

УДК 543.272.2

## Влияние каталитической активности нанокомпозитов $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ на чувствительность к водороду сенсоров на их основе

Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, А. А. Аринархова

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина. E-mail: olexludmil@ukr.net

*Показано, что введение церия в состав сенсорных наноматериалов на основе диоксида олова приводит к значительному увеличению их каталитической активности, обуславливающей увеличение чувствительности к  $\text{H}_2$  адсорбционно-полупроводниковых сенсоров. Предложен механизм гетерогенно-катализитической реакции окисления водорода на поверхности, который включает как реакции с участием хемосорбированного кислорода на границе раздела между наночастицами диоксида олова и введенного диоксида церия, так и реакции с участием  $\text{CeO}_2$ .*

**Ключевые слова:** наноразмерные материалы,  $\text{SnO}_2$ , церий, катализ, окисление водорода, адсорбционно-полупроводниковые сенсоры.

В настоящее время разработка и исследование наноразмерных материалов являются чрезвычайно актуальными в связи с необходимостью получения новых каталитически активных систем и функциональных наноматериалов с улучшенными свойствами, в частности для создания адсорбционно-полупроводниковых газовых сенсоров. Поскольку водород является взрывоопасным газом, но при этом широко используется в металлургии, нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической и других областях промышленности [1], требуется особый контроль за его возможными утечками в атмосферу [2, 3]. Так как скорость гетерогенно-катализитического окисления  $\text{H}_2$  кислородом, хемосорбированным на поверхности нагретого газочувствительного слоя сенсора из окружающего воздуха, влияет на его чувствительность к  $\text{H}_2$ , то введение катализаторов, способствующих ускорению процесса окисления водорода, должно увеличить чувствительность сенсоров к нему [4—6]. В качестве катализатора окислительных реакций оксид церия(IV) представляет особый интерес благодаря его уникальным свойствам прежде всего за счет способности легко отдавать и поглощать кислород при переходе между его окисленной и восстановленной формами ( $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ). В структуре  $\text{CeO}_2$  наряду с катионом  $\text{Ce}^{4+}$  существует определенное количество катионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что приводит к появлению анионных вакансий ( $\text{CeO}_{2-x}$ ), определяющих степень нестехиометричности диоксида церия и вследствие этого играющей

значительную роль в проявлении его каталитических свойств [7, 8].

Улучшение свойств сенсора возможно также при использовании в качестве его чувствительного слоя наноразмерных полупроводниковых материалов. В этом случае благодаря увеличению в материале соотношения поверхность/объем, достигаемого при уменьшении размера частиц материала, процессы, протекающие на поверхности сенсора и определяющие величину его чувствительности, будут доминировать в изменении регистрируемых объемных свойств этого сенсора (например, его электрической проводимости).

Цель настоящей работы — выяснение влияния добавок церия на каталитическую активность в реакции окисления водорода наноматериалов на основе диоксида олова и на газочувствительные свойства к водороду адсорбционно-полупроводниковых сенсоров, созданных на их основе.

Наноразмерный диоксид олова получали золь-гель методом, растворяя  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле, избыток которого испаряли при 120 °C. Далее гель сушили на воздухе в течение 24 ч при температуре 150 °C для получения ксерогеля. Формирование кристаллического наноразмерного материала  $\text{SnO}_2$  проводили в ходе высокотемпературной обработки ксерогеля в атмосфере воздуха при 600 °C [9, 10].

Введение церия в материал наноразмерного диоксида олова проводили методом пропитки его растворами  $\text{CeCl}_3$  разной концентрации ( $0,4 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Дальнейшее формирование материалов проводили в ходе их высокотемпературной обработки в режиме программируемого нагрева с изотермическими остановками в течение 80 мин при температурах, которые соответствуют температурам ступенчатого разложения  $\text{CeCl}_3$  [11]. При этом для предотвращения возможности укрупнения наночастиц сенсорного материала разложение  $\text{CeCl}_3$  на поверхности  $\text{SnO}_2$  ограничивали температурой 620 °C.

Изучение морфологии синтезированных наноматериалов проводили с использованием трансмиссионного электронного микроскопа ПЭМ-125К при ускоряющем напряжении 100 кВ. При анализе распределения частиц по размерам использовали программу ImageJ.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифрактометра «D8 Advance» («Bruker», Германия) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$ .

