

AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko

Ireneusz Kocemba

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1982 - Magister inżynier, Politechnika Łódzka Wydział Chemiczny.

1988- Dr nauk chem.: „Badanie własności fizykochemicznych naniesionych katalizatorów niklowych metodą chromatograficzną z równoczesnym pomiarem przewodnictwa elektrycznego” Promotor – Prof. dr hab. Tadeusz Paryczak, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny. Doktorat wyróżniony przez Radę Wydziału Chemicznego PŁ.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

1982 - 2004, chemik, etat inżyniersko techniczny,
Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

2004 - do chwili obecnej, adiunkt,
Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Monografia

Ireneusz Kocemba: „*Rola adsorpcji i katalizy w detekcji gazów z użyciem półprzewodnikowych czujników gazowych*”, 2011, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej

5. Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania

Głównym przedmiotem moich dotychczasowych zainteresowań naukowych były rezystancyjne czujniki gazowe. W czujnikach takich dokonuje się pomiaru rezystancji warstwy gazoczułej (receptorowej), która zależy od składu jakościowego i ilościowego atmosfery pomiaru. Zainteresowanie tą tematyką wynikało z wniosków mojej pracy

doktorskiej zatytułowanej: „Badanie własności fizykochemicznych naniesionych katalizatorów niklowych metodą chromatograficzną z równoczesnym pomiarem przewodnictwa elektrycznego”. W trakcie jej realizacji zaobserwowałem, że katalizatory niklowe (20-25% wag.) naniesione na SiO_2 , po odpowiedniej obróbce, reagują na obecność wodoru lub tlenku węgla, silnie zmieniając swoją rezystancję często o kilka rzędów. Procesowi temu towarzyszyła zmiana współczynnika temperaturowego rezystancji, z dodatniego na ujemny. Poprzez odpowiednie pomiary stwierdziłem, że obserwowane zmiany związane są z przebudową powierzchni metalicznej nośnikowych katalizatorów niklowych. Początkowo wykazywała ona charakter ciągły lub quasi ciągły, a następnie zmieniała się na wyspowy.

Po obronie pracy doktorskiej, podjąłem próby sprawdzenia czy zjawisko przebudowy powierzchni stwarza możliwość zastosowania tych katalizatorów, jako wysokoczułych warstw receptorowych czujników rezystancyjnych. Jednakże, mimo usilnych starań, stwierdziłem brak lub niewielką odwracalność zmian charakteru powierzchni metalicznej. Fakt ten, ze zrozumiałych względów, wykluczył możliwość zastosowania omawianego zjawiska w procesie detekcji gazów. Niemniej, badając je stwierdziłem, że w procesie detekcji CO zmiana rezystancji katalizatorów niklowych zachodzi w temperaturze tym niższej, im wyższa jest aktywność katalityczna w reakcji utleniania CO. Biorąc pod uwagę ten wynik, zasadne wydało się pytanie:

Jaka jest rola katalizy heterogenicznej w detekcji gazów z użyciem rezystancyjnych czujników gazowych ?

Odpowiedź na nie była głównym celem naukowym moich prac, dotyczących półprzewodnikowych czujników gazowych. Ponieważ moją specjalnością naukową jest adsorpcja i kataliza, spojrzenie na problematykę czujników gazowych przez pryzmat zjawisk adsorpcyjnych i katalitycznych wydało mi się istotne i naturalne, w czym utwierdził mnie mój ówczesny bezpośredni przyłożony prof. dr hab. Tadeusz Paryjczak.

Szczegółowe cele podjętych prac dotyczyły zarówno badań o charakterze poznawczym, jak i praktycznym.

Cele poznawcze obejmowały cztery zasadnicze zagadnienia:

- I. Opracowanie metod preparatyki materiałów gazoczułych typu metal/nośnik.
- II. Badania i analiza ich właściwości fizykochemicznych oraz adsorpcyjno-katalitycznych.
- III. Badania i analiza właściwości detekcyjnych czujników, których warstwy gazoczułe zbudowane były z układów metal/nośnik.

IV. Ocena i interpretacja właściwości detekcyjnych w oparciu o metody i teorie katalizy heterogenicznej.

Cele aplikacyjne dotyczyły rozwiązań konstrukcyjnych. Potwierdzeniem ich osiągnięcia są przyznane cztery patenty, które dotyczą budowy czujników gazowych oraz zaprojektowany przez mnie, opracowany oraz wykonany analizator gazowy z sensorem do selektywnego oznaczania wodoru w obecności amoniaku. Dwa aparaty wyposażone w takie czujniki pracują w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.

