

## SPIS TREŚCI

<b>Wstęp</b> .....	7
<b>Spis najważniejszych użytych w pracy terminów, skrótów i symboli</b> .....	10
<b>Część I</b>	14
<b>1. Czujniki pomiarowe</b> .....	14
1.1. Definicja czujnika.....	14
1.2. Podział czujników.....	15
1.3. Wymagania użytkowe i analityczne.....	17
<b>2. Czujniki chemiczne</b> .....	19
2.1. Definicja i klasyfikacja.....	19
2.2. Historia i współczesność czujników chemicznych.....	23
Literatura cytowana.....	38
<b>3. Procesy adsorpcyjne i katalityczne w detekcji gazów</b> .....	42
3.1. Wprowadzenie.....	42
3.2. Procesy adsorpcyjne.....	45
3.3. Procesy katalityczne w detekcji.....	68
Literatura cytowana.....	85
<b>Część II</b>	
<b>4. Rezystancyjne czujniki gazowe</b> .....	91
4.1. Ogólna charakterystyka.....	91
4.2. Mechanizm działania rezystancyjnych czujników gazowych.....	93
4.3. Otrzymywanie tlenków półprzewodzących z przeznaczeniem na warstwy gazoczułe.....	105
4.4. Konstrukcje rezystancyjnych czujników gazowych.....	113
4.4.1. Czujniki ceramiczne.....	114
4.4.2. Czujniki grubowarstwowe.....	115
4.4.3. Czujniki cienkowarstwowe.....	124
Literatura cytowana.....	125
<b>Część III</b>	
<b>5. Oddziaływania tlenu i pary wodnej z tlenkami półprzewodzącymi</b> .....	134
5.1. Wprowadzenie.....	134
5.2. Właściwości adsorpcyjne materiałów gazoczułych w odniesieniu do tlenu	134
5.3. Katalityczny dowód na obecność ad-atomów tlenu na powierzchni SnO <sub>2</sub>	147
5.4. Oddziaływanie pary wodnej z materiałami gazoczułymi.....	156
Literatura cytowana.....	167

<b>6. Aktywność katalityczna materiałów gazoczułych a ich właściwości detekcyjne.....</b>	<b>171</b>
6.1. Wprowadzenie.....	171
6.2. Wpływ aktywności katalitycznej SnO <sub>2</sub> na czułość sensorów.....	174
6.3. Wpływ przemian chemicznych zachodzących podczas procesu detekcji na czułość działania sensorów.....	188
6.4. Sensory z katalizatorów typu metal/tlenek półprzewodzący.....	204
6.4.1. Rola zjawiska spillover tlenu w mechanizmie działania czujników zbudowanych z Pt/SnO <sub>2</sub> .....	208
6.4.2. Wpływ warunków przygotowania katalizatorów Pt/SnO <sub>2</sub> na czułość wykonanych z nich sensorów gazowych.....	221
6.5. Związek między selektywnością katalityczną a selektywnością działania czujnika.....	229
Literatura cytowana.....	238
<b>7. Rezystancyjne czujniki lambda.....</b>	<b>247</b>
7.1. Wprowadzenie.....	247
7.2. Mechanizm powstawania sygnału pomiarowego w rezystancyjnych czujnikach lambda.....	252
7.3. Czujniki lambda z katalizatorów Pt/TiO <sub>2</sub> .....	256
Literatura cytowana.....	268
<b>8. Zastosowanie rezystancyjnych czujników gazowych w badaniach mechanizmów reakcji.....</b>	<b>270</b>
Literatura cytowana.....	279
<b>9. Podsumowanie.....</b>	<b>282</b>

## WSTĘP

We współczesnej nauce i technice szczególnie owocne bywają nietypowe zastosowania znanych już materiałów chemicznych, a także przeniesienie teorii opisujących pewne zjawiska z jednej dziedziny nauki do drugiej. Zagadnienia dotyczące czujników gazowych lub bardziej ogólnie czujników chemicznych, pochodzą z różnych dziedzin naukowo-badawczych, takich jak: fizyka i chemia ciała stałego, elektronika, inżynieria materiałowa, biologia czy kataliza i są doskonałym przykładem interdyscyplinarności tej tematyki.