Газочувствительный слой адсорбционно-полупроводниковых сенсоров изготавливали из полученного наноразмерного диоксида олова. Для этого материал смешивали с 3 % раствором карбоксиметилцеллюлозы до образования однородной пасты, которую наносили на подготовленные керамические платы размером  $2,0 \times 2,0 \times 0,3$  мм. Эти платы имели с одной стороны платиновый нагреватель, а с другой — платиновые измерительные контакты, между которыми помещали газочувствительный слой. Далее платы с нанесенным чувствительным слоем сушили в течение 30 мин на воздухе сначала при комнатной температуре, а затем при 90 °C. После этого их спекали при ограниченном доступе воздуха по специальной температурной программе до 620 °C [12]. После высокотемпературного спекания платы с чувствительным слоем распаивали в цоколи, выходы которых подсоединяли к электрическому стенду для измерения параметров полученных сенсоров [13]. Перед измерениями для стабилизации характеристик сенсоров их предварительно тренировали при температуре 405 °C, периодически подавая на них водородно-воздушную смесь, содержащую 1000 м. д.  $\text{H}_2$ .

В качестве меры чувствительности сенсора ( $\gamma$ ) принимали отношение величины электрического сопротивления сенсора в воздухе ( $R_0$ ) к величине его сопротивления в присутствии 40 м. д. водорода ( $R_{\text{H}_2}$ ). Выбор величины при этой концентрации водорода обусловлен линейным участком зависимости отклика сенсора в диапазоне 0—100 м. д.  $\text{H}_2$ . Тестируемые водородно-воздушные смеси с концентрацией 40 и 1000 м. д.  $\text{H}_2$  аттестованы в Укрметтестстандарте.

Для исследования каталитической активности сенсорных наноматериалов готовили катализаторы по методике приготовления сенсоров. Для формирования поверхности катализаторов образцы перед

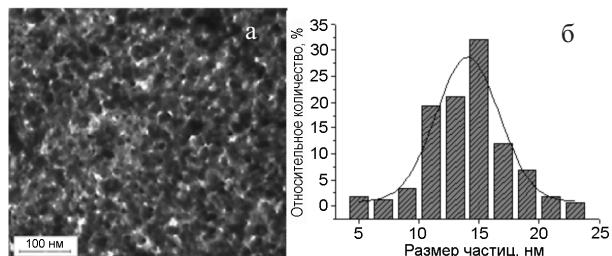


Рис. 1. ТЭМ-микрофотография материала  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  (а) и гистограмма распределения его частиц по размерам (б).

измерением каталитической активности прогревали в диапазоне температур от 20 до 370 °C в реакционной смеси. Каталитическую активность образцов в реакции окисления водорода измеряли в установке проточного типа в водородно-воздушной смеси, содержащей 1000 м. д.  $\text{H}_2$ , в температурном интервале 20—430 °C. Навеска катализатора составляла 0,25 г, скорость газового потока — 50 мл/мин. Анализ состава реакционной смеси проводили хроматографическим методом на газовом хроматографе «SHIMADZU» с использованием детектора по теплопроводности. Мерой каталитической активности нанесенных Се-содержащих сенсорных наноматериалов служила температура практического полного превращения водорода  $T_{100}$ .

Исследование полученных наноразмерных церийсодержащих материалов на основе  $\text{SnO}_2$  методом ТЭМ показало, что размер их частиц находится в диапазоне 6—25 нм, а средний размер составляет 15 нм (рис. 1), что в целом соответствует размерам частиц недопированного церием материала диоксида олова [14].

Анализ дифрактограмм материалов  $\text{SnO}_2$ , допированных церием, показал присутствие только фазы кассiterита. Для возможности идентификации церийсодержащих фаз в наноматериалах был специально приготовлен образец с заданным содержанием церия (5 % мас. Се) по методике получения и формирования сенсорных Се-содержащих материалов. На дифрактограмме образца обнаружены рефлексы диоксида церия  $\text{CeO}_2$  ( $a = 0,542$  нм) [15], который кристаллизуется в кубической ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) гранецентрированной решетке структуры флюорита ( $\text{CaF}_2$ ).

