроводниковый газоанализатор ВГ-NH₃ для непрерывного автоматического определения аммиака в смеси газов. Изучены основные метрологические и эксплуатационные характеристики разработанного селективного автоматического анализатора при определении аммиака.

37

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В широком интервале концентраций и температуры изучено влияние состава и соотношения компонентов исходного раствора на кинетику золь-гель процесса формирования полупроводниковых газочувствительных пленок на основе тетраэтоксисилана. Установлено, что наиболее высокой устойчивостью характеризуются растворы, полученные при соотношении компонентов ТЭОС:Н₂О: этанол: НСl=1:20:30:0,05. Выбран оптимальный температурно-временной режим ($T=450$ °С, $t=30$ мин) синтеза газочувствительных пленок состава SiO₂-TiO₂. Результаты исследования позволили рекомендовать к

управлению золь

гель процесса получения газочувствительного материала для высокочувствительного сенсора аммиака.

2. Разработана методика формирования газочувствительного материала на основе оксидов титана и железа по золь-гель технологии. Получены образцы тонких пленок состава $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для создания на их основе селективных сенсоров аммиака. Структура пленки представляет собой двухслойное покрытие: первый покрывающий подложку слой оксида титана, полнота и сплошное покрытие которого зависят от состава исходного золя; второй слой сетка, в основном состоящая из катализатора (оксида железа).

3. С учетом технического уровня и тенденций развития газовых сенсоров предложена и реализована конструкция сенсора NH_3 на спирали из остеклованного платинового микропровода, покрытого газочувствительным материалом на основе оксидов титана и железа с использованием золь-гель технологии нанесения чувствительного слоя. Минимальные размеры чувствительного элемента и низкая теплопроводность платиновых выводов сенсора позволили снизить потребляемую мощность до 100 мВт. Это дает возможность успешного применения данных сенсоров в малогабаритных и автономных приборах, работающих от батарей.

4. С целью подбора катализатора для селективного полупроводникового сенсора изучались закономерности каталитического окисления горючих веществ на индивидуальных и бинарных оксидах металлов. Экспериментально подтверждена возможность создания высокоселективных полупроводниковых сенсоров с использованием газочувствительных материалов, содержащих катализаторы различной активности, к компонентам газовых смесей. Установлено, что высокой активностью и селективностью в процессе окисления аммиака обладает смесь 5% Fe_2O_3 -95% TiO_2 . В присутствии данного катализатора при температуре 350 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается полное (100%-ное) окисление NH_3 .

5. Разработаны высокоселективные и чувствительные полупроводниковые сенсоры для определения аммиака из смеси токсичных, пожаро и взрывоопасных газов. Оценены основные метрологические и эксплуатационные характеристики разработанных селективных полупроводниковых сенсоров при определении аммиака. Данные сенсоры позволяют определять аммиак в широких интервалах его концентраций и обладают лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками.

6. Выпущены экспериментальные образцы высокочувствительных газоанализаторов аммиака (ВГ- NH_3) и изучены их основные метрологические и аналитические параметры.

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

ABDURAKHMANOV ILKHOM ERGASHBAEVICH

**PREPARATION OF SELECTIVE GAS SENSORS FOR AMMONIA USING O
NANOMATERIALS OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS**

02.00.02 - Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICALSCIENCES**

Tashkent – 2017

registration numbers of B2017.1.PhD/K4.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

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:

Kabulov Baxodir

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: Rozimuradov Olim

Doctor of Chemical Sciences, Doctent

Turabov Nurmuxammat

Candidate of Chemical Sciences, Doctent

Leading organization: Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on «____» _____ 2017 at «____» o'clock at a meeting of Scientifical council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)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, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «____» _____ 2017 year

Protocol at the register № _____ dated «____» _____ 2017 year

Kh. Sharipov

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

D. Gafurova

Scientific Secretary of Scientific Council
on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

Z. Smanova

Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding the scientific

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is investigation of processes of formation by the Sol gel technology of sensor elements based on thin films of composition $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, and also elaboration of selective semiconductor gas sensors for determination of NH_3 concentrations with using of nanomaterials obtained by Sol-gel process.

The object of the research work. Oxides of metals (Ti, Zn, Fe etc.), the exhaust gases of the enterprises producing mineral fertilizers, ammonia and standard gas mixtures were objects of this investigation.

Scientific novelty of the research work is as follows:

the scientifically novelty of investigation is conceding in following for the first time by using sol-gel technology on the basis of TiO_2 and Fe_2O_3 synthesis of selective GSM for determination of NH_3 in mixtures of gases was carried out.

it is shown that modification by oxides of Fe gas-sensitive nanocomposites on the base of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ has leaded to decreasing of temperature sensitivity and increasing of selectivity PPP by NH_3 .

with the application of selected catalysts and optimal parameters the high sensitivity of determination of NH_3 in the presence of H_2 , CO and CH_4 has been ensured.

selectivity of semiconductor determination of NH_3 based on the use of gas sensitive materials containing catalysts possessed by inadequate activity to the components of the gas mixture has been provided;

the influence of various factors on the metrological, operational and other parameters of PPS- NH_3 on the base of 5% Fe_2O_3 -95% TiO_2 was determined.

