Русскоязычный перевод статьи DOI: 10.3390/gels9040283 *

Пористые наноматериалы на основе SnO_2: формирование золь-геля и его применение в газочувствительных системах

И.Е. КОНОНОВА[1], В.А. МОШНИКОВ[1], П.В. КОНОНОВ[2] ✉
[1] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
✉ *kononov_pv@pers.spmi.ru;* ☏ *+7-981-201-5259*

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Kononova, I.; Moshnikov, V.; Kononov, P. SnO_2-Based Porous Nanomaterials: Sol-Gel Formation and Gas-Sensing Application. *Gels* 2023, 9, 283. https://doi.org/10.3390/gels9040283

Аннотация: Методом золь-гель были созданы пористые нанокомпозиты на основе двух- (диоксид олова – диоксид кремния) и трех- (диоксид олова – оксид индия – диоксид кремния) компонентных систем для газовых сенсоров. Для понимания некоторых физико-химических процессов, происходящих при адсорбции молекул газа на поверхности полученных наноструктур, были проведены расчеты с использованием двух моделей – модели Ленгмюра и теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Результаты фазового анализа взаимодействия компонентов при формировании наноструктур получены с использованием рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, метода Брунауэра-Эмметта-Теллера (для определения площадей поверхности), метода парциальных диаграмм давления в широком диапазоне температур и давлений и результатов измерения чувствительности нанокомпозитов. Проведенный анализ позволил найти оптимальную температуру отжига нанокомпозитов. Введение полупроводниковой добавки в двухкомпонентную систему на основе диоксидов олова и кремния существенно повысило чувствительность наноструктурированных слоев к восстановительным реагентным газам.

Ключевые слова: пористые нанокомпозиты; диоксид олова; оксид индия; золь-гель процесс; газочувствительность.

SnO_2-Based Porous Nanomaterials: Sol-Gel Formation and Gas-Sensing Application

Irina E. KONONOVA[1], Vyacheslav A. MOSHNIKOV[1] and Pavel V. KONONOV[2] ✉
[1] *Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, Russia*
[2] *Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia*
✉ *kononov_pv@pers.spmi.ru;* ☏ *+7-981-201-5259*

Abstract: Porous nanocomposites using two (tin dioxide–silica dioxide) and three (tin dioxide–indium oxide-silica dioxide)-component systems for gas sensors were created with the sol–gel method. To understand some of the physical–chemical processes that occurred during the adsorption of gas molecules on the surface of the produced nanostructures, two models—the Langmuir model and the Brunauer–Emmett–Teller theory—were used to carry out calculations. The results of the phase analysis concerning the interaction between the components during the formation of the nanostructures were obtained through the use of X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, the Brunauer–Emmett–Teller technique (to determine the surface areas), the method of partial pressure diagrams in a wide range of temperatures and pressures and the results of the measurement of the nanocomposites' sensitivity. The analysis allowed us to find the optimal temperature for annealing nanocomposites. The introduction of a semiconductor additive into a two-component system based on tin and silica dioxides significantly increased the sensitivity of the nanostructured layers to reductional reagent gases.

Keywords: sol–gel process; porous nanocomposites; tin dioxide; indium oxide; gas sensitivity.

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).
© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

1. Введение

Внедрение нанотехнологий позволило создавать совершенно новые композиционные, конструкционные и функциональные наноматериалы [1-4] со значительно улучшенными физико-химическими свойствами [5-17]. Одно из наиболее быстро развивающихся направлений нанотехнологий связано с синтезом функциональных пористых материалов на основе оксидов металлов [18].

Функциональные пористые материалы на основе оксида металла могут быть получены с использованием золь-гель метода [19, 20], который на стадии начала синтеза оперирует с веществами в жидком состоянии и гомогенизирует исходные компоненты на молекулярном уровне. Золь-гель технология [21] относится к экономичным и экологически чистым технологиям. Термодинамически неравновесные золь-гель процессы широко используются в области нанотехнологий [22-25]. На всех стадиях золь-гель процессов протекают разнообразные реакции, влияющие на состав и структуру ксерогеля. Показано, что в основе золь-гель методов лежит получение гомогенного золя из прекурсоров и превращение его в гель. Затем растворитель, содержащийся в геле, удаляется из гелевой структуры, а оставшийся гель высушивается. Свойства высушенного геля существенно зависят от способа сушки. Другими словами, «метод удаления растворителя» выбирается в зависимости от того, для каких целей планируется использовать гель [26-28].

Как правило, в микроэлектронике золь-гель технологии позволяют получать слои, которые должны удовлетворять требованиям гладкости и однородности. При использовании газочувствительных сенсоров большой интерес представляет получение нанокомпозитных слоев с контролируемым и воспроизводимым размером пор. В этом случае нанокомпозитные материалы должны содержать фазу, улучшающую адгезию, и одну или несколько фаз полупроводниковых оксидов металлов n-типа (проводимости) для обеспечения газовой чувствительности восстановительным реагентным газам [29-31]. В качестве первичных чувствительных элементов в сенсорных устройствах используются полупроводниковые соединения оксидов металлов n-типа электропроводности, такие как SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, NiO и In_2O_3. Из перечисленных материалов наиболее перспективным для создания полупроводниковых газовых сенсоров является SnO_2.

Диоксид олова [32-34] как полупроводниковый оксид металла обнаружил большой потенциал в области газовых сенсоров благодаря своей пористой структуре и уменьшенным размерам чувствительных элементов. Особенно это касается диоксида олова и его композитов, так как присущие им свойства, такие как высокая площадь поверхности и уникальные полупроводниковые свойства с перестраиваемыми энергетическими зонными промежутками, делают их привлекательными для применения в сенсорных системах [35-40]. Электропроводность диоксида олова очень чувствительна к состоянию поверхности в области повышенных температур, при которых на поверхности оксидов происходят окислительно-восстановительные реакции. Важно отметить, что высокая адсорбционная емкость, обусловленная наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и кислородных вакансий, играет существенную роль в центрах хемосорбции атмосферного кислорода.

Пленочные структуры на основе диоксида олова обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью. Разрушение пленок происходит только при воздействии на них HF или при длительной обработке в щелочи.

Резистивные газовые сенсоры считаются перспективными кандидатами для обнаружения газов, поскольку отличаются малыми размерами, простотой изготовления и удобством эксплуатации [41-43]. Принцип работы полупроводниковых газовых сенсоров, построенных на перколирующих структурах из слоев оксидов металлов, основан на изменении электрофизических свойств при адсорбции заряженных форм кислорода и десорбции продуктов реакций между этими слоями и молекулами восстановительных газов [44-46].

Золь-гель метод позволяет создавать пористые материалы с большой площадью поверхности, которые могут быть использованы для газовых сенсоров. Газочувствительные пористые наноматериалы могут содержать одновременно несколько типов пор (макро-мезо-микропористые системы). Следует отметить, что в соответствии с рекомендациями IUPAC принято выделять три

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

основных типа пор: микропоры размером менее 2 нм, мезопоры размером от 2 до 50 нм и макропоры размером более 50 нм. Эта классификация основана на различиях в основных механизмах сорбционных процессов, протекающих в порах разного размера.

В работах. [47, 48] показано, что аналитические возможности атомно-силовой микроскопии ограничены в анализе пор с размерами, меньшими, чем локальность метода. В то же время вклад таких пор в общую площадь поверхности может быть определен с помощью метода БЭТ. Для определения площади поверхности сканируемых участков с помощью AFM была разработана методика, основанная на методе триангуляции. Суть методики заключается в последовательной аппроксимации поверхности исследуемого участка набором треугольников с последующим измерением их площади. Площадь сканируемой области вычислялась как сумма площадей 130 050 треугольников, координаты вершин которых соответствуют координатам вершин 65 025 квадратов, на которые было разбито АСМ-изображение. Было обнаружено, что площадь поверхности пористых нанокомпозитов, рассчитанная по результатам обработки атомно-силовых изображений, на 2-3 порядка отличается от площади поверхности, рассчитанной по данным БЭТ. Это свидетельствовало о существовании системы микропор размером менее 10 нм, которая не диагностировалась с помощью AFM [47, 48].

Целью данной работы было создание двух типов золь-гель пористых ксерогелей (двухкомпонентных пористых нанокомпозитов SiO_2-SnO_2 и трехкомпонентных пористых нанокомпозитов SiO_2-SnO_2-In_2O_3), исследование полученных образцов с использованием различных методов, выбор оптимальных температур отжига трехкомпонентных золь-гель систем (SiO_2-SnO_2-In_2O_3), предложение двух моделей сенсорных слоев с порами различного размера и создание высокочувствительных сенсорных слоев.

2. Результаты и обсуждение

Термическая обработка нанокомпозитов в системе SiO_2-SnO_2-In_2O_3 может вызвать некоторые нежелательные (с точки зрения образования наноструктурных слоев) химические процессы. Поэтому в ходе работы был проведен фазовый анализ процессов взаимодействия компонентов методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа (ТГА), а также анализ, основанный на построении диаграммы парциальных давлений для широкого диапазона температур и давлений (поскольку рентгенофазовый анализ не дает информации о рентгеноаморфной фазе диоксида кремния).

2.1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе SiO_2-SnO_2-In_2O_3 с помощью построения диаграммы парциальных давлений

Построение диаграммы парциального давления (ДПД) основывалось на анализе условий равновесия в гетерогенной химической реакции в присутствии газообразных веществ. На ДПД были показаны области устойчивости или конденсированной фазы в зависимости от состава газовой фазы, а также изотермические сечения ДПД трехкомпонентных систем, в том числе газовой фазы, состоящей из двух газов. По результатам рентгенофазового анализа конденсированные фазы такой системы находились либо в твердом, либо в жидком состоянии и не образовывали твердых растворов. Фазовые равновесия в системе Sn-Si-In-O можно представить геометрически, используя N-мерное пространство, причем N должно быть больше трех, но для упрощения расчетов и более наглядного представления система была разбита на три подсистемы. Известно [49], что давление паров Si, SiO и SiO_2 над твердой фазой SiO_2 значительно ниже, чем давление паров SnO над твердым SnO_2. Таким образом, в газовой фазе, за исключением кислорода, газообразный SnO преобладал над композиционными материалами, состоящими из SnO_2 и SiO_2, поэтому ДПД для подсистемы Sn-Si-O была построена в координатах $lgPO_2$-lgPSnO (полулогарифмическая температурная зависимость давлений паров SnO (lg PSnO = f(T)) приведена в табл. 1). Поскольку все процессы проходили на воздухе (при атмосферном давлении), то принималось, что Po_2 = 0,21 атм. Реагенты подбирались и система уравнений химического взаимодействия строилась таким образом, чтобы в равновесие входил хотя бы один газообразный компонент (табл. 2). Известно [49], что давление паров InO и In_2O над твердой фазой In_2O_3 и Si, SiO

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

и SiO_2 над твердой фазой SiO_2 значительно ниже, чем давление паров In над твердым In_2O_3. Таким образом, в газовой фазе газообразный In преобладал над композитными материалами, состоящими из In_2O_3 и SiO_2, поэтому ДПД для подсистемы In-Si-O был построен в координатах $lgPO_2$-lgPIn (полулогарифмическая температурная зависимость lg PIn = f(T) приведена в табл. 3). Выбор реагентов и состав системы уравнений их взаимодействий в подсистеме In-Si-O приведен в табл. 4. ДПД для In-Sn-O строилась в координатах $lgPO_2$-lgPIn и $lgPO_2$-lgPSnO. Выбор реагентов и построение системы уравнений их взаимодействий в системе In-Sn-O приведены в табл. 5. Расчеты констант реакций проводились по стандартной термодинамической методике со следующими соотношениями:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p^0 dT - T\left(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT\right)$$
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1)$$

где ΔH_{298}^0 – изменение стандартной энтальпии реакции, ΔS_{298}^0 – изменение стандартной энтропии реакции, ΔC_p^0 – изменение теплоемкости (термодинамические характеристики в системе Sn-Si-In-O приведены в табл. 6), ΔG_T^0 – изменение свободной энергии Гиббса, K_p – константа равновесия, T – температура. Значение ΔC_p^0 для моновариантных равновесий оказалось малым, поэтому расчеты проводились с использованием приближения Улиха: $\Delta C_p^0 = \Delta C_{298}^0$. Результаты расчетов констант равновесия химических взаимодействий приведены в табл. 6 и на рис. 1-8.