Синтезированные наноматериалы с добавками церия исследованы в качестве катализаторов в реакции окисления  $\text{H}_2$ . Как видно из рис. 2, наличие церия в нанесенных системах на основе  $\text{SnO}_2$  приводит к резкому увеличению каталитической активности всех исследованных образцов. Разница температур полного превращения водорода для них по сравнению с величиной  $T_{100}$  для  $\text{SnO}_2$  значительна и

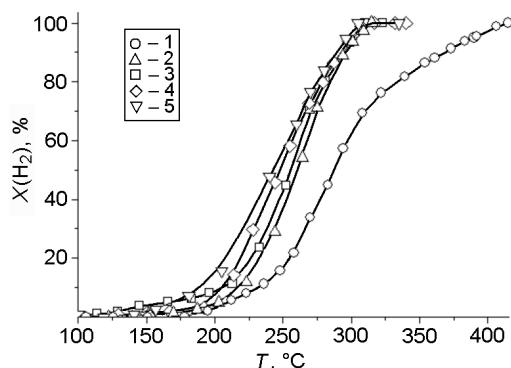


Рис. 2. Зависимость степени превращения водорода от температуры на катализаторах  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ , полученных пропиткой растворами  $\text{CeCl}_3$  различной концентрации: 1 — без пропитки; 2 —  $0,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 —  $0,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 4 —  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 5 —  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

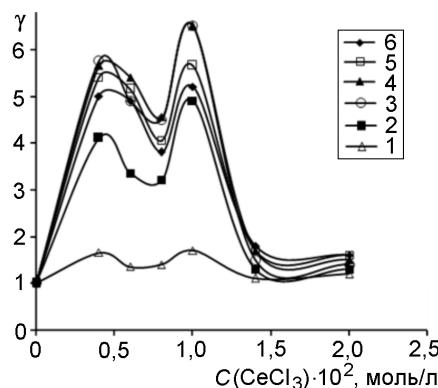


Рис. 3. Зависимость чувствительности к 40 м. д.  $\text{H}_2$  сенсоров на основе  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ , полученных пропиткой растворами  $\text{CeCl}_3$  различной концентрации, при разных температурах сенсоров: 1 — 260; 2 — 295; 3 — 325; 4 — 350; 5 — 380; 6 — 405 °C.

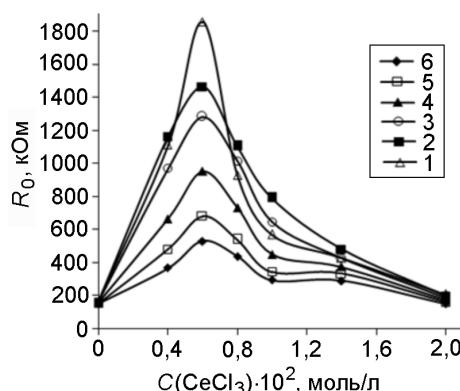


Рис. 4. Зависимость величины электрического сопротивления на воздухе сенсоров на основе  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ , полученных пропиткой растворами  $\text{CeCl}_3$  различных концентраций, при разных температурах сенсоров: 1 — 260; 2 — 295; 3 — 325; 4 — 350; 5 — 380; 6 — 405 °C.

составляет от 94 до 106 °C (рис. 2). Вместе с тем при увеличении концентрации пропиточных растворов  $\text{CeCl}_3$  для исследуемого ряда катализаторов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  каталитическая активность повышается незначительно — разница температур полного превращения водорода составляет от 2 до 12 °C. Следует отметить, что процесс окисления  $\text{H}_2$  на всех полученных церийсодержащих материалах начинается при температурах выше 100 °C, при этом с увеличением температуры скорость окисления водорода возрастает. Практически полная конверсия водорода на образцах  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  проходит при температурах 305—317 °C (рис. 2).

Для исследования влияния каталитической активности синтезированных наноматериалов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  на чувствительность к водороду сенсоров на их основе изучены характеристики этих сенсоров: электрическое сопротивление на воздухе ( $R_0$ ) и чувствительность ( $\gamma$ ) к 40 м. д.  $\text{H}_2$ . Как видно из рис. 3, добавки церия увеличивают чувствительность к водороду при всех температурах работы сенсоров. При этом зависимость чувствительности от концентрации пропиточного раствора хлорида церия имеет полигиперболический характер. Наибольшую чувствительность имеют сенсоры, полученные пропиткой газочувствительного слоя раствором хлорида церия с концентрацией  $0,4 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л (рис. 3).