W moich pracach badawczych warstwy receptorowe czujników rezystancyjnych wykonywałem z różnych tlenków półprzewodzących (SnO_2 , NiO , TiO_2 , BaSnO_3), oraz różnych nośnikowych katalizatorów metalicznych, głównie platynowych: Pt/SnO_2 , Pt/TiO_2 , Pt/BaSnO_3 . Najwięcej uwagi poświęciłem SnO_2 i Pt/SnO_2 . Właściwości detekcyjne czujników (czułość, selektywność, stabilność, czas odpowiedzi) określałem głównie w stosunku do metanu, wodoru, tlenku węgla oraz etanolu. Przy badaniu właściwości fizykochemicznych oraz adsorpcyjno-katalitycznych materiałów użytych do budowy czujników, zarówno nośników, jak i katalizatorów metal/nośnik, zastosowałem typowe techniki, metody oraz procedury stosowane w takich badaniach.

1. Metody oparte na niskotemperaturowej adsorpcji azotu (BET)
2. Analizę rentgenograficzną (XRD)
3. Analizę termiczną (TG-DTA-MS)
4. Spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF-SIMS)
5. Spektrometrię emisyjną z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES).
6. Spektroskopię w podczerwieni (FTIR).
7. Skaningową mikroskopię elektronową (SEM).
8. Sorpcyjne metody impulsowe.
9. Techniki temperaturowo - programowane:
 - temperaturowo - programowaną desorpcję (TPD),
 - temperaturowo - programowane utlenienie (TPO),
 - temperaturowo - programowaną redukcję (TPR),
 - temperaturowo - programowaną reakcję powierzchniową (TPSR).

Zjawiska katalityczne, które zachodzą podczas detekcji gazów na powierzchni receptorowej czujników i te, które określają mechanizm ich działania, mogą być przykładem niekonwencjonalnego zastosowania katalizy.

Taki „katalityczny” sposób podejścia do problematyki związanej z czujnikami gazowymi nie był i nadal nie jest zbyt popularny. O pewnej oryginalności i docenieniu takiego spojrzenia na mechanizmy działania czujników chemicznych świadczy fakt poproszenia mnie w 1999 roku przez ówczesnego prezesa Polskiego Towarzystwa Techniki Sensorowej, prof. Edwarda Stolarskiego, o napisanie cyklu artykułów, w których zostałyby przedstawione wybrane zagadnienia adsorpcji i katalizy, mające związek z detekcją gazów. W ten sposób powstał cykl 6-ciu moich artykułów, opublikowanych w *Elektronizacji* w 1999 r. pod ogólny tytułem:

„Detekcja gazów za pomocą półprzewodnikowych czujników gazowych. Adsorpcja i kataliza heterogeniczna”

W artykułach tych starałem się wykazać, że zjawiska katalityczne i adsorpcyjne odgrywają kluczową rolę w mechanizmach działania różnych czujników gazowych określanych jako SSGS (ang. *Solid State Gas Sensors*). To one są czynnikiem, który powoduje uruchomienie całej procedury detekcyjnej realizowanej przez dany sensor chemiczny.

Szczegółowe omówienie wpływu zjawisk katalitycznych i adsorpcyjnych na właściwości różnych czujników gazowych zawarłem w obszernej monografii pod tytułem **„Rola adsorpcji i katalizy w detekcji gazów z użyciem półprzewodnikowych czujników gazowych”**, Łódź 2011, która stanowi podstawowe dzieło, będące przedmiotem wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

W monografii przedstawiłem, obok danych literaturowych, również liczne wyniki prac własnych, dotyczących zagadnień związanych bezpośrednio z jej tytułem. Przedstawione poniżej omówienie tych prac obejmuje tylko te, które moim zdaniem, mają najważniejsze znaczenie i wnoszą znaczący wkład w rozwój dziedziny nauki obejmującej rezystancyjne czujniki gazowe. Wyrażam nadzieję, że prace te mają również znaczenie dla katalizy heterogenicznej.

Analizując rolę adsorpcji i katalizy w detekcji gazów z użyciem półprzewodnikowych czujników gazowych należy pamiętać, że efektywność działania sensora zależy nie tylko od właściwości katalitycznych jego powierzchni, ale również często od innych właściwości, np. elektronowych. Właściwości elektronowe warstw receptorowych czujników rezystancyjnych związane są z przepływem elektronów między zaadsorbowanymi atomami lub cząsteczkami oznaczanych gazów a półprzewodnikiem, z którego zbudowana jest warstwa receptorowa. Zmiana koncentracji nośników ładunku w warstwie receptorowej czujnika powoduje zmianę jej rezystancji i powstanie sygnału pomiarowego.