Таблица 1

Температурная зависимость lg P_{SnO} = f(T)

T,K	400	505	1000	1250
−lg P_{SnO}	42,165	31,345	11,153	7,284

Таблица 2

Фазовые равновесия в системе Sn-Si-O

Сосуществующие фазы	Реакции
Si, SiO_2	$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$
SiO_2, $SnSiO_3$	$SiO_{2(s)} + SnO_{(g)} = SnSiO_{3(s)}$
Si, $SnSiO_3$	$Si_{(s)} + O_{2(g)} + SnO_{(g)} = SnSiO_{3(s)}$

Таблица 3

Температурная зависимость lg PIn = f(T)

T,K	373	573	1000	1500
−lg P_{In}	47,58	28,58	13,073	6,466

Таблица 4

Фазовые равновесия в системе In-Si-O

Сосуществующие фазы	Реакции
Si, SiO_2	$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$
Si, $In_2(SiO_3)_3$	$3Si_{(s)} + 2In_{(g)} + 9/2O_{2(g)} = In_2(SiO_3)_{3(s)}$
SiO_2, $In_2(SiO_3)_3$	$3SiO_{2(s)} + 2In_{(g)} + 3/2O_{2(g)} = In_2(SiO_3)_{3(s)}$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 5

Фазовые равновесия в системе In-Sn-O

Сосуществующие фазы	Реакции
Sn, SnO_2	$Sn_{(s)} + O_{2(g)} = SnO_{2(s)}$
In, In_2O_3	$2In_{(s)} + 3/2O_{2(g)} = In_2O_{3(s)}$
Sn, SnO_2	$Sn_{(s)} + O_{2(g)} = SnO_{2(s)}$

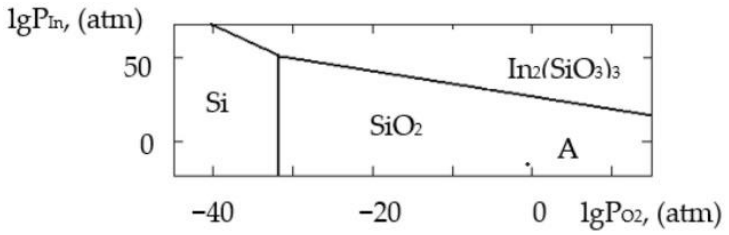


Рис. 1. ДПД в системе Sn-Si-O при температуре T = 873 K в координатах lgP_{O2}-lgP_{SnO}

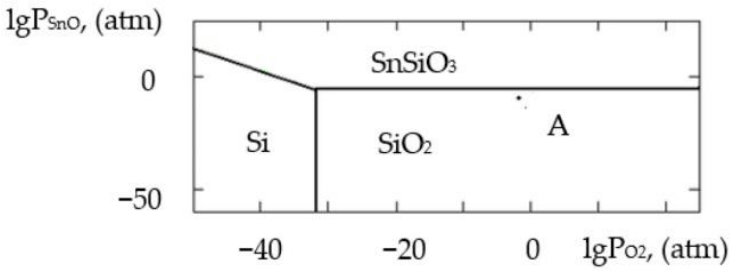


Рис. 2. ДПД в системе Sn-Si-O при температуре T = 1073 K в координатах lgP_{O2}-lgP_{SnO}

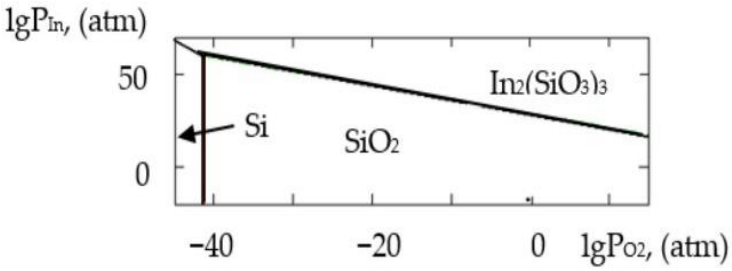


Рис. 3. ДПД в системе In-Si-O при температуре T = 873 K в координатах lgP_{O2}-lgP_{In}

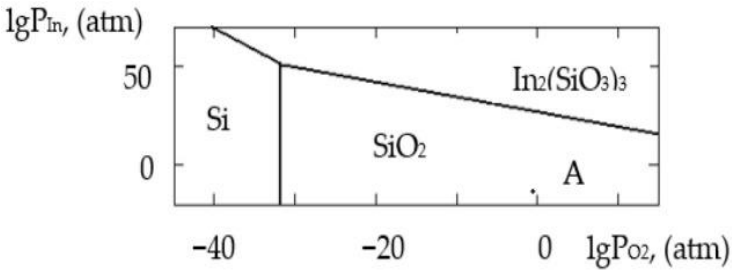


Рис. 4. ДПД в системе In-Si-O при температуре T = 1073 K в координатах lgP_{O2}-lgP_{In}

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.3390/gels9040283

Таблица 6

Результаты расчетов констант равновесных реакций

Подсистема, реакция и равновесие Линия уравнения	**T, K**	**lgKp**
Sn-Si-O: $Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ $lgP_{O2} = -lgKp$	873 1073	41,365 31,872
$SiO_{2(s)} + SnO_{(g)} = SnSiO_{3(s)}$ $lgP_{SnO} = -lgKp$	873 1073	9,385 5,503
$Si_{(s)} + O_{2(g)} + SnO_{(g)} = SnSiO_{3(s)}$ $lgP_{SnO} = -lgP_{O2} - lgKp$	873 1073	50,738 37,365
In-Si-O: $Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ $lgP_{O2} = -lgKp$	873 1073	41,365 31,872
$3Si_{(s)} + 2In_{(g)} + 9/2O_{2(g)} = In_2(SiO_3)_{3(s)}$ $2lgP_{In} = -9/2\ lgP_{O2} - lgKp$	873 1073	66,497 41,549
$3SiO_{2(s)} + 2In_{(g)} + 3/2O_{2(g)} = In_2(SiO_3)_{3(s)}$ $2lgP_{In} = -3/2\ lgP_{O\,2} - lgKp$	873 1073	−57,603 −54,103
In-Sn-O: $Sn_{(s)} + O_{2(g)} = SnO_{2(s)}$ $lgP_{O2} = -lgKp$	873 1073	24,025 17,526
$2In_{(s)} + 3/2O_{2(g)} = In_2O_{3(s)}$ $lgP_{O2} = -2/3\ lgKp$	873 1073	38,791 28,434
Расчеты давлений насыщенных паров		
Sn-Si-O, In-Sn-O: $SnO_{(s)} = SnO_{(g)}$ $LgP_{SnO} = lgKp$	873 1073	−8,254 −4,503
In-Si-O, In-Sn-O: $In_{(s)} = In_{(g)}$ $LgP_{In} = lgKp$	873 1073	−8,637 −5,965

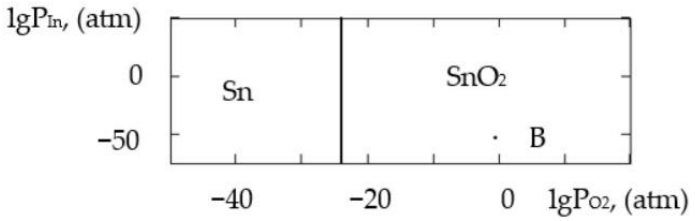


Рис. 5. ДПД в системе In-Sn-O при температуре T = 873 K в составе lgP_{O2}-lgP_{In}

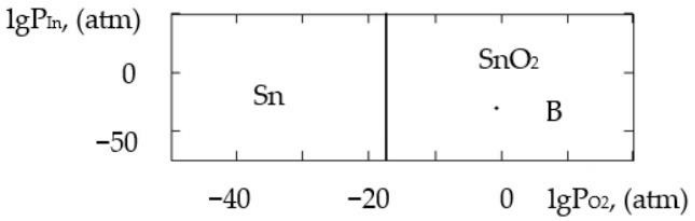


Рис. 6. ДПД в системе In-Sn-O при температуре T = 1073 K в составе lgP_{O2}-lgP_{In}

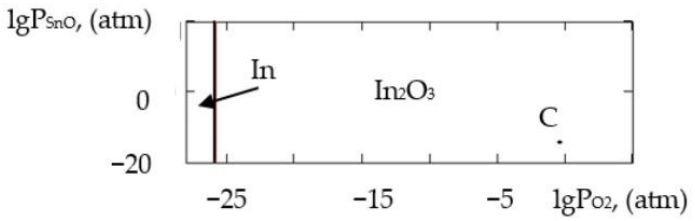


Рис. 7. ДПД в системе In-Sn-O при температуре T = 873 K в составе lgP_{O2}-lgP_{SnO}

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

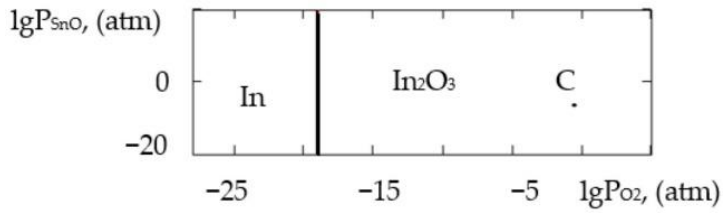


Рис. 8. ДПД в системе In-Sn-O при температуре T = 1073 K в составе lgP_{O2}-lgP_{SnO}

Расчеты давлений насыщенных паров SnO и In приведены в табл. 6. Пары SnO и In в системах Sn-Si-O, In-Si-O и In-Sn-O присутствовали в газовой фазе только при парциальных давлениях, меньших указанных в табл. 6; при достижении этих давлений газообразные компоненты конденсировались. Из ДПД в системе Sn-Si-In-O следовало, что в условиях эксперимента (при атмосферном давлении и исследуемой температуре) они были стабильны:

- Фаза аморфного SiO_2 (точка A, рис. 1-4);
- Фаза кристаллического SnO_2 (точка B, рис. 5 и 6);
- Фаза кристаллического In_2O_3 (точка C, рис. 7 и 8).