Как видно из рис. 4, зависимости электрического сопротивления сенсоров в воздухе  $R_0$  от концентрации раствора хлорида церия имеет вид кривых с максимумом, который приходится на концентрацию  $0,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{CeCl}_3$  при всех рабочих температурах сенсоров.

Для объяснения полученных результатов необходимо учесть, что для проявления активности нанесенных катализаторов (каким является газочувствительный слой сенсора) важную роль играют активные центры на границе между частицами нанесенного компонента и носителя [16]. Такая граница является местом сосредоточения активных центров, на которых может осуществляться хемосорбция реагирующих веществ, способствующая протеканию каталитической реакции. В то же время на такой границе осуществляется непосредственный контакт частиц катализатора и полупроводникового материала, в результате чего процессы с участием электронов, возникающие в ходе каталитической реакции, влияют на электрическую проводимость полупроводникового сенсора.

Для сенсоров с малым содержанием введенного церия, полученных из растворов  $\text{CeCl}_3$  с концентрациями до  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л, зависимости чувствительности к  $\text{H}_2$  и величины электрического сопротивления сенсоров на воздухе от концентрации

церия в пропиточном растворе  $\text{CeCl}_3$  проходят через максимум для всех исследованных температур сенсоров (рис. 3 и 4). Такое поведение сенсоров можно объяснить изменением числа активных центров на границе между частицами диоксида олова и церия: действительно, при введении церия в наноразмерный  $\text{SnO}_2$  из раствора  $0,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{CeCl}_3$  количество активных центров, на которых хемосорбируется кислород, увеличивается, что приводит к возрастанию электрического сопротивления сенсора на воздухе  $R_0$  (рис. 4). Вследствие этого увеличивается скорость каталитической реакции окисления  $\text{H}_2$ , что, в свою очередь, приводит к увеличению чувствительности сенсора к водороду при всех исследованных температурах (рис. 3). Следует отметить, что для исследованных Ce-содержащих сенсоров на основе наноматериалов даже при низких температурах сенсоров (например, при минимальной рабочей температуре сенсоров  $260^\circ\text{C}$ ) наблюдается зависимость чувствительности сенсоров от концентрации введенного церия, так как при этой температуре уже протекает каталитическая реакция окисления водорода на всех исследуемых образцах, что было установлено экспериментально (рис. 2). При введении большего количества диоксида церия в газочувствительный слой сенсора (из растворов  $\text{CeCl}_3$  с концентрацией  $0,4—0,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л) продолжает увеличиваться величина электрического сопротивления сенсора на воздухе, а чувствительность сенсоров при их высоких рабочих температурах практически достигает максимальных значений. При введении церия из более концентрированных растворов (от  $0,6 \cdot 10^{-2}$  до  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{CeCl}_3$ ) в наноразмерный диоксид олова, вероятно, начинается укрупнение частиц активного компонента с образованием кластеров  $\text{CeO}_2$ . Это приводит к уменьшению количества хемосорбированного на границах кислорода, и, вследствие этого, к уменьшению величины  $R_0$  и  $\gamma$  (рис. 3 и 4). Последующее наблюдаемое увеличение чувствительности сенсоров (рис. 3) при использовании растворов с большей концентрацией хлорида церия ( $0,8 \cdot 10^{-2}—1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л) может быть обусловлено свойствами самого диоксида церия. Известно, что  $\text{CeO}_2$  имеет повышенную кислородную емкость и подвижность кислорода [17], за счет чего и проявляется достаточно высокая его каталитическая активность в реакциях окисления. Это свойство нанесенной фазы диоксида церия, по-видимому, проявляется при агрегации частиц  $\text{CeO}_2$  на поверхности, которая, судя по полученным экспериментальным данным, достигается при использовании растворов  $\text{CeCl}_3$  с концентрацией выше  $0,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Относительно большее значение максимальной величины  $\gamma$ , которая отвечает большим

концентрациям  $\text{CeCl}_3$  в растворе для пропитки (рис. 3), по сравнению с величиной  $\gamma$  для сенсоров, полученных с использованием раствора  $0,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, указывает на преобладающее в этих условиях влияние агрегированного  $\text{CeO}_2$  в формировании чувствительности сенсоров (в сравнении с влиянием количества кислорода, хемосорбированного на активных центрах границы между частицами диоксида церия и диоксида олова). Вместе с тем, чтобы понять причину наблюдаемого уменьшения величины  $R_0$  (рис. 4) в этих условиях, необходимо учесть, что на электрическое сопротивление полупроводниковых материалов влияют не только каталитические процессы на его поверхности, но и особенности переноса электронов в наноматериалах [18, 19].