Należy także pamiętać o mikrostrukturze warstw receptorowych, gdyż również od niej zależy mechanizm przewodnictwa elektrycznego warstw receptorowych i efektywność procesów katalitycznych lub adsorpcyjnych, zachodzących na tych warstwach.

Czynniki, które decydują o właściwościach detekcyjnych warstw gazoczułych mogą być, moim zdaniem, podzielone na trzy grupy:

- **Elektronowe,**
- **Fizykochemiczne,**
- **Katalityczne.**

Czynniki elektronowe opisują związek między strukturą elektronową półprzewodnika i typem jego przewodnictwa elektrycznego, a właściwościami detekcyjnymi.

Czynniki fizykochemiczne określają zarówno wpływ składu chemicznego i fazowego warstw gazoczułych, jak i ich właściwości teksturalnych (powierzchnia właściwa, dyspersja naniesionych faz metalicznych, grubość warstwy receptorowej, itp.) na właściwości detekcyjne.

Czynniki katalityczne związane są z właściwościami adsorpcyjnymi i katalitycznymi materiałów, z których zbudowane są warstwy gazoczułe.

Należy w tym miejscu podkreślić, że czynniki fizykochemiczne i elektronowe określają również właściwości katalityczne materiałów, z których zbudowane są warstwy receptorowe. Dlatego, moim zdaniem, wszystkie czynniki, które są odpowiedzialne za właściwości detekcyjne warstw gazoczułych są w dużej mierze „zogniskowane” we właściwościach katalitycznych tych warstw.

Od tych właściwości w dużej mierze zależeć będzie efektywność procesu detekcji gazów redukujących w powietrzu. Powszechnie przyjęty mechanizm tego procesu zakłada dwa etapy. W pierwszym następuje chemisorpcja tlenu z powietrza na powierzchni receptorowej czujnika i jego przemiana do formy jonowej:



Wymiana ładunku elektrycznego, która następuje w trakcie reakcji, powoduje wzrost rezystancji czujnika (gdy jest on zbudowany z półprzewodnika typu n). W drugim etapie obecność gazu redukującego w powietrzu, np. CO, powoduje usuwanie jonów tlenu z powierzchni półprzewodnika w wyniku reakcji:



co prowadzi do spadku rezystancji czujnika.

Efektywność reakcji 2 jest związana z aktywnością katalityczną warstwy gazoczułej sensora oraz z podatnością na chemisorpcję tlenu. Chemisorpcja tlenu na powierzchni warstw receptorowych ma istotne znaczenie dla mechanizmu procesu detekcji.

Wyniki licznych badań opisywanych w literaturze dowodzą, że w zależności od temperatury i rodzaju tlenku półprzewodzącego, tlen adsorbuje się w różnych formach. Przyjmuje się, że formy tlenu, które mogą być obecne na powierzchni tlenków, to elektrycznie obojętny tlen cząsteczkowy (O_2) i ujemnie naładowane jony O^{2-} , O_2^{-2} , O^- , O_2^- . Dane literaturowe dowodzą, że jon tlenu O^- jest najbardziej chemicznie aktywny, z czego wynika jego znaczenie zarówno dla aktywności katalitycznej jak i efektywności działania sensorów.

Wygodną i stosunkowo prostą metodą umożliwiającą badanie właściwości adsorpcyjnych, zarówno katalizatorów tlenkowych jak i metalicznych jest temperaturowo – programowana desorpcja (TPD), metoda zaproponowana przez Amenomiyę i Cvetanovica w połowie lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku.

Metodę tę zastosowałem w badaniach podatności na adsorpcję O_2 różnych tlenków i katalizatorów, które stosowałem jako warstwy receptorowe czujników rezystancyjnych.

W odniesieniu do SnO_2 stwierdziłem, że kształt profili TPD i temperatury, w których rozpoczyna się proces desorpcji, zależą w głównej mierze od sposobu otrzymywania SnO_2 . Natomiast objętość zdesorbowanego tlenu zależy głównie od temperatury wygrzewania próbek w tlenie przed procesem TPD. Ponadto proces desorpcji tlenu dla próbek SnO_2 , niezależnie od sposobu ich preparatyki, przebiega zawsze w dwóch etapach. Temperatury, w których rozpoczyna się dany etap, zależą od temperatury wcześniejszego wygrzewania próbek w tlenie.