2.2. Изучение порошковых образцов ксерогеля с помощью XRD, TGA и БЭТ

Изучение свойств нанокомпозитов проводилось на примере порошков геля, полученных из исходного геля. Результаты исследования, проведенного методом рентгенофазового анализа в системах SiO_2, SnO_2 и In_2O_3, представлены на рис. 9 и 10.

Анализ данных рентгенофазового анализа для порошков нанокомпозита ($10SiO_2$-$85SnO_2$-$5In_2O_3$, $10SiO_2$-$80SnO_2$-$10In_2O_3$ и $10SiO_2$-$80SnO_2$-$10In_2O_3$ (масс. %)) показал, что после термической обработки при 300 °C (рис. 9) появляются пики фаз $SnCl_2$ и $InCl_3$, а также пики, отражающие начальную кристаллизацию фаз SnO_2 и In_2O_3. При увеличении концентрации солей индия в образце общий вид дифрактограмм оставался прежним, но наблюдалось уширение пиков фазы $InCl_3$ наряду с уменьшением их интенсивности, а также более выраженная кристаллизация фазы SnO_2. Можно предположить, что хлорид-анионы захватывались положительно заряженными ионами индия. При этом освободившиеся ионы олова активно взаимодействовали с атомами кислорода, в результате чего образовывались кристаллиты SnO_2. После обработки при 600 °C пики фазы $SnCl_2$ полностью исчезли, но остались пики фазы $InCl_3$, появились хорошо сформированные пики фазы SnO_2 (SnO_2 (110), SnO_2 (101), SnO_2 (200), SnO_2 (211) и SnO_2 (002)), а интенсивность рефлексов фазы In_2O_3 уменьшилась (In_2O_3 (411), In_2O_3 (440) и In_2O_3 (600)). В то же время с ростом концентрации солей индия общий вид дифрактограмм оставался прежним, но пики фазы SnO_2 расширялись даже в малоугловом сечении, что свидетельствовало об уменьшении размера кристаллитов SnO_2. После обработки при 700 °C остались только пики фаз SnO_2 и In_2O_3 (рис. 11). Размер кристаллитов был оценен по уравнению Шеррера и составил 17-37 нм.

Согласно результатам TGA, при температуре 100 °C (рис. 12а) возникли эндотермические эффекты, связанные с потерей массы на 79 % и одновременной кристаллизацией материала. Это было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа: уже при 300 °C наблюдалась кристаллизация фазы SnO_2. Термогравиграмма при 600 °C (рис. 12б) отразила потерю массы на 17 % на фоне экзоэффекта, что свидетельствует о продолжающейся кристаллизации SnO_2 и In_2O_3.

Были исследованы удельные площади поверхности нанокомпозитов. В качестве детектора состава газовой смеси использовался датчик теплопроводности, выходной сигнал которого представлял собой десорбционный пик (рис. 13), площадь которого была прямо пропорциональна объему десорбированного газа. По результатам метода БЭТ было установлено, что удельная поверхность двухкомпонентной системы (диоксид олова – диоксид кремния) составляет 80-100 $м^2/г$. Площадь поверхности трехкомпонентной системы (диоксид олова – оксид индия – диоксид кремния) в несколько раз превышала площадь поверхности компонента в двухкомпонентной системе.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

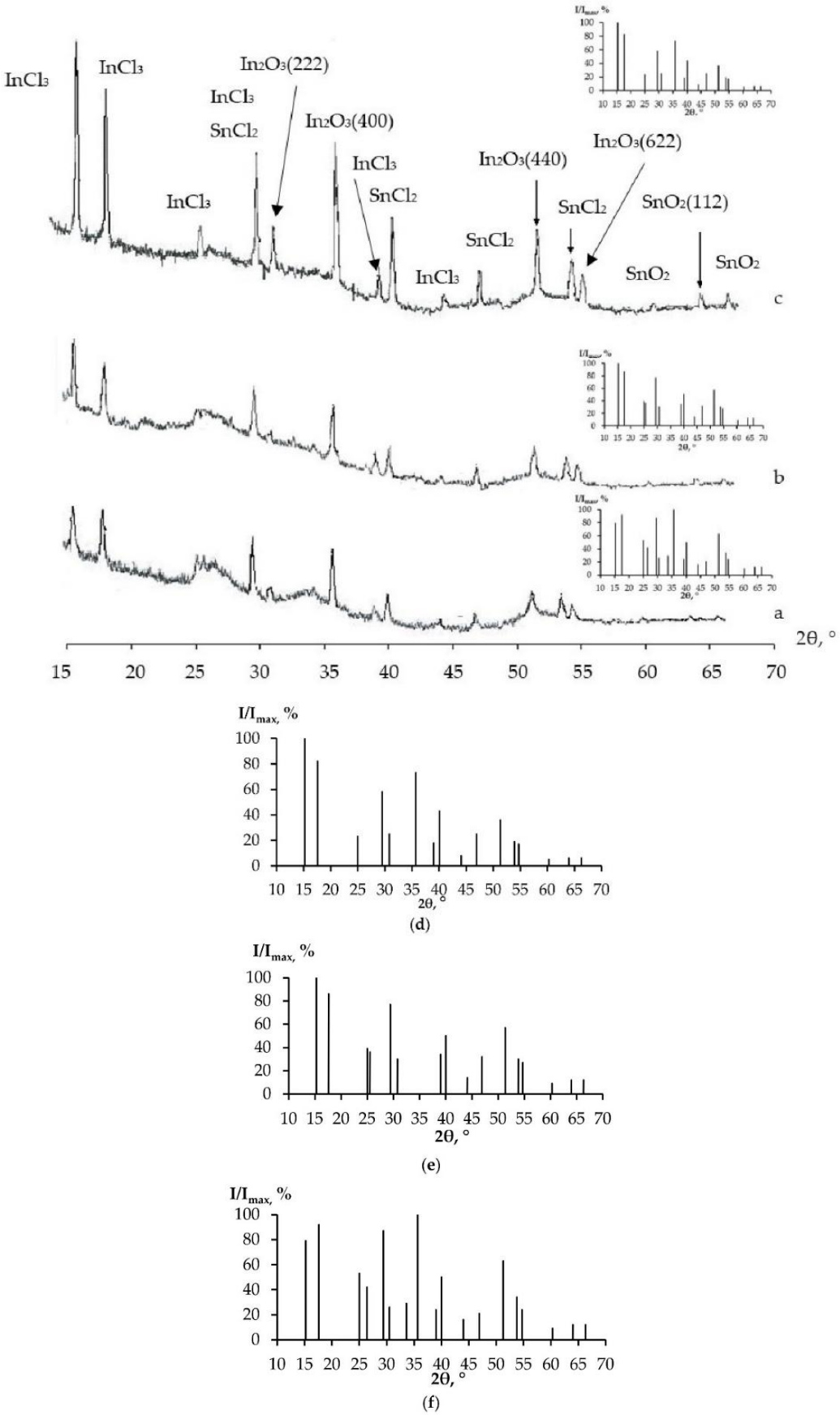


Рис. 9. Картины рентгеноструктурного анализа (после термической обработки при 300 °C), показывающие интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения в плоскостях в зависимости от 2θ для трех образцов:
(a, f) $10SiO_2$-$85SnO_2$-$5In_2O_3$; (b,e) $10SiO_2$- $80SnO_2$-$10In_2O_3$; (c,d) $10SiO_2$-$75SnO_2$-$15In_2O_3$
(рядом с пиками указаны индексы Миллера (hkl))

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

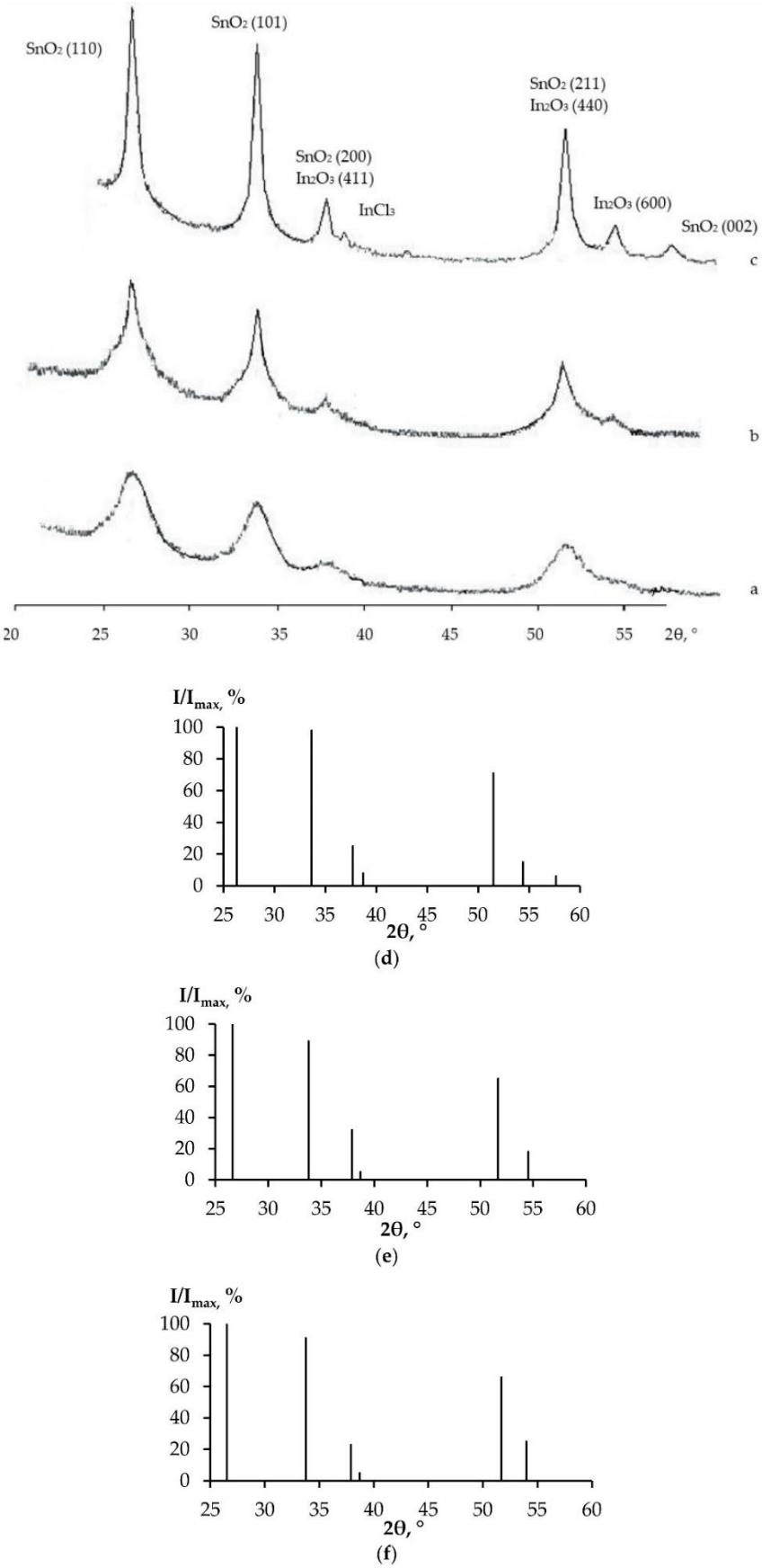


Рис. 10. Картины рентгеноструктурного анализа (после термической обработки при 600 °C), показывающие интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения в плоскостях в зависимости от 2θ для трех образцов: (a, f) $10SiO_2$-$85SnO_2$-$5In_2O_3$; (b,e) $10SiO_2$- $80SnO_2$-$10In_2O_3$; (c, d) $10SiO_2$-$75SnO_2$-$15In_2O_3$ (рядом с пиками указаны индексы Миллера (hkl))