Kataliza w powszechnym odczuciu kojarzy się z przyspieszaniem reakcji chemicznej oraz sposobem wytwarzania różnych produktów chemicznych. Szacuje się, że blisko 90% tych produktów powstaje na drodze procesów katalitycznych. Z ich pomocą produkuje się m.in.: włókna syntetyczne, nawozy sztuczne, paliwa, leki, tworzywa sztuczne i wiele innych. Wartość produkcji uzyskanej na tej drodze szacuje się na biliony dolarów.

Kataliza i katalizatory to nie tylko wielkotonażowa produkcja, to również wydajne metody usuwania zanieczyszczeń towarzyszących działalności człowieka, jak i często sposób na efektywną pracę różnych urządzeń. Doskonałym przykładem są tutaj półprzewodnikowe czujniki gazowe, bez których trudno sobie wyobrazić współczesne systemy detekcji gazów toksycznych czy wybuchowych.

Zjawiska adsorpcji i katalizy są jednymi z podstawowych zjawisk wykorzystywanych w procesie detekcji gazów za pomocą czujników, w których warstwę receptorową stanowi powierzchnia ciała stałego – czujniki SSGS (ang. *Solid State Gas Sensors*). Rola i znaczenie wspomnianych zjawisk jest najpełniej widoczna w przypadku czujników wykonywanych ze spieków ceramicznych, otrzymywanych z układów typu metal/nośnik. Tlenek półprzewodzący z naniesioną warstwą metaliczną jest rodzajem katalizatora, który w procesie detekcji katalizuje reakcję chemiczną między oznaczanym gazem a tlenem z powietrza. W wyniku tego procesu powstaje sygnał pomiarowy, który po odpowiednim przetworzeniu informuje o obecności i stężeniu oznaczanego gazu. Proces ten jest ściśle związany z mechanizmem działania katalizatora heterogenicznego.

Rozwój katalizy datuje się od początku XIX wieku, a termin „kataliza” został użyty po raz pierwszy w 1836 roku przez J. Berzeliusa. Przez blisko 200 lat rozwoju tej gałęzi nauki został nagromadzony i opracowany niezliczony materiał doświadczalny, który stał się podstawą do opracowania różnych teorii opisujących to zjawisko. Natomiast historia półprzewodnikowych czujników gazowych obejmuje praktycznie ostatnie 50 lat. W tym przypadku większość badań była ukierunkowana na konkretne rozwiązania aplikacyjne.

W monografii opisano próbę połączenia wiedzy o katalizie heterogenicznej z gałęzią nauki i techniki dotyczącą czujników gazowych. Taki ogólny cel postawił sobie autor, rozpoczynając pisanie niniejszej pracy.

Monografia poświęcona jest głównie rezystancyjnym czujnikom gazowym konstruowanym z tlenków półprzewodzących, na których powierzchnie nanoszone są metale spełniające rolę katalizatorów. Najwięcej miejsca poświęcono układom Pt/SnO<sub>2</sub> oraz Pt/TiO<sub>2</sub>. Należy w tym miejscu podkreślić szczególne znaczenie takich układów w katalizie. Platyna naniesiona na tlenek tytanu (IV) to niezwykle ważny katalizator, stosowany w szeregu różnych procesów związanych z fotokatalizą [1-4], utlenianiem [5-9] i uwodornieniem węglowodorów [10, 11], redukcją NO [12] i wielu innych. Z drugiej strony, Pt/TiO<sub>2</sub> to podstawowy materiał stosowany w budowie rezystancyjnych czujników tlenu. Natomiast Pt/SnO<sub>2</sub> jest bardzo dobrym katalizatorem niskotemperaturowego utleniania CO [13], selektywnego utleniania CO w obecności H<sub>2</sub> (reakcja PROX) [14]<sup>\*)</sup> oraz szeregu innych reakcji omówionych w monografii. Jednocześnie układ ten, od lat wykorzystywany jest jako warstwa gazoczuła w czujnikach, służących do oznaczania między innymi CO w powietrzu. Mimo, że Pt/SnO<sub>2</sub> i Pt/TiO<sub>2</sub> były w literaturze wielokrotnie opisywane, to w prezentowanej pracy poświęcono im najwięcej uwagi. Zostało to podyktowane chęcią jak najlepszego zilustrowania efektu przeniesienia teorii naukowych z katalizy do sensoryki i wykazania, jak w związku z tym zmieniają się i rozszerzają ogólnie przyjęte mechanizmy działania czujników gazowych. W literaturze specjalistycznej nie ma prac, które by szeroko omawiały związek między katalizą a detekcją.