Interpretując otrzymane wyniki przyjąłem, że wygrzewanie w tlenie poprzedzające proces desorpcji, wiąże się z utlenianiem powierzchni SnO_2 . Natomiast uwalnianie tlenu w procesie TPD- O_2 związane jest nie z desorpcją zaadsorbowanego tlenu a z dysocjacją termiczną SnO_2 . Uważam, że stanowi to istotę procesu TPD- O_2 z udziałem SnO_2 .
Staje się to zrozumiałe, jeżeli uwzględni się właściwości SnO_2 .

Tlenek cyny (IV) jest bertolidem tj. materiałem niestechiometrycznym, który wykazuje niedomiar jonów O^{2-} w stosunku do Sn^{+4} . Z tego powodu, centrami adsorpcyjnymi dla tlenu są wakansje anionowe. Powstają one zarówno podczas preparatyki SnO_2 , jak i obróbki temperaturowej w określonej atmosferze. Proces wygrzewania w tlenie, w zależności od temperatury, powoduje zmniejszanie, a wygrzewanie w gazie redukcyjnym lub obojętnym wzrost ich stężenia. Procesy te można opisać poniższą reakcją:



Ilość uwolnionego tlenu w procesie TPD będzie tym większa im dana próbka SnO_2 będzie bliższa stechiometrii. Z tego powodu wysokie temperatury wygrzewania, poprzedzające proces TPD- O_2 powodowały wzrost ilości wydzielonego tlenu. Należy również przyjąć, że obserwowana dwuetapowość procesu związana jest z dwustopniową dysocjacją termiczną SnO_2 . Etap pierwszy dotyczy powierzchni, natomiast etap drugi objętości próbki SnO_2 . Procesy te są związane z dysocjacją termiczną SnO_2 , i nie przedstawiają jego rzeczywistych właściwości adsorpcyjnych w odniesieniu do tlenu. O tych właściwościach można by było mówić tylko w przypadku stechiometrycznego SnO_2 , który z kolei w tym stanie nie adsorbuje tlenu. (SnO_2 jest tlenkiem n przewodzącym). Z drugiej strony, należy pamiętać, że aby mógł zajść proces utleniania zredukowanej powierzchni SnO_2 , musi się na tej powierzchni, przynajmniej w pierwszym etapie, zaadsorbować tlen, który następnie wbudowuje się w sieć krystalograficzną SnO_2 . Wykonana przeze mnie analiza procesu adsorpcji O_2 dowodzi, że możliwa jest na powierzchni zredukowanej SnO_2 obecność atomów tlenu, które nie są związane z siecią tlenku. Atomy te nazwałem ad-atomami. Użycie tego terminu podkreśla fakt, że mimo iż proces adsorpcji tlenu na zredukowanej powierzchni SnO_2 związany jest w istocie z jej utlenianiem, to i tak mogą być obecne atomy tlenu (ad-atomy), które nie są związane w sieci SnO_2 . Jednocześnie założyłem, że ich obecność powinna silnie wpływać na aktywność katalityczną SnO_2 w reakcjach utleniania, która powinna się zmieniać w zależności od ich stężenia. Może to stanowić rodzaj katalitycznego dowodu na istnienie ad-atomów tlenu na powierzchni SnO_2 . Zaadsorbowane ad-atomy tlenu są tutaj jednym z reagentów. Ich brak spowoduje bardzo wyraźny spadek aktywności katalitycznej SnO_2 , który dla odmiany będzie wykazywał wysoką aktywność, jeżeli ad-atomy tlenu będą pokrywać jego powierzchnię. Zatem, poprzez ocenę właściwości katalitycznych próbek SnO_2 , wygrzewanych w różnych atmosferach i temperaturach, można wnioskować o obecności ad-atomów O_2 i warunkach ich powstania.

Stwierdziłem, że w reakcji utleniania CO aktywność SnO_2 wygrzewanego w tlenie w temperaturach $\leq 400^\circ\text{C}$ jest taka sama, jak wygrzewanego w argonie. Natomiast obróbka w tlenie w temperaturach $\geq 500^\circ\text{C}$ prowadzi do bardzo znaczącego wzrostu aktywności katalitycznej. Najwyższą aktywność wykazały próbki SnO_2 po wygrzaniu w tlenie w temperaturze 700 i 760°C . Była ona tak wysoka, że proces utleniania CO rozpoczynał się w temperaturze tylko nieznacznie wyższej, niż pokojowa. Wyniki te dowodzą, że proces wygrzewania w tlenie kreuje na powierzchni SnO_2 aktywną formę tlenu. Założyłem, że tę

aktywną formę tlenu, stanowią postulowane ad-atomy tlenu. Stwierdziłem, że powstają one dopiero w temperaturach $\geq 500^{\circ}\text{C}$, a ich stężenie stopniowo wzrasta z temperaturą utleniania SnO_2 . Powoduje to wzrost aktywności katalitycznej SnO_2 . Ad-atomy tlenu zużywały się w trakcie procesu utleniania CO przy czym szybkość ich zużywania zależy, z oczywistych względów, od stężenia utlenianego CO.