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

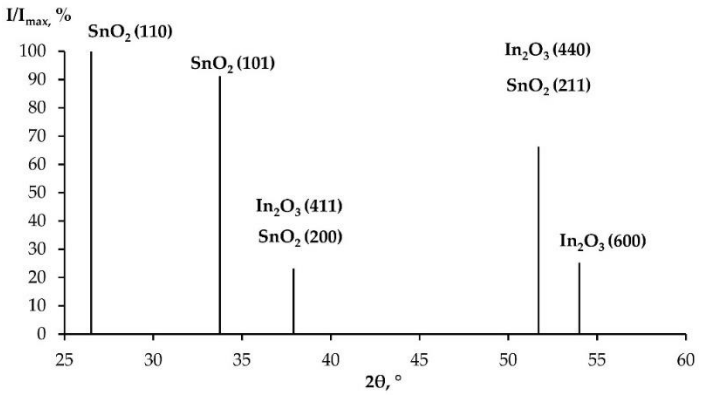


Рис. 11. Типичная рентгеноструктурная картина (после термической обработки при 700 °C)

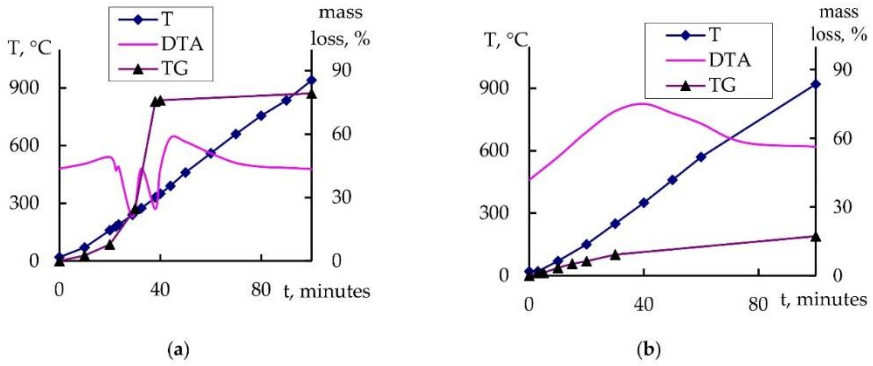


Рис. 12. Кривые TGA: (а) после термообработки при 100 °C в течение 50 ч;
(б) после термообработки при 100 °C в течение 50 ч и 600 °C в течение 1 ч (10SiO$_2$-75SnO$_2$-15In$_2$O$_3$)

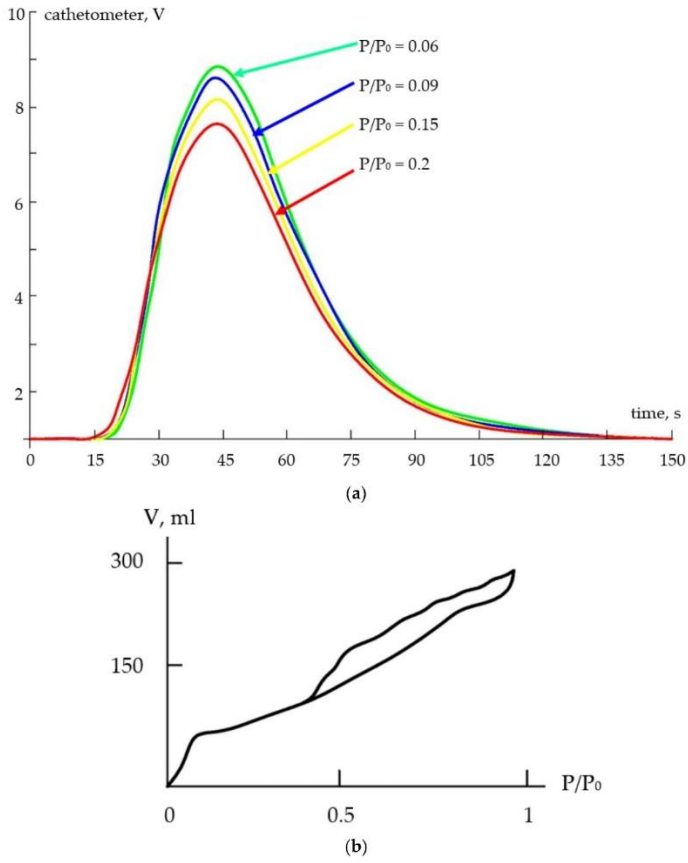


Рис. 13. (а) Сигналы, полученные с измерителя теплопроводности, сформированные в ходе адсорбционного анализа;
(б) типичная изотерма адсорбции

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

2.3. Изучение морфологии ксерогелевых пленок

Морфология пористых нанокомпозитов двух- и трехкомпонентных систем (диоксид олова – диоксид кремния и диоксид олова – оксид индия – диоксид кремния), синтезированных на основе ксерогеля (диоксид олова – диоксид кремния и диоксид олова – оксид индия – диоксид кремния), синтезированных из растворов, была изучена с помощью АСМ. Типичные атомно-силовые микроскопические изображения пористых нанокомпозитов приведены на рис. 14. Показано, что при введении оксида индия в двухкомпонентную структуру размеры пор значительно уменьшаются с 60-170 нм до 10 нм.

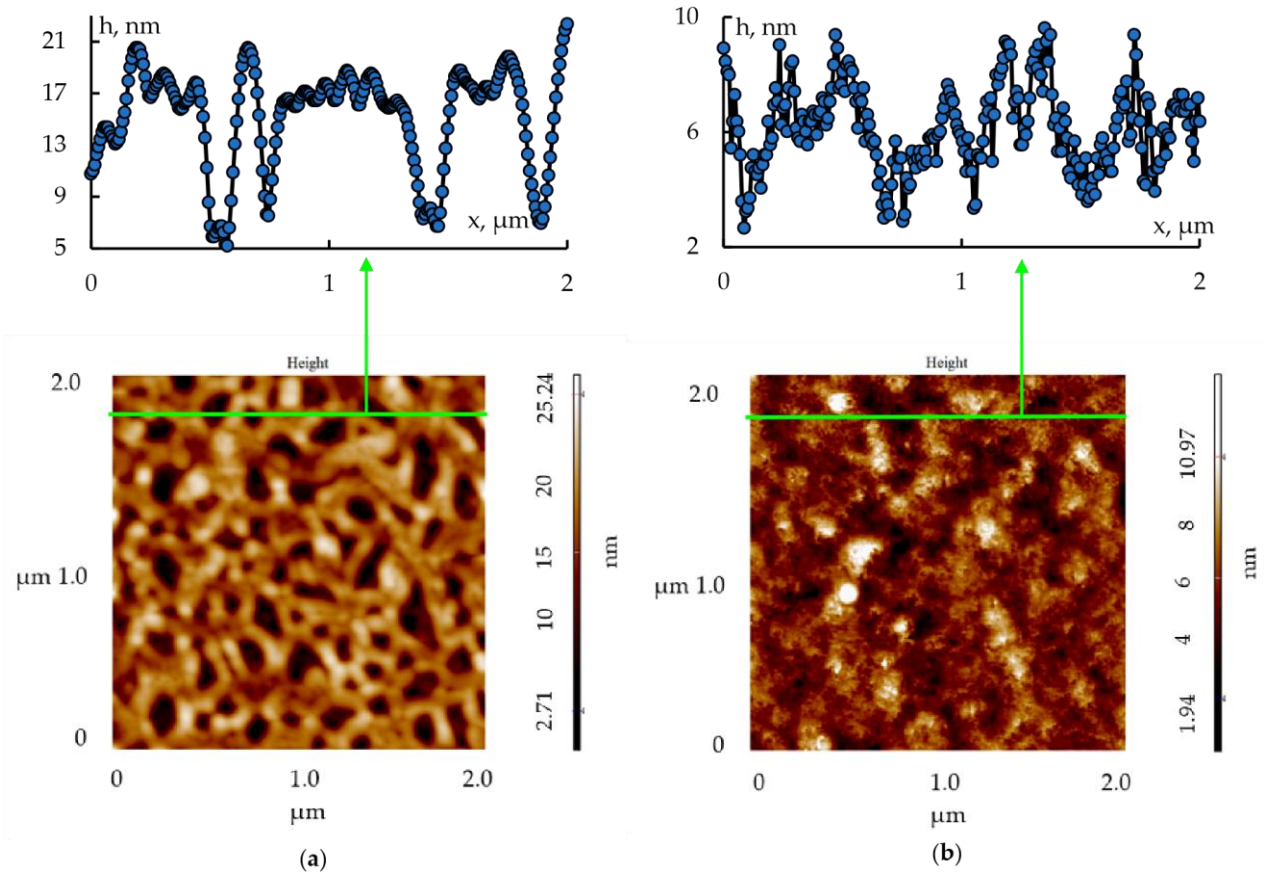


Рис. 14. Типичные изображения атомно-силовой микроскопии (размер изображения 2 мкм × 2 мкм) пористых нанокомпозитов и их профилей (вдоль зеленых линий):
(а) двухкомпонентная система SiO_2-SnO_2; (б) трехкомпонентная система SiO_2-SnO_2-In_2O_3

2.4. Исследование электрофизических свойств пленочных нанокомпозитов

При исследовании электрофизических свойств было обнаружено, что сопротивление структур уменьшается с ростом температуры по экспоненциальному закону

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right). \quad (2)$$

где R – сопротивление образца, R_0 – типичное значение для данного образца, $k = 8{,}615 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана, T – температура, E_A – энергия активации, что подтвердило полупроводниковую характеристику проводимости металлооксидных структур. С использованием температурных зависимостей (в диапазоне 300-400 °C, рис. 15) были рассчитаны энергии активации проводимости полупроводниковых нанокомпозитных материалов, E_A (которые оказались равными (0,24-0,46 эВ), а также температурные коэффициенты сопротивления, равные относительному изменению сопротивления при изменении температуры на 1 К, и составившие:

$$\alpha_R = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T} = -(6 \div 11) \cdot 10^{-3} \mathrm{K}^{-1} \quad (3)$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

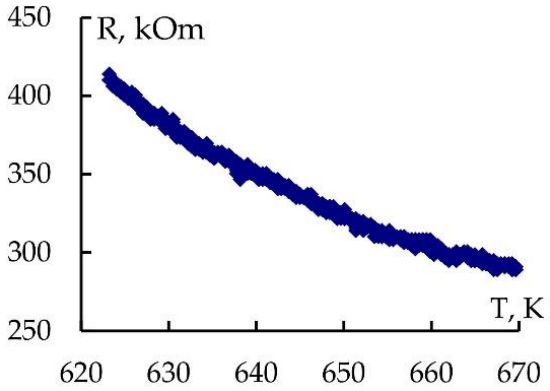


Рис. 15. Типичный снимок температурной зависимости сеткообразного образца, полученного золь-гель методом

Следует отметить, что экспериментально найденная энергия активации могла быть так называемой «кажущейся» энергией активации, отличающейся от термической активации носителей заряда величиной теплового эффекта, сопровождающего процесс адсорбции кислорода на поверхности полупроводниковых нанокомпозитов и связанного с наличием потенциального барьера для протекания тока, существующего на границах зерен.