Implementation of the research results.

The results of scientific research works by elaboration of highly effective sensors on ammonia were used in University of Vienna Institut fur Physikalische Chemie in the research project "Composite materials for chemical sensing" (certificate of the University of Vienna from 21 December 2016). The results of investigation were at elaborated used of chemical sensors; study the dynamic, al calibration characteristics of the sensors on NH_3 , and development of chemical and physico-chemical methods of determination of toxic gases.

PPS obtained in the result of elaboration of selective gas sensitive material have been used in a research grant, F-7-06 "Investigation of the theoretical bases of using of nitrogen - and phosphorus-containing compounds as inhibitors of burning of inflammable materials" (SSU 2012-2.16). With using of the elaborated sensors the influence of nitrogen - and phosphorus-containing antiperences on the kinetics and the mechanism of slowing the combustion process and also density of the textile materials on the rate of flame distribution (certificate FTK-0313/703 of Committee by coordination of development of science and technology dated 14 February 2017).

The structure and volume of the thesis.

The thesis consists from introduction, five chapters, conclusion, bibliography and applications. The volume of the dissertation is 120 pages.

41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Abdurakhmanov I.E., Kabulov B.J. Study of the dynamic and calibration characteristics of semiconductor sensors of Ammonia//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.-Vienna (Austria).-2016,№7-8.-P.62-64. (02.00.00, №2).

2. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Золь-гель метод формирования металлосидных газочувствительных пленок на основе ZnO, TiO₂ и WO₃// СамДУ илмий адқиқотлар ахборотномаси. 2016.№1(95).-С.142- 146.(02.00.00, №9).

3. Муродова З.Б., Абдурахманов И.Э., Мамирзаев М.А., Абдурахманов Э. Конструкция и технология сборки полупроводниковых сенсоров NH₃ с инертной подложкой на основе диэлектрических пластин // СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси. 2016. №3(98). С. (02.00.00, №9).

4. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Разработка селективных каталитических систем для полупроводникового сенсора аммиака//Химия и химическая технология.–Ташкент,2016. №4. С. 189-195. (02.00.00, №3).

5. Саттарова М.Дж., Муродова З.Б., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Влияние внешних факторов на аналитический сигнал высокочувствительного газоанализатора аммиака ВГ- NH₃ // Химическая промышленность. - Россия. 2015 С.142-145. (02.00.00, №21).

6. Абдурахманов И.Э., Муродова З.Б., Саттарова М.Дж., Абдурахманов Э. Высокочувствительный автоматический газоанализатор аммиака ВГ-NH₃ // Химическая промышленность. - Россия. 2015. С.138-14. (02.00.00, №21).

7.Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Механизм работы полупроводниковых газовых сенсоров сероводорода, аммиака и метана.//Вестник УзМУ. 2016, № 3/1 С.248-251.

8.Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Исследование гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана при синтезе газочувствительных на нанокомпозиционных пленок.// Вестник НУУз. –Ташкент, №3/2. 2016. С.245-247.

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

II бўлим (II часть; II part)

10. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Д., Тиллайев С.У. Полупроводниковые газочувствительные сенсоры на основе оксидов металлов, сформированные.

методами золь-гель технологии // Тезисы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ИУНЛ ВОЛГТУ. (Россия), 2011 г. Т.4. С.280.

11. Абдурахманов И.Э., Тиллаев С.У., Кабулов Б.Д. Полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов, сформированные методами золь-гель технологии // Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари Ташкент, ЎзМУ, 2011. С.112-113.

42

12. Абдурахманов И.Э., Тиллаев С.У., Мамирзаев М., Жамурадова Р. Получение газочувствительных материалов на основе оксидов металлов сформированные методом золь-гель технологии. // Материалы Международной молодежной конф. «Экология России и сопредельных территорий». Кемерово (Россия), 2012., С.63-68.

13. Абдурахманов И.Э., Тургунов Д.Э., Кабулов Б.Д. Влияние природы газочувствительного слоя на селективность полупроводниковых газовых сенсоров // Материалы X Международной научно-практической конф. «Найновите научни постижения-2014». Том 26. Экология, география и геология. Болгария. София. «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2014. С. 28-29.

14. Абдурахманов И.Э., Негматов С.С., Кабулов Б.Д. Исследование закономерностей процессов формирования полупроводниковых тонких газочувствительных нанокпозиционных пленок на основе оксидов цинка, титана, вольфрама по золь-гель технологии // Материалы Республиканской научно-практической конф. «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане». Ташкент. 2014. С. 47

15. Abdurakhmanov I. E. Study of regularities of formation 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.

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

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

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

Автореферат «СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси» журналида
тахрирдан ўтказилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табоғи: 3,75. Адади 100. Буюртма № 23.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.