W podwyższonych temperaturach ad-atomy tlenu pobierają elektron z pasma przewodnictwa SnO_2 i stają się wysoko reaktywnymi jonami O^- . Ich obecność na powierzchni SnO_2 warunkuje działanie czujników rezystancyjnych. Można więc oczekiwać, że czułość sensorów, podobnie jak aktywność katalityczna, powinna się zmieniać wraz ze zmianą stężenia ad-atomów tlenu obecnych na powierzchni SnO_2 . Wykonane badania wykazały, że wbrew oczekiwaniom, stężenie ad-atomów tlenu nie ma istotnego wpływu na czułość sensorów wykonanych z SnO_2 .

Wyniki te można zinterpretować w oparciu teorię warstwy brzegowej podaną przez Hauffego i innych (połowa XX w). Na podstawie przeprowadzonych rozważań i obliczeń, jej autorzy dowiedli, że stopień zapełnienia powierzchni półprzewodnika formami jonowymi tlenu nie może przekroczyć pewnej krytycznej wartości (tzw. ograniczenie lub limit Weisza). Wartość tego ograniczenia to na ogół 1% zapełniania, odpowiadającego warstwie jednocząsteczkowej. Wykonane przeze mnie badania dowodzą, że ilość ad-atomów tlenu na powierzchni SnO_2 jest nieporównywalnie większa niż wynikająca z ograniczenia Weisza. Oznacza to, że tylko ich niewielka część jest w formie jonowej. Wniosek ten jest zgodny z teorią katalizy na półprzewodnikach, sformułowaną na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych XX w. przez F.F.Wolkensztejną. W teorii tej rozróżnia się formy adsorbowanych gazów w zależności od tego, czy procesowi ich adsorpcji towarzyszy lub nie towarzyszy przeniesienie ładunku elektrycznego między adsorbentem a adsorbatem. W pierwszym przypadku oznacza to silną chemisorpcję, w drugim słabą.

Odnosząc omawiane teorie do działania czujników rezystancyjnych można przyjąć, że ad-atomy tlenu w formie jonu O^- to silne formy chemisorpcyjne. Z powodu limitu Weisza ich liczba na powierzchni tlenku półprzewodzącego jest ograniczona, co tłumaczy zaobserwowaną stałość czułości sensorów niezależną od całkowitej ilości ad-atomów tlenu.

Jednakże, czułość sensorów bardzo silnie zmienia się z temperaturą ich pracy. Można zaobserwować wyraźne maksimum czułości. Temperatura tego maksimum, dla danego sensora, zależy od rodzaju oznaczanego gazu. Obserwowane temperaturowe maksimum czułości jest zjawiskiem charakterystycznym dla działania rezystancyjnych czujników gazowych. Umożliwia, poprzez wybór odpowiedniej temperatury pracy czujnika, sterowanie

selektywnością oznaczeń. Z tego powodu jest zjawiskiem bardzo korzystnym. Ze względów praktycznych pożądane jest, aby temperatura tego maksimum była jak najniższa.

Przeprowadzona przeze mnie analiza, poparta odpowiednią symulacją obliczeniową dowiodła, że występowanie temperatury maksimum czułości, wynika z jednej strony z mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w polikrystalicznych warstwach receptorowych, z drugiej zaś ze zmiany stopnia pokrycia powierzchni przez jony tlenu ($\Delta\theta_{O^-}$). Ten ostatni parametr jest oczywiście związany z aktywnością katalityczną warstw receptorowych czujników. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż aby temperatura maksymalnej czułości była jak najniższa, warstwy receptorowe czujników rezystancyjnych powinny charakteryzować się wysoką podatnością na adsorpcję tlenu i odpowiednio wysoką aktywnością katalityczną w reakcji utleniania oznaczanego gazu.

Można to stosunkowo łatwo osiągnąć, stosując do budowy warstw receptorowych czujników rezystancyjnych, zamiast czystych tlenków półprzewodzących, tlenki z naniesioną warstwą metalu. Obecność metalu na powierzchni tlenku półprzewodzącego, który stanowi warstwę receptorową czujnika rezystancyjnego, silnie modyfikuje jego właściwości. Na ogół, naniesiony metal zwiększa czułość na oznaczany gaz, z jednoczesnym osłabieniem czułości na inne gazy. Efekt ten zależy, między innymi, od rodzaju naniesionego metalu, jego stężenia oraz sposobu nanoszenia.