На рис. 16 показано характерное изменение сопротивления образца под действием импульса газа-реагента и дальнейшее изменение сопротивления в процессе восстановления. Проведенные исследования по определению чувствительности к парам ацетона и этанола показали, что время восстановления после импульса составляет 2-40 мин в зависимости от температуры детектирования и структуры образца. Установлено, что временное снижение сопротивления полупроводниковых нанокомпозитов после импульса газа-реагента можно осуществить путем подачи теплового (600 °C) импульса в течение 30 с; в этом случае чувствительность к газам-реагентам при тех же условиях детектирования может увеличиться в 1,5-4 раза за счет десорбции OH с поверхности и повышения R_{AIR}.

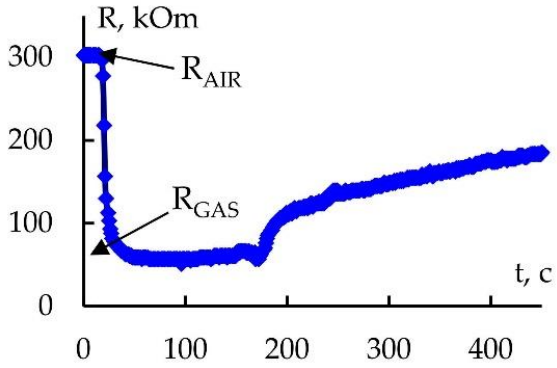


Рис. 16. Типичная временная зависимость сопротивления сеткообразного нанокомпозита во время и сразу после введения газа-реагента

2.5. Анализ адсорбционных процессов на поверхностях нанокомпозитов

При исследовании закономерностей сопротивления нанокомпозитов на основе диоксидов олова и кремния в постоянном электрическом поле в воздушной среде в присутствии восстановительных паров этанола и ацетона было обнаружено, что с повышением температуры время реакции для одних образцов уменьшается, а для других остается неизменным. Для интерпретации результатов было разработано программное обеспечение, совместимое со средой LabVIEW, использующее упрощенные традиционные модели мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности, полученные без учета взаимодействия между адсорбентами (модель Ленгмюра), а также полимолекулярной адсорбции, основанной на мономолекулярной адсорбции и учитывающей «вертикальное» межмолекулярное взаимодействие адсорбентов (модель БЭТ).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

В рамках модели Ленгмюра использовались следующие допущения: адсорбция происходит на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых может удерживать только одну молекулу газа; поверхность энергетически однородна, т.е., на ней располагались только адсорбционные центры с одинаковой энергией адсорбционной тепловой связи между отдельными молекулами адсорбируемого газа; адсорбированные молекулы не взаимодействовали, и прочность связи между молекулой и центром не зависела от заполнения соседних центров; число адсорбционных центров на поверхности постоянно и не зависит от внешних условий; каждый адсорбционный центр мог связываться с данной молекулой только одним определенным способом; энергия связи была постоянной в течение всего времени существования молекулы в адсорбционном центре.

В рамках модели БЭТ предполагалось, что каждая частица первого монослоя является адсорбционным центром для второго слоя и т.д.; во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна теплоте конденсации; во всех слоях, кроме первого, условия конденсации и испарения одинаковы; при давлении, равном давлению насыщенных паров, адсорбированные молекулы конденсируются на поверхности в виде жидкости, т.е. число слоев становится бесконечным.

Таким образом, в рамках модели Ленгмюра в среде LabVIEW расчеты сводились к аналитическому решению линейного дифференциального уравнения первого порядка:

$$\frac{\partial\theta(t)}{\partial t} + (K_{ADS} + K_{DES}) \cdot \theta(t) = K_{ADS} \tag{4}$$

решение которого выглядит следующим образом:

$$\theta(t) = \exp(-\{K_{ADS} + K_{DES}\} \cdot t) \cdot K_{ADS} \cdot \left[\frac{1}{K_{ADS} + K_{DES}} \cdot \exp(\{K_{ADS} + K_{DES}\} \cdot t) + C\right] \tag{5}$$

где $C = -\frac{1}{K_{ADS}+K_{DES}}$, $K_{ADS} = \frac{p}{N_C\sqrt{2\pi \cdot M \cdot K_B \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ADS}}{K_B T}\right)$ коэффициент адсорбции, $K_{DES} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{DES}}{K_B T}\right)$ – коэффициент десорбции, E_{ADS} и E_{DES} – энергии активации адсорбции и десорбции, T – температура, K_B – постоянная Больцмана, ν – частота попыток преодоления десорбционного барьера, M – масса адсорбированной молекулы, N_C – суммарная концентрация занятых и пустых пространств (концентрация адсорбционных центров на поверхности), p - давление пара, $\Theta(t)$ – степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами и t – время заполнения адсорбированными молекулами.

Поэтому в рамках модели БЭТ в среде LabVIEW расчеты сводились к решению дифференциального уравнения первого порядка по методу Эйлера, в котором правая половина представляла собой кубическое уравнение, связанное со степенью заполнения поверхности единичными комплексами в конкретный момент времени:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\theta^1(t)}{\partial t} &= -K_{ADS} \cdot \left(\frac{p}{p_S}\right)^2 \cdot \{\theta^1(t)\}^3 + \\ &+ \left[K_{ADS} \cdot \left(\frac{p}{p_S}\right)^2 - 2 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_S}\right) \cdot \frac{p}{p_S} \cdot K_{ADS} - \frac{K_{DES}}{1-\frac{p}{p_S}} \cdot \frac{p}{p_S}\right] \{\theta^1(t)\}^2 + \\ &+ \left[K_{ADS} \cdot 2 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_S}\right) \cdot \frac{p}{p_S} - \left(1 - \frac{p}{p_S}\right)^2 \cdot K_{DES} - K_{DES}\right] \cdot \theta^1(t) + \\ &+ K_{ADS} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_S}\right)^2\end{aligned} \tag{6}$$

где p_S – давление насыщенного газа, а $\Theta^1(t)$ – степень заполнения поверхности единичными комплексами. В рамках использованных моделей на максимально возможную степень заполнения адсорбционных центров и скорость заполнения влияли такие параметры, как давление, температура, масса адсорбированных молекул и энергии активации адсорбции и десорбции (рис. 17).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

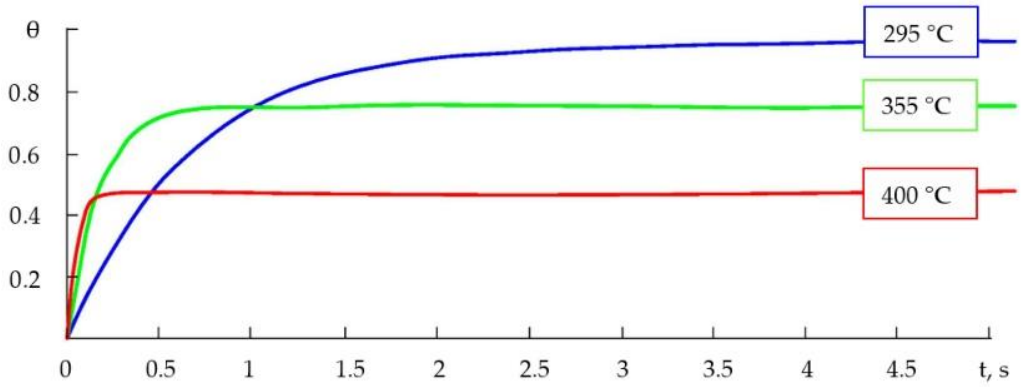


Рис. 17. Типичные зависимости степени заполнения от времени (при различных температурах в рамках модели Ленгмюра)

По результатам расчетов в среде LabVIEW было установлено, что повышение температуры в одном диапазоне приводит к уменьшению времени, необходимого для завершения адсорбционных процессов (установления равновесия), а в другом диапазоне температур (относительно более высоком) – к уменьшению степени заполнения поверхности адсорбированными частицами и времени заполнения. При прочих равных параметрах системы как в системе Ленгмюра, так и в системе БЭТ (рис. 17 и 18) были получены сходные зависимости между степенью заполнения и временем, отличающиеся в основном временем заполнения; затем, поскольку расчеты в рамках мономолекулярной модели оказались более тривиальными, дальнейший анализ особенностей зависимостей степени заполнения молекул газа был проведен в рамках модели Ленгмюра.

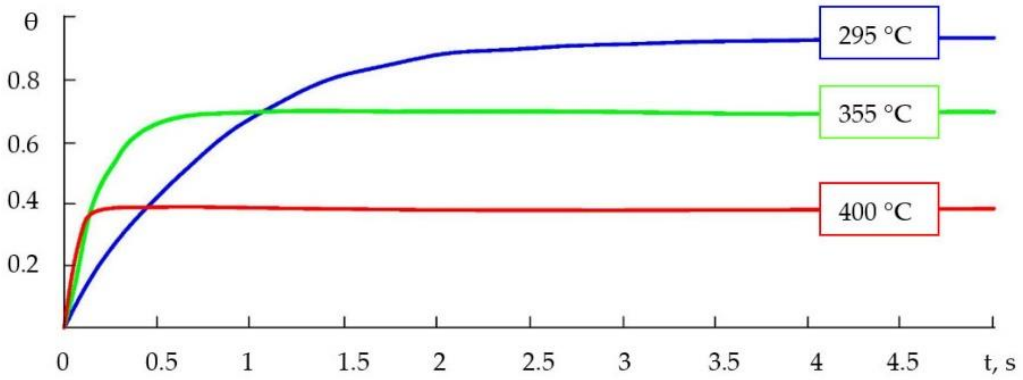


Рис. 18. Типичные зависимости степени заполнения от времени (при различных температурах в рамках модели БЭТ)

Сопоставление экспериментальных данных по чувствительности газа с результатами компьютерного моделирования показало существование оптимального для процесса детектирования диапазона температур, за пределами которого степень заполнения поверхности в конкретной системе адсорбер-адсорбент снижается и который находится в пределах 300-400 °C (573-673K) (рис. 19а), за пределами которого степень заполнения поверхности в конкретной системе адсорбер-адсорбент снижается, и который, как оказалось, находится в интервале 300-400 °C (573-673K) (рис. 19а). При температурах, близких к комнатной, процесс адсорбции протекает достаточно медленно; например, при комнатной температуре (293 K) адсорбция паров этанола может занимать до 3 ч, и в этом случае степень заполнения будет равна $\theta = 0{,}2$ (в рамках моделей Ленгмюра и БЭТ). Было показано, что степень заполнения зависит от массы молекулы – чем тяжелее молекула, тем ниже степень (рис. 19б).