Известно, что структура  $\text{CeO}_2$  имеет определенное количество анионных вакансий, которые являются ответственными за нестехиометричность оксида [17] и проявляются в том, что он ведет себя, как полупроводник *n*-типа [20]. В материале газочувствительного слоя сенсора при контакте двух полупроводников *n*-типа ( $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ ) электроны могут переходить от частиц  $\text{CeO}_2$  к частицам с большим сродством к электрону ( $\text{SnO}_2$ ), как, например, установлено в случае композита  $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  [19]. Это значит, что электроны, которые освобождаются в результате каталитической реакции окисления водорода, протекающей на поверхности активного катализатора  $\text{CeO}_2$ , могут переходить к  $\text{SnO}_2$ , увеличивая его проводимость. Именно поэтому хотя чувствительность сенсоров, полученных из растворов  $\text{CeCl}_3$  данного концентрационного диапазона, для которых наблюдается достаточно высокая каталитическая активность (рис. 2), увеличивается (рис. 3), электрическое сопротивление  $R_0$  сенсоров уменьшается (рис. 4).

Для сенсоров, полученных пропиткой наноразмерного диоксида олова растворами  $1,0 \cdot 10^{-2}—1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{CeCl}_3$ , наблюдается синхронное уменьшение как величин  $R_0$ , так и  $\gamma$  (рис. 3 и 4). Вероятно, дальнейшее укрупнение (агрегация) кластеров диоксида церия, обусловливающее высокую каталитическую активность таких наноматериалов и приводящее к образованию большого количества продуктов, приводит к экранированию активных центров на границах между частицами диоксида церия и диоксида олова для доступа реагентов, что приводит к уменьшению чувствительности сенсоров к водороду. При этом на уменьшение величины  $R_0$  может также влиять и дальнейший переход электронов от диоксида церия к диоксиду олова за счет разного сродства к электронам этих двух *n*-полупроводников.

Для сенсоров, полученных из раствора хлорида церия с концентрацией раствора большей, чем  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, наблюдается практическое постоянство величин чувствительности сенсоров к водороду (рис. 3) с незначительным понижением величин электрического сопротивления сенсоров на воздухе (рис. 4). В этих условиях, вероятно, полностью блокируются все активные центры на границах между частицами диоксида олова и диоксида церия, что исключает влияние диоксида церия на чувствительность сенсоров. Именно поэтому чувствительность сенсоров с добавками CeO<sub>2</sub>, полученных на основе материалов с использованием растворов с концентрацией хлорида церия большей, чем  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, становится практически равной чувствительности сенсора без добавок (рис. 3). Вместе с тем наблюдаемое незначительное уменьшение величины  $R_0$  сенсоров может быть связано как с дальнейшим переносом электронов от CeO<sub>2</sub> в зону проводимости SnO<sub>2</sub> за счет разного сродства к электрону этих двух оксидов, так и с образованием дополнительного пути прохождения тока по проводящим кластерам из нанокристаллов диоксида церия. Это может обусловить увеличение проводимости сенсоров на основе CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, как и в случае сенсоров на основе диоксида олова с добавками оксида индия [19].