W literaturze, rolę metalu na powierzchni tlenku półprzewodzącego, pełniącego funkcję warstwy receptorowej czujnika, opisuje się przy pomocy dwóch mechanizmów. Pierwszy mechanizm, tzw. uczulanie chemiczne (ang. *chemical sensitisation*) jest związany ze znanym w katalizie zjawiskiem spillover. Drugi tzw. uczulanie elektronowe (ang. *electronic sensitisation*) związany jest z oddziaływaniem elektronowym między naniesionym metalem a półprzewodnikiem. Warto tu rozważyć zasadność użycia terminu „uczulanie”. Termin ten zawęża rolę katalizatora, sugerując, że sprowadza się ona tylko do zwiększenia czułości sensora. Moim zdaniem bardziej odpowiednim jest termin „aktywacja” (ang. *activation*). Oddaje on pełniej istotę wpływu metalicznego katalizatora na działanie czujnika. Zadaniem katalizatora jest **zaktywowanie** powierzchni danego tlenku półprzewodzącego w taki sposób, by wykonane z niego sensory wykazywały odpowiednie właściwości detekcyjne określone nie tylko przez czułość, ale również inne parametry, takie jak: selektywność, stabilność, czas odpowiedzi itd. Katalizator na każdy z tych parametrów wywiera istotny wpływ poprzez zjawiska katalityczne, zachodzące na powierzchni receptorowej czujnika.

Należy podkreślić, że żaden z tych mechanizmów nie wyjaśnia całkowicie roli metalicznych katalizatorów w działaniu rezystancyjnych czujników gazowych. Niemniej, moim zdaniem mechanizm aktywacji chemicznej pełniej pokazuje wpływ katalizatora metalicznego na przebieg procesu detekcji. Nie negując znaczenia mechanizmu aktywacji elektronowej, wg mnie, ma on raczej ograniczone zastosowanie. Pomija się w nim obecność jonów tlenu na powierzchni tlenku półprzewodzącego (nośnika), koncentrując na oddziaływaniu oznaczany gaz – katalizator metaliczny. To oddziaływanie, w obszarze międzyfazowym katalizator - tlenek półprzewodzący (nośnik), powoduje zmianę właściwości elektronowych półprzewodnika (nośnika), co w konsekwencji oznacza zmianę rezystancji sensora. Według tego mechanizmu, dla prawidłowego działania katalizatora, niezbędna jest jego bardzo wysoka dyspersja metalu i równomierne rozłożenie jego cząstek. Odległości między cząstkami katalizatora powinny być takie, by obszar oddziaływania metal – półprzewodnik obejmował całą powierzchnię ziarna półprzewodnika. Oznacza to odległości rzędu kilku lub co najwyżej kilkunastu nm. Wymagania te są bardzo trudne do spełnienia. Ponadto katalizatory w takim stanie wykazywałyby bardzo silną tendencję do spiekania.

Z przedstawionych powodów dominujące znaczenie ma mechanizm aktywacji chemicznej. W literaturze sensorycznej wiąże się go ze zjawiskiem spillover. Jednak, moim zdaniem, należy go wiązać z szeroko rozumianymi zjawiskami charakterystycznymi dla katalizy heterogenicznej, w których zjawisko spillover jest tylko jednym z elementów. Można go więc określić terminem **aktywacji katalitycznej**.

Metalem, który ma szczególne znaczenie w modyfikowaniu warstw receptorowych jest platyna. Naniesienie już niewielkiej ilości platyny na powierzchnię SnO_2 znacznie zwiększa zarówno aktywność katalityczną jak i czułość sensorów. W literaturze wysoką aktywność katalizatorów Pt/SnO_2 w reakcji utleniania CO tłumaczy się na ogół efektem synergicznym. W technice sensorowej, wysoką aktywność czujników rezystancyjnych wykonanych z katalizatorów Pt, tłumaczy się zjawiskiem spillover tlenu. Zakłada się, że na skutek tego zjawiska stężenie tlenu na powierzchni nośnika wzrasta, co przekłada się na wzrost czułości sensorów. Biorąc to pod uwagę, można by sądzić, że w obecności naniesionej platyny, adsorpcja tlenu na powierzchni SnO_2 wyraźnie wzrośnie. Wykonane przeze mnie badania dowodzą, że wbrew oczekiwaniom, obecność platyny nie powoduje wzrostu ilości adsorbowanego przez SnO_2 tlenu. Jest to w pewnym stopniu zrozumiałe, gdyż ilość tlenu na powierzchni SnO_2 w danej temperaturze wynika ze stanu położenia równowagi reakcji (zapis w notacji Krögera-Vinka)



gdzie:

V_O^{**} - wakansja tlenowa podwójnie zjonizowana

O_O - anion O^{2-} w pozycji węzłowej sieci SnO_2

Stałą równowagi reakcji 4 określa równanie:

$$K = \frac{1}{[\text{e}]^4 [\text{V}_\text{O}^{**}]^2 p_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

Z przedstawionych równań wynika, że w określonej temperaturze ilość zaadsorbowanego tlenu zależy od jego ciśnienia cząstkowego. Zatem rola platyny w promowaniu adsorpcji tlenu na SnO_2 polega, co najwyżej, na zwiększeniu szybkości osiągnięcia stanu równowagi reakcji (4). Może się to odbywać poprzez wspomniane wcześniej zjawisko spillover. Jednak w warunkach reakcji utleniania CO wydaje się, że tlen zanim uległby zjawisku spillover, zostałby wcześniej związany przez CO. Oznacza to, że mechanizm tego zjawiska w warunkach procesu utleniania CO jest sprawą otwartą, podobnie jak i mechanizm niskotemperaturowego utleniania CO na katalizatorach Pt/ SnO_2 .

Moim zdaniem oba te mechanizmy są związane ze zjawiskiem oscylacji szybkości reakcji. Procesy oscylacyjne w katalizie heterogenicznej nie są zjawiskiem wyjątkowym. Jeżeli proces jest wieloetapowy, co na ogół ma miejsce, oraz gdy szybkość któregoś z etapów różni się od pozostałych, wypadkowa szybkość reakcji będzie wykazywała charakter oscylacyjny. Opracowanie modelu wyjaśniającego kinetykę reakcji oscylacyjnych było jednym z głównych osiągnięć niemieckiego chemika Gerharda Ertla, które przesądziło o przyznaniu mu Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2007 roku.

W badaniach reakcji oscylacyjnych stosowane są techniki instrumentalne, wymagające specjalistycznej, często bardzo drogiej aparatury. Jednocześnie, stwierdzenie oscylacyjnego charakteru procesu katalitycznego przy pomocy tych technik, wymaga prowadzenia badań *in situ*, często w warunkach wysokiej próżni, co jest trudne i nie zawsze możliwe.

Zastosowanie w badaniach reakcji oscylacyjnych czujników rezystancyjnych lub termokatalitycznych, w znacznym stopniu rozwiązuje ten problem. Można je wykorzystać w badaniu wielu reakcji katalitycznych, a także biokatalitycznych. W przypadku czujników termokatalitycznych, warunkiem jest dostatecznie wysoki efekt energetyczny, towarzyszący badanej reakcji. Największą zaletą takich badań jest ich prowadzenie w warunkach bliskich lub nawet identycznych z tymi, jakie panują podczas procesu katalitycznego, zachodzącego

w warunkach rzeczywistych. Wśród współczesnych technik badawczych, nie ma równie prostych metod, umożliwiających tego typu badania.

W moich badaniach z zastosowaniem zarówno czujników rezystancyjnych, jak i termokatalitycznych stwierdziłem, ponad wszelką wątpliwość, że proces utleniania CO w na katalizatorach Pt/SnO₂ ma charakter oscylacyjny.

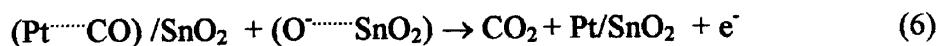
Przeprowadzone badania pozwoliły określić trzy główne czynniki, wpływające na proces powstawania oscylacji. Są to w kolejności ich znaczenia w kreowaniu tego zjawiska:

1. Temperatura,
2. Stężenie CO w powietrzu,
3. Sposób preparatyki użytego katalizatora.

Wykonane badania i ich analiza pozwoliła zaproponować model wyjaśniający mechanizm niskotemperaturowego utleniania CO na katalizatorach Pt/SnO₂ i mechanizm detekcji CO za pomocą czujników rezystancyjnych i termokatalitycznych, których warstwy receptorowe są zbudowane z tego właśnie katalizatora. Wynika z niego, że warunkiem wysokiej aktywności katalizatorów Pt/SnO₂ w reakcji utleniania CO jest zjawisko spillover zarówno tlenu, jak i CO ale w **warunkach naprzemiennego deficytu** każdego z tych gazów na powierzchni platyny. Jest to również przyczyna powstawania obserwowanych oscylacji. Zaproponowałem szczegółowy model wyjaśniający proces ich powstawania. Czynnikiem, sprzyjającym powstaniu oscylacji, jest bez wątpienia wysoka dyspersja naniesionej platyny.