Также было установлено, что для образцов, характеризующихся уменьшением чувствительности к восстановительным газам и времени реакции, типичное соотношение «эффективных» активационных температур адсорбции и десорбции составляет 2,5 к 1, а для пористых нанокомпозитов, характеризующихся одинаковой чувствительностью к восстановительным газам и незначительным изменением времени реакции при повышении температуры, это соотношение превышает 3,5 к 1.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

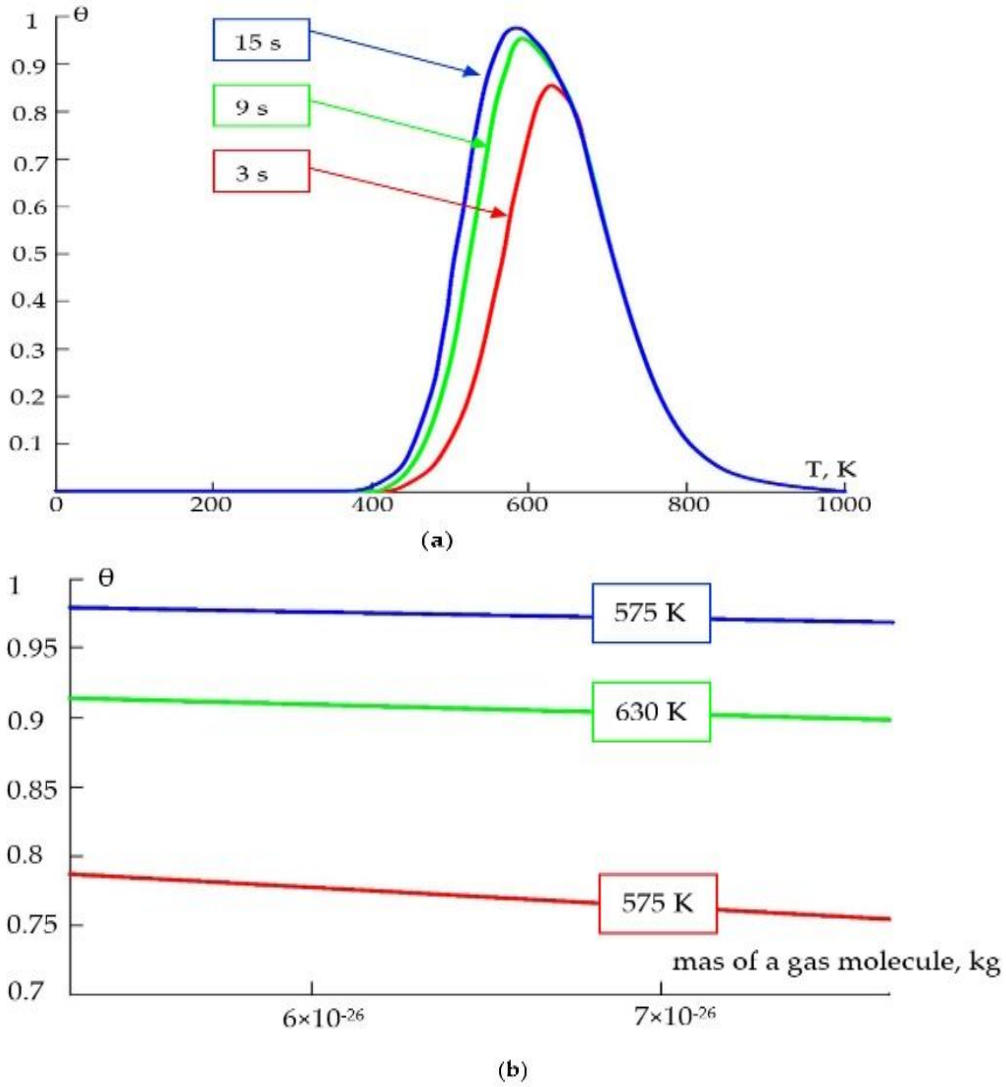


Рис. 19. Зависимость степени заполнения от температуры при различном времени заполнения (a); масса молекулы газа при различных температурах (b)

Для повышения чувствительности S = (RAIR – RGAS)/RGAS адсорбционных полупроводниковых сенсорных слоев считалось возможным создать относительно высокое сопротивление на воздухе RAIR и относительно низкое сопротивление структур в присутствии газа-реагента RGAS. Это было достигнуто путем преднамеренного введения оксида индия в систему на основе диоксидов олова и кремния (введение неорганической соли индия на стадии приготовления полимерных золь-растворов). Измерения газочувствительности нанокомпозитов на основе диоксидов олова и кремния и оксида индия проводились с использованием восстановительных паров этанола и ацетона. Анализ результатов этих измерений с использованием ППД, рентгенофазового анализа и данных ТГА позволил установить оптимальную температуру отжига нанокомпозитов (700 °C), ниже которой чувствительность к восстановительным газам снижается. Следует отметить, что при отжиге нанокомпозитов при температуре ниже оптимальной наблюдалось аномальное увеличение сопротивления в присутствии газов-реагентов, что можно объяснить наличием в наноструктурах соли хлорида индия, который мог бы существенно снизить сопротивление в образцах. Наличие этой фазы, особенно при высоких температурах детектирования газа, могло вызвать аномальную кривую на графике газочувствительности.

По результатам измерений газовой чувствительности было установлено, что преднамеренное введение полупроводниковой добавки оксида индия в двухкомпонентную систему SiO_2-SnO_2, увеличило чувствительность наноструктурированных слоев к газам-реагентам в 10 раз

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

(S = 2-30 (для нанокомпозитов двухкомпонентной системы SiO_2-SnO_2) до S = 100-250 (для нанокомпозитов трехкомпонентной системы SiO_2-SnO_2-In_2O_3)), что было обусловлено относительно высоким сопротивлением образцов на воздухе R_{AIR}.

3. Выводы

Анализ результатов измерений газочувствительности по данным ДПД и рентгенофазового анализа позволил найти оптимальную температуру отжига нанокомпозитов трехкомпонентной системы SiO_2-SnO_2-In_2O_3 (700 °C). На основании комплексных исследований AFM, метода БЭТ и предыдущих работ [47,48] была предложена иерархическая модель формирования двухкомпонентных и трехкомпонентных пористых нанокомпозитов, представленная на рис. 20 и 21 (на вставке розовым и голубым цветом обозначены полупроводниковые и диэлектрические зерна нанокомпозитов) соответственно. По данным АСМ было установлено, что двухкомпонентные пористые нанокомпозиты SiO_2-SnO_2 являются макро-мезо-микропористыми (размеры макропор 170-180 нм, мезопор 40-50 нм), а трехкомпонентные пористые нанокомпозиты SiO_2-SnO_2-In_2O_3 – мезо-микропористыми (размеры мезопор 11-15 нм). По результатам измерений газовой чувствительности установлено, что преднамеренное введение полупроводниковой добавки оксида индия в двухкомпонентную систему SiO_2-SnO_2 повышает чувствительность наноструктурированных слоев к восстановительным газам-реагентам в 10 раз.

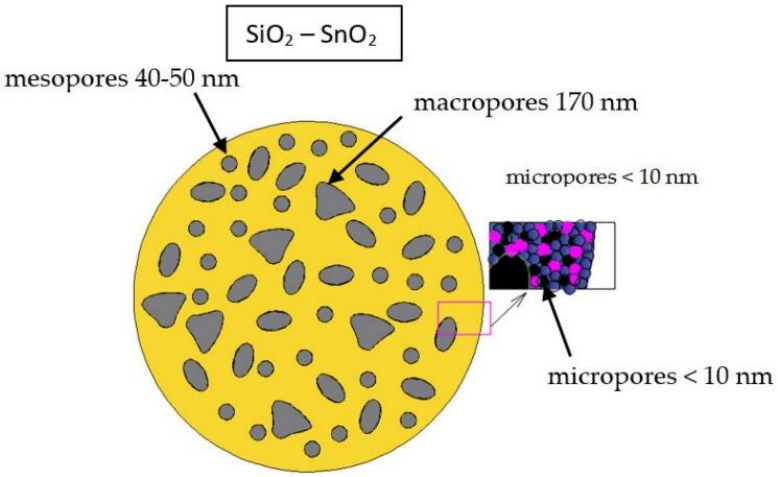


Рис. 20. Иерархическая модель формирования двухкомпонентных пористых нанокомпозитов

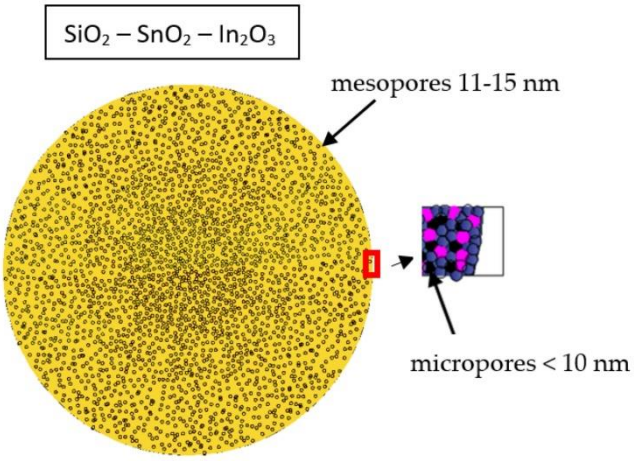


Рис. 21. Иерархическая модель формирования трехкомпонентных пористых нанокомпозитов

На основании температурных зависимостей (в диапазоне температур 300-400 °C) были найдены энергии активации проводимости образцов, равные 0,24 ÷ 046 эВ, и коэффициенты термического сопротивления, равны $\alpha_R = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T} = -(6 \div 11) \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Комплексный анализ экспериментальных данных по газочувствительности и результатов расчетов в рамках моделей Ленгмюра и БЭТ в интегрированной системе LabVIEW позволил установить оптимальный диапазон температур для процесса детектирования, вне которого степень заполнения поверхности для конкретной системы адсорбер-адсорбент снижается, который, как было показано, находится в пределах 300-400 °C.