Zamierzeniem autora było również zwrócenie uwagi na istnienie efektu sprzężenia zwrotnego między sensoryką a katalizą. Polega on na tym, że z jednej strony teorie adsorpcji i katalizy mogą być niezwykle pomocne w wyjaśnieniu mechanizmów działania czujników gazowych, z drugiej zaś, analiza sygnałów detekcyjnych może dopomóc w badaniach mechanizmów reakcji katalitycznych.

Monografia składa się z trzech części. W części pierwszej dokonano krótkiego wprowadzenia w problematykę czujników pomiarowych, a następnie czujników chemicznych i gazowych. Zdefiniowano termin „sensoryka” oraz inne najważniejsze terminy, pojęcia i wielkości, konieczne do opisu właściwości sensorów. Przedstawiono podział, budowę oraz mechanizmy działania czujników chemicznych. Dokonano również przeglądu ich historii oraz przedstawiono perspektywy rozwoju. Omówiono wybrane zagadnienia związane z adsorpcją i katalizą, które mają znaczenie dla mechanizmów działania czujników gazowych.

W części drugiej przedstawiono mechanizmy działania czujników rezystancyjnych i ich konstrukcje. Analizowano wyniki badań, które dotyczyły wpływu struktury warstw gazoczułych na czułość i stabilność wskazań. Zaprezentowano konstrukcje czujników opracowane w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ.

---

<sup>\*)</sup> Drukiem pogrubionym zostały zaznaczone prace, w których autor niniejszej monografii jest współautorem lub autorem.

Jeżeli w opisie rysunku lub tabeli nie podano odnośnika do literatury to przedstawione wyniki pochodzą z niepublikowanych prac własnych autora monografii.

W części trzeciej obok danych literaturowych przedstawiono również prace własne autora, które koncentrowały się wokół zagadnień związanych bezpośrednio z tytułem monografii. Badano i opisano wyniki związane z adsorpcją tlenu na tlenkach półprzewodzących i układach metal/nośnik. Przedstawiono również mechanizmy oddziaływania pary wodnej z powierzchnią sensorów i jej wpływ na ich właściwości detekcyjne. Badano wpływ aktywności katalitycznej warstwy gazoczułej na odpowiedź sensora. Omówiono zastosowanie sensorów gazowych w układach ograniczających emisję toksycznych spalin z silników samochodowych oraz przedstawiono właściwości czujników rezystancyjnych stosowanych w tych układach.

Przy badaniu właściwości adsorpcyjno-katalitycznych materiałów użytych do budowy czujników, zastosowano typowe procedury i metody stosowane w badaniach katalizatorów typu metal/nośnik. Otrzymane wyniki zostały odniesione do najnowszych danych literaturowych zarówno z katalizy, jak i sensoryki. Umożliwiło to dyskusję i weryfikację obowiązujących mechanizmów działania rezystancyjnych czujników gazowych.

W ostatnim rozdziale monografii przedstawiono rozważania i wyniki ilustrujące efekt wspomnianego wcześniej sprzężenia zwrotnego między sensoryką a katalizą. Podano przykłady jak, poprzez analizę sygnału detekcyjnego, można wnioskować o mechanizmie zachodzących procesów katalitycznych.

Autor wyraża nadzieję, że przedstawiona monografia będzie pomocna zarówno osobom, które zajmują się badaniami czujników gazowych, jak i tym, którzy zajmują się adsorpcją i katalizą. Dla pierwszych, szczególnie niechemików, może być rodzajem wprowadzenia w świat katalizy, dla drugich potwierdzeniem i ilustracją faktu, że kataliza to obszar badań, którego wyniki mogą mieć bardzo ważne znaczenie dla dziedzin nauki i techniki, nie zawsze bezpośrednio związanych z chemią. Monografia może być również wprowadzeniem w świat czujników chemicznych dla wszystkich, którzy zajmują się analizą gazów i monitorowaniem środowiska.