Z drugiej strony wykonane przeze mnie badania wpływu dyspersji Pt na czułość działania rezystancyjnych czujników wykonanych z katalizatorów Pt/SnO₂ wykazały, że w niektórych przypadkach czułość sensorów do tlenku węgla osiągała bardzo wysokie wartości pomimo niskiej dyspersji. Taką bardzo wysoką czułość sensorów na CO obserwowałem, gdy warstwy receptorowe wykonane były z katalizatorów Pt/SnO₂ kalcynowanych w wysokich temperaturach z zakresu 700 – 800 °C. Próbkę tych katalizatorów charakteryzowała bardzo niska aktywność katalityczna i niska podatność na adsorpcję tlenu. Z wykonanych analiz (XRD, TOF-SIMS) wynikało, że w wyniku wysokotemperaturowej obróbki katalizatora Pt/SnO₂, nie tworzą się żadne połączenia chemiczne pomiędzy Pt a SnO₂, którymi można by wytłumaczyć to zjawisko. Biorąc to pod uwagę, można przyjąć, że wysokie czułości obserwowane dla sensorów zbudowanych z katalizatorów kalcynowanych w najwyższych temperaturach, są następstwem zmiany mechanizmu reakcji katalitycznej, zachodzącej na powierzchni sensora.

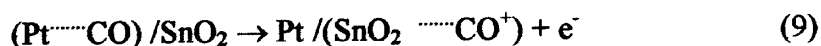
Dla warstw receptorowych wykonanych z katalizatora Pt/SnO₂ za powstanie sygnału detekcyjnego odpowiadają dwie następujące reakcje:



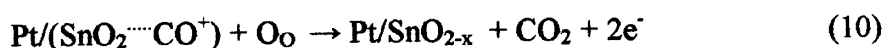
Jednak w przypadku sensorów wykonanych z katalizatorów kalcynowanych w najwyższych temperaturach, żadna z tych reakcji nie opisuje procesu detekcji CO. Mają one zastosowanie jedynie w przypadku, gdy katalizatory, z których wykonano warstwy receptorowe czujników mają zdolność adsorbowania tlenu. Wykonane pomiary wykazały, że kalcynacja katalizatorów w wysokich temperaturach, tę zdolność bardzo ograniczyła, powodując również drastyczny spadek aktywności katalitycznej. Proces utleniania CO zachodzi tylko na powierzchni Pt (brak efektu synergicznego). Reakcja:



opisująca proces adsorpcji CO na powierzchni platyny jest reakcją, która zapoczątkowuje również proces detekcji tlenku węgla. Stanowi ona pierwszy z etapów detekcji CO z udziałem czujników otrzymanych z katalizatorów Pt/SnO₂, kalcynowanych w wysokich temperaturach (700 – 800°C). W etapie drugim, następuje spillover adsorbowanego CO na powierzchnię SnO₂. Tlenek węgla (gaz o charakterze donorowym) może bardzo silnie oddziaływać z powierzchnią SnO₂, czemu towarzyszy wzrost stężenia elektronów w paśmie przewodnictwa i znaczny spadek rezystancji czujnika w wyniku reakcji:



Ponadto obecny na powierzchni CO może reagować z tlenem sieciowym SnO₂, powodując jego powierzchniową redukcję, czemu towarzyszy bardzo duża zmiana rezystancji czujnika:



gdzie: O_O oznacza tlen sieciowy

Zredukowana powierzchnia półprzewodnika może się następnie utleniać tlenem z atmosfery.

Podsumowując, uważam, że obserwowana bardzo wysoka czułość czujników przygotowanych z katalizatorów Pt/SnO₂ kalcynowanych w najwyższych temperaturach, wynika z reakcji między CO a tlenem sieciowym SnO₂.

Dowodzą tego również wykonane przeze mnie wyniki badań wymiany izotopowej z udziałem SnO₂, w którym część atomów izotopu tlenu O¹⁶ zastąpiono izotopem O¹⁸. Założyłem tutaj, że jeżeli proces detekcji biegnie z udziałem tlenu sieciowego to stężenie O¹⁸ w sieci SnO₂ będzie malało przy jednoczesnym wzroście stężenia O¹⁶.

Preparaty SnO₂¹⁸ wykonałem przez spalenie metalicznej cyny w atmosferze tlenu O¹⁸. Po naniesieniu platyny wykonałem czujniki i scharakteryzowałem na zawartość izotopu O¹⁸