Показано, что для образцов, характеризующихся уменьшением чувствительности к восстановительным газам и времени реакции при повышении температуры в интервале 250-400 °C, отношение энергии активации адсорбции и десорбции составляет 2,5 к 1, а для пористых нанокомпозитов, характеризующихся такой же чувствительностью к восстановительным газам и незначительным изменением времени реакции в тех же условиях, это отношение составляет 3,5 к 1.

Экспериментально установлено, что реакции гидролиза и поликонденсации $Si(OC_2H5)_4$ в присутствии не одной, а двух солей неорганических металлов ($SnCl_2$ – $2H_2O$ и $In_2(SO4)_3$) на стадии приготовления раствора значительно повышают чувствительность пористых наноматериалов к парам восстановительных газов при условии отжига пленочных ксерогелей при оптимальной температуре 700 °C. Таким образом, добавление оксида индия в двухкомпонентную систему SiO_2-SnO_2 увеличивало чувствительность наноструктурированных слоев к восстановительным газам-реагентам при температуре детектирования в диапазоне от 300 до 400 °C в 10 раз (S = 2-30 (для нанокомпозитов двухкомпонентной макро-мезо-микропористой системы, SiO_2-SnO_2) до S = 100-250 (для нанокомпозитов трехкомпонентной мезо-микропористой системы SiO_2-SnO_2-In_2O_3)), что обусловлено относительно высокой стойкостью образцов в воздухе R_{AIR} последнего.

4. Материалы и методы

В качестве прекурсоров использовались тетраэтил ортосиликат $Si(OC_2H5)_4$, хлорид олова (II) и сульфат индия (III). Исходными компонентами для создания растворов служили легко гидролизуемые химические соединения, которые при взаимодействии с водой образовывали полимолекулы или полисольватные группы. Реакции гидролиза и поликонденсации тетраэтил-ортосиликата проводились в присутствии источников оксидов металлов (неорганических солей – хлорида олова (II) и сульфата индия (III)). H_2SO_4 и HCl добавляли на стадии растворения $SnCl_2$ – $2H_2O$ и $In_2(SO_4)_3$.

В данной работе исследовались материалы на основе SiO_2, SnO_2 и In_2O_3, полученные методом золь-гель синтеза. В качестве источника SiO_2 использовался $Si(OC_2H5)_4$ (тетраэтоксисилан, ТУ2637-187-44493179-2014, Москва, Россия), источника SnO_2 – $SnCl_2$-$2H_2O$ (ГОСТ 36-78, Санкт-Петербург, Россия), источника In_2O_3 – $In_2(SO4)_3$ (ТУ 6-09-3756-80, Москва, Россия).

Неорганические соли олова и индия растворяли в бутиловом спирте до полного растворения (в результате получались прозрачные растворы). Затем добавляли тетраэтил ортосиликат. Были созданы два типа (ксерогелевые пленки и ксерогелевые порошки) пористых нанокомпозитов из растворов.

Для превращения растворов в гели (для создания ксерогелевых порошков) использовался водный раствор аммиака. Полученный влажный гель высушивали при температуре 100 °C в течение 50 ч, а затем выдерживали при постоянных температурах 300 °C и 700 °C. Для исследования образцов порошков ксерогеля использовали рентгеновскую дифракцию (XRD, DRON 3.0, «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия) и термогравиметрический анализ (ТГА, лабораторная установка, Санкт-Петербург, Россия), для определения площадей поверхности образцов порошков ксерогеля применяли метод БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Характеристики порошков ксерогеля изучались на газоадсорбентном анализаторе серии Sorbi (ЗАО «Мета», Новосибирск) путем сравнения объемов адсорбированного газа (азота) с образцами (удельная поверхность 106 м2/г), предоставленными ЗАО «Мета». Установка, совместимая с термодесорбционным методом (ТДМ), состояла из газоподготовительной части (обычно это емкости, заполненные газами-адсорбентами N2- или Ar- и газом-носителем He), адсорбера, U-образной трубки и газового счетчика. Подготовка адсорбента проводилась в адсорбере, который помещался в печь с температурой 200-350 °C, через которую пропускался газ He или смесь Ar/He. После этого адсорбер охлаждался до комнатной температуры при продолжающемся прохождении газа (при такой температуре Ar и He обычно не адсорбируются); затем адсорбер помещался в криогенный ящик, заполненный жидким азотом –

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

при этой температуре Ar адсорбировался, а газ-носитель (He) практически не адсорбировался). После равновесного насыщения при фиксированной концентрации Ar адсорбер нагревался до комнатной температуры, адсорбированный при 77 K Ar высвобождался, и его количество измерялось с помощью детектора теплопроводности-катарометра.

Ксерогелевые пленки пористых нанокомпозитов двух- и трехкомпонентных систем (диоксид олова – диоксид кремния и диоксид олова – оксид индия – диоксид кремния) сформированы золь-гель методом в результате спинодального разложения при нанесении полимерного золя на поверхность основы и термической обработки структур, при котором из неорганических солей образуются оксиды металлов, активно выделяются летучие компоненты (что приводит к значительному уменьшению массы), гели превращаются в ксерогели (тонкие пленки), а пористые наноматериалы формируются в условиях спинодального разложения.

Ксерогелевые пленки создавались из растворов. Растворы наносили на все подложки с помощью центрифуги (3000 оборотов в минуту) в течение 3-5 с. Составы (концентрации) нанокомпозитов были выбраны следующие: $10SiO_2$-$90SnO_2$, $10SiO_2$-$85SnO_2$-$5In_2O_3$, $10SiO_2$-$80SnO_2$-$10In_2O_3$ и $10SiO_2$-$75SnO_2$-$15In_2O_3$ (масс. %).

Приготовленные растворы полимеров наносились на поверхность подложек, предварительно обработанных в ацетоне, изопропиловом спирте и деионизированной воде, а затем диспергировались с помощью центрифуги. В процессе центрифугирования на поверхности подложки происходил более полный гидролиз алкоксидов в тонком зольном слое с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. Свежеполученные гели представляют собой желеобразные продукты, неорганическая сетчатая структура которых удерживает воду, органические растворители и непрореагировавшие вещества. При термообработке гелей происходят следующие процессы: образование оксидов металлов из неорганических солей; интенсивное выделение летучих компонентов, сопровождающееся значительной потерей массы; уплотнение пленок; улучшение адгезии пленок к поверхности подложки; повышение механической и химической прочности пленок; переход гелей в ксерогели.

Исследование морфологии пленочных наноструктур, синтезированных из растворов, проводилось методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолаборатории «Нтегра-Терма» (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Для исследования поверхности изготовленных образцов использовались зондовые датчики типа NSG 01 (резонансная частота 150 кГц).

Измерение газочувствительности пленочных нанокомпозитных материалов, полученных золь-гель методом, проводилось путем измерения температуры детектирования и сопротивления сенсорных наноструктур в атмосфере воздуха и в присутствии газа-реагента. Для измерения сопротивления использовался двухзондовый метод. Концентрация газа-реагента была постоянной. Измерение чувствительности к газу проводили поэтапно, сначала нагревая сенсорный нанокомпозит в фиксированном потоке атмосферного воздуха до необходимой температуры (300-400 °C), измеряя сопротивление активного слоя при этой температуре, а затем подавая импульс исследуемого вещества (концентрация 1000 ppm) до стабилизации сопротивления активного слоя в парах этого вещества. Время стабилизации измерялось с момента отключения источника газа-реагента до момента, когда сопротивление слоя возвращалось к исходному значению ±10 %. Для измерения газовой чувствительности использовались восстановительные пары ацетона и этанола; чувствительность измерялась по следующей формуле: $S = (R_{AIR} - R_{GAS})/R_{GAS}$, где R_{AIR} – сопротивление образца на воздухе, а R_{GAS} – его сопротивление в присутствии газа-реагента.

Для понимания некоторых физико-химических процессов, происходящих при адсорбции молекул газа на поверхности полученных наноструктур, были использованы две модели – модель Ленгмюра и теория Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ), расчеты по которым проводились в среде LabVIEW.

Проведено сравнение результатов фазового анализа взаимодействия компонентов при формировании наноструктур с использованием рентгеновской дифракции, метода построения диаграмм парциальных давлений в широком диапазоне температур и давлений в системе компьютерной математики Mathcad и рассмотрения результатов измерения чувствительности нанокомпозита.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

***Вклад авторов**: И.К., технология, методология, измерения, написание-рецензирование и редактирование; В.М., разработка концепций модели, обзор публикаций по теме статьи; П.К., моделирование, создание программных продуктов, построение модели, иллюстрации к статье, редактирование. Все авторы ознакомились и согласились с опубликованным вариантом рукописи.*

***Финансирование**: Данное исследование не получало внешнего финансирования.*

***Заявление Совета по институциональному надзору**: Не применимо.*

***Заявление об информированном согласии**: Не применимо.*

***Заявление о доступности данных**: Не применимо. Конфликты интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Cao, M. Development of Functional Nanomaterials for Applications in Chemical Engineering. *Nanomaterials* 2023, 13, 609. http://doi.org/10.3390/nano13030609 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36770571
2. Shao, C.; Zhao, H.; Wang, P. Recent development in functional nanomaterials for sustainable and smart agricultural chemical technologies. *Nano Converg*. 2022, 9, 11. http://doi.org/10.1186/s40580-022-00302-0 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35235069
3. Wang, Z.; Zhu, L.; Wang, J.; Zhuang, R.; Mu, P.; Wang, J.; Yan, W. Advances in functional guest materials for resistive gas sensors. *RSC Adv*. 2022, 12, 24614–24632. http://doi.org/10.1039/D2RA04063H http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36128383
4. Smerdov, R.; Mustafaev, A.; Spivak, Y.; Moshnikov, V. Functionalized Nanostructured Materials for Novel Plasma Energy Systems. In *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019; pp. 434–441.
5. Tomaev, V.V.; Stoyanova, T.V. Features of the Growth of Thread-Like xInSe(1 – x)In2O3 Crystals of Two-Layer PbSe and In Films. *Glass Phys. Chem*. 2018, 44, 333–338. http://doi.org/10.1134/S1087659618040168
6. Ghiyasiyan-Arani, M.; Salavati-Niasari, M. Synergic and coupling effect between SnO2 nanoparticles and hierarchical AlV_3O_9 microspheres toward emerging electrode materials for lithium-ion battery devices. *Inorg. Chem. Front*. 2021, 8, 2735–2748. http://doi.org/10.1039/D1QI00156F
7. Ghiyasiyan-Arani, M.; Salavati-Niasari, M.; Zonouz, A.F. Effect of Operational Synthesis Parameters on the Morphology and the Electrochemical Properties of 3D Hierarchical AlV3O9 Architectures for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc*. 2020, 167, 2. http://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6c5a
8. Smerdov, R.; Spivak, Y.; Bizyaev, I.; Somov, P.; Gerasimov, V.; Mustafaev, A.; Moshnikov, V. Advances in Novel Low-Macroscopic Field Emission Electrode Design Based on Fullerene-Doped Porous Silicon. *Electronics* 2020, 10, 42. http://doi.org/10.3390/electronics10010042
9. Salikhov, K.M.; Stoyanov, N.D.; Stoyanova, T.V. Using Optical Activation to Create Hydrogen and Hydrogen-Containing Gas Sensors. *Key Eng. Mater*. 2020, 854, 87–93. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.854.87
10. Tomaev, V.V.; Levine, K.L.; Stoyanova, T.V.; Syrkov, A.G. Synthesis and Study of a Polypyrrole–Aluminum Oxide Nanocomposite Film on an Aluminum Surface. *Glass Phys. Chem*. 2019, 45, 291–297. http://doi.org/10.1134/S1087659619040126
11. Prokopchuk, N.R.; Syrkov, A.G.; Klyuev, A.Y.; Laptik, I.O. Modification of the model compound with nanodiamond particles for precise investment casting of metal articles. *Tsvetnye Met*. 2022, 6, 59–63. http://doi.org/10.17580/tsm.2022.06.07
12. Syrkov, A.G. On the priority of Saint-Petersburg Mining University in the field of nanotechnology science and nanomaterials. *J. Min. Inst*. 2016, 221, 730–736. http://doi.org/10.18454/pmi.2016.5.730
13. Pleskunov, I.V.; Syrkov, A.G. Development of research of low-dimension metal-containing systems from P.P.Weymarn to our days. *J. Min. Inst*. 2018, 231, 287–291. http://doi.org/10.25515/PMI.2018.3.287
14. Budelovskij, D.I.; Yu, P.S.; Lipin, V.A. Peculiarities of Formation and Growth of Nanodispersed Intermetallic Strengthening Inclusions in Rapidly Solidified Alloys of Al-Mg-Zr-X-system. *J. Min. Inst.* 2018, 230, 139–145. http://doi.org/10.25515/PMI.2017.2.139
15. Popova, A.N.; Sukhomlinov, V.S.; Mustafaev, A.S. A new intensity adjustment technique of emission spectral analysis when measured at the upper limit of the dynamic range of charge-coupled devices. *Appl. Sci*. 2022, 12, 6575. http://doi.org/10.3390/app12136575
16. Tomaev, V.V.; Polishchuk, V.A.; Vartanyan, T.A.; Vasil'ev, E.A. Surface Plasmon Resonance in Zinc Nanoparticles. *Glass Phys. Chem*. 2019, 45, 238–241. http://doi.org/10.1134/S1087659619030155
17. Prokopchuk, N.R.; Globa, A.I.; Laptik, I.O.; Syrkov, A.G. The properties of metal coatings enhanced with diamond nanoparticles. *Tsvetnye Met*. 2021, 6, 50–54. http://doi.org/10.17580/tsm.2021.06.07
18. Huang, A.; He, Y.; Zhou, Y.; Zhou, Y.; Yang, Y.; Zhang, J.; Luo, L.; Mao, Q.; Hou, D.; Yang, J. A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis. *J. Mater. Sci*. 2019, 54, 949–973. http://doi.org/10.1007/s10853-018-2961-5
19. Brinker, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 100, 31–50. http://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1
20. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. Sol-Gel Science. In *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1990.
21. Varshney, B.; Siddiqui, M.J.; Anwer, A.H.; Khan, M.Z.; Ahmed, F.; Aljaafari, A.; Hammud, H.H.; Azam, A. Scientific Reports. Synthesis of mesoporous SnO_2/NiO nanocomposite using modified sol–gel method and its electrochemical performance as electrode material for supercapacitors. *Sci. Rep*. 2020, 10, 11032. http://doi.org/10.1038/s41598-020-67990-8
22. Patel, M.; Mishra, S.; Verma, R.; Shikha, D. Synthesis of ZnO and CuO nanoparticles via Sol gel method and its characterization by using various technique. *Discov. Mater*. 2022, 2, 1. http://doi.org/10.1007/s43939-022-00022-6
23. Mansour, N.B.; Khouqeer, G.; All, N.A.; Ghoul, J.E. Synthesis of hybrid nanocomposites by sol-gel method and their characterizations. *J. Ovonic Res*. 2022, 18, 57–65. http://doi.org/10.15251/JOR.2022.181.57
24. Lu, X.; Hasegawa, G.; Kanamori, K.; Nakanishi, K. Hierarchically porous monoliths prepared via sol–gel process accompanied by spinodal decomposition. *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2020, 95, 530–550. http://doi.org/10.1007/s10971-020-05370-4

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

25. Lu, X.; Kanamori, K.; Nakanishi, K. Synthesis of hierarchically porous MgO monoliths with continuous structure via sol–gel process accompanied by phase separation. *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2019, 89, 29–36. http://doi.org/10.1007/s10971-018-4682-2

26. Gheonea, R.; Crasmareanu, E.C.; Plesu, N.; Sauca, S.; Simulescu, V.; Ilia, G. New Hybrid Materials Synthesized with Different Dyes by Sol-Gel Method. *Adv. Mater. Sci. Eng*. 2017, 2017, 4537039. http://doi.org/10.1155/2017/4537039

27. Bokov, D.; Jalil, A.T.; Chupradit, S.; Suksatan, W.; Ansari, M.J.; Shewael, I.H.; Valiev, G.H.; Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv. Mater. Sci. Eng*. 2021, 2021, 5102014. http://doi.org/10.1155/2021/5102014

28. Ryu, H.-W.; Park, B.-S.; Akbar, S.A.; Lee, W.-S.; Hong, K.-J.; Seo, Y.-J.; Shin, D.-C.; Park, J.-S.; Choi, G.-P. ZnO sol–gel derived porous film for CO gas sensing. *Sens. Actuators B Chem*. 2003, 96, 717–722. http://doi.org/10.1016/j.snb.2003.07.010

29. Inaba, M.; Kono, M.; Oda, T.; Phansiri, N.; Nakano, M.; Suehiro, J. Response properties of nitrogen dioxide gas sensors with tin oxide decorated carbon nanotube channel fabricated by two-step dielectrophoretic assembly. *AIP Adv*. 2020, 10, 055223. http://doi.org/10.1063/5.0008188

30. Chai, H.; Zheng, Z.; Liu, K.; Xu, J.; Wu, K.; Luo, Y.; Liao, H.; Debliquy, M.; Zhang, C. Stability of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A Review. *IEEE Sens. J*. 2022, 22, 5470. http://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264

31. Mirzaei, A.; Ansari, H.R.; Shahbaz, M.; Kim, J.-Y.; Kim, H.W.; Kim, S.S. Metal Oxide Semiconductor Nanostructure Gas Sensors with Different Morphologies. *Chemosensors* 2022, 10, 289. http://doi.org/10.3390/chemosensors10070289

32. Rzaij, J.M.; Nawaf, S.O.; Ibrahim, A.K. A review on tin dioxide gas sensor: The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures. *World J. Adv. Res. Rev*. 2022, 14, 51–62. http://doi.org/10.30574/wjarr.2022.14.1.0288

33. Masuda, Y. Recent advances in SnO_2 nanostructure based gas sensors. *Sens. Actuators B Chem*. 2022, 364, 131876. http://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131876

34. Acharyya, S.; Nag, S.; Guha, P.K. Ultra-selective tin oxide-based chemiresistive gas sensor employing signal transform and machine learning techniques. *Anal. Chim. Acta*. 2022, 1217, 339996. http://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339996

35. Ou, L.-X.; Liu, M.-Y.; Zhu, L.-Y.; Zhang, D.W.; Lu, H.-L. Recent Progress on Flexible Room-Temperature Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductor. *Nano-Micro Letters*. 2022, 14, 206. http://doi.org/10.1007/s40820-022-00956-9

36. Kong, Y.; Li, Y.; Cui, X.; Su, L.; Ma, D.; Lai, T.; Yao, L.; Xiao, X.;Wang, Y. SnO2 nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review. *Nano Mater. Sci*. 2022, 4, 339–350. http://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.006

37. Sharma, A.; Ahmed, A.; Singh, A.; Oruganti, S.K.; Khosla, A.; Arya, S. Review—Recent Advances in Tin Oxide Nanomaterials as Electrochemical/Chemiresistive Sensors. *J. Electrochem. Soc*. 2021, 168, 027505. http://doi.org/10.1149/1945-7111/abdee8

38. Hasan, B.A. SnO_2 doped In2O3 thin films as reducing gas sensors. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*. 2020, 928, 072011. http://doi.org/10.1088/1757-899X/928/7/072011

39. Shen, H.; Lib, L.; Xu, D. Preparation of one-dimensional SnO_2–In_2O_3 nanoheterostructures and their gas-sensing property. *RSC Adv*. 2017, 7, 33098. http://doi.org/10.1039/C6RA28520A

40. Pandit, N.A.; Ahmad, T. Tin Oxide Based Hybrid Nanostructures for Efficient Gas Sensing. *Molecules* 2022, 27, 7038. http://doi.org/10.3390/molecules27207038

41. Tyagi, S.; Chaudhary, M.; Ambedkar, A.K.; Sharma, K.; Gautam, Y.K.; Singh, B.P. Metal oxide nanomaterial-based sensors for monitoring environmental NO_2 and its impact on the plant ecosystem: A review. *Sens. Diagn*. 2022, 1, 106–129. http://doi.org/10.1039/D1SD00034A

42. Isaac, N.A.; Pikaar, I.; Biskos, G. Metal oxide semiconducting nanomaterials for air quality gas sensors: Operating principles, performance, and synthesis techniques. *Mikrochim Acta*. 2022, 189, 196. http://doi.org/10.1007/s00604-022-05254-0

43. Saruhan, B.; Fomekong, R.L.; Nahirniak, S. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics. *Front. Sens*. 2021, 2, 657931. http://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931

44. Lun, D.; Xu, K. Recent Progress in Gas Sensor Based on Nanomaterials. *Micromachines* 2022, 13, 919. http://doi.org/10.3390/mi13060919 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35744533

45. Yang, Y.; Maeng, B.; Jung, D.; Lee, J.; Kim, Y.; Kwon, J.; An, H.K.; Jung, D. Annealing Effects on SnO_2 Thin Film for H_2 Gas Sensing. *Nanomaterials* 2022, 12, 3227. http://doi.org/10.3390/nano12183227 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36145014

46. Krishna, K.G.; Parne, S.; Pothukanuri, N.; Kathirvelu, V.; Gandi, S.; Joshi, D. Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. *Sens. Actuators A Phys*. 2022, 341, 113578. http://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113578

47. Kononova, I.; Moshnikov, V.; Kononov, P.; Ignat'ev, S. Fractal-percolation structure architectonics in sol-gel synthesis. *Int. J. Mol. Sci*. 2021, 22, 10521. http://doi.org/10.3390/ijms221910521

48. Kononova, I.; Kononov, P.; Moshnikov, V. Step-by-Step Modeling and Experimental Study on the Sol–Gel Porous Structure of Percolation Nanoclusters. *Coatings* 2023, 13, 449. http://doi.org/10.3390/coatings13020449

49. Kulikov, I.S. Thermodynamics of oxides. *Mosc. Metall*. 1986, 344.

 Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0