Анализ зависимостей чувствительности к 40 м. д. H<sub>2</sub> сенсоров на основе наноматериалов CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> с разным содержанием церия от температуры сенсоров показал, что для наиболее чувствительных сенсоров, полученных пропиткой из растворов CeCl<sub>3</sub> с концентрацией  $0,4 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, они имеют экстремальный характер. Такое поведение сенсоров может быть обусловлено двумя причинами. Первая — это изменение количества хемосорбированного из воздуха кислорода на поверхности газочувствительного слоя сенсора с увеличением температуры последнего [21]. Вторая возможная причина — это увеличение скорости каталитической реакции окисления водорода на введенном в газочувствительный слой диоксиде церия, что согласуется с данными по каталитической активности Ce-содержащих наноматериалов (рис. 2). Начальное возрастание скорости реакции приводит к росту чувствительности сенсоров, а затем при ее дальнейшем росте с повышением температуры скорость реакции окисления водорода за счет образования большого количества продуктов реакции может препятствовать доступу водорода к активным центрам на общих границах диоксида церия и диоксида олова. Вследствие этого чувствительность сенсоров к H<sub>2</sub>, которая зависит в основном от каталитического окисления его на таких активных центрах, уменьшается.

Следует отметить, что введение CeO<sub>2</sub> в состав газочувствительного слоя сенсоров на основе SnO<sub>2</sub> приводит к значительному повышению их чувствительности и делает их по свойствам сопоставимыми с сенсорами, газочувствительный слой которых допирован палладием [9].

Таким образом, достаточно высокая каталитическая активность в реакции окисления водорода наноразмерных церийсодержащих материалов на основе диоксида олова позволяет обеспечить значительное увеличение чувствительности адсорбционно-проводниковых сенсоров к водороду при использовании этих материалов в качестве газочувствительного слоя. Возможный механизм формирования чувствительности сенсора включает протекание гетерогенно-катализитической реакции окисления водорода на поверхности сенсора, при этом при малых концентрациях введенного диоксида церия чувствительность сенсоров определяется реакцией окисления водорода на активных центрах, находящихся на границах, образуемых частицами диоксида олова и введенного диоксида церия. При относительно больших концентрациях введенного диоксида церия чувствительность к водороду формируется под влиянием кластеров диоксида церия, увеличивающих скорость окисления водорода. С учетом достаточно высокой чувствительности церийсодержащих сенсоров к водороду диоксид церия следует считать перспективной каталитически активной добавкой к наноразмерному диоксиду олова при создании полупроводниковых сенсоров горючих и токсичных газов.

## Литература

1. Kadhim I. H., Hassan H. Abu, Abdullah Q. N. // Nano-Micro Lett. — 2016. — **8**. — P. 20—28.
2. Watson J., Ihokura K., Coles G. S. V. // Meas. Sci. and Technol. — 1993. — **4**. — P. 711—719.
3. Bin Z., Chen-bo Y., Zili Z. et al. // Sensors and Actuators B. — 2013. — **178**. — P. 418—425.
4. Barsan N., Koziej D., Weimar U. // Sensors and Actuators B. — 2007. — **121**. — P. 18—35.
5. Luo Y., Zhang C., Zheng B. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2017. — **42**, N 31. — P. 20386—20397.
6. Yamazoe N., Miura N. // Chem. Sens. Technol. — 1992. — **4**. — P. 20—41.
7. Aneggi E., Boaro M., Colussi S. et al. // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. — 2016. — **50**. — P. 209—242.
8. Patsalas P., Logothetidis S., Sygellou L., Kennou S. // Phys. Rev. B. — 2003. — **68**, N 3. — P. 035104-1—035104-13.
9. Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Sokovykh E. V. et al. // Sensors and Actuators B. — 2014. — **196**. — P. 298—305.

10. Sokovykh E. V., Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Matushko I. P. // J. Therm. Anal. and Calorim. — 2015. — **121**, N 3. — P. 1159—1165.
11. Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Matushko I. P., Chubaevskaya N. V. // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2015. — **89**, N 3. — P. 472—476.
12. Sokovykh E. V., Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Matushko I. P. // Nanoscale Res. Lett. — 2017. — **12**. — P. 383—390.
13. Fedorenko G. V., Oleksenko L. P., Maksymovych N. P., Matushko I. P. // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2015. — **89**, N 12. — P. 2259—2262.
14. Олексенко Л. П., Максимович Н. П., Соковых Е. В., Матушко И. П. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 2. — С. 113—118. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 115—120 (Engl. Transl.)].
15. ASTM diffraction date cards of X-ray diffraction data. American Society for testing and materials. — Philadelphia, 1946—1996.
16. Jaramillo T., Jørgensen K., Bonde J. et al. // Science. — 2007. — **317**. — P. 100—102.
17. Иванова А. С. // Кинетика и катализ. — 2009. — **50**, № 6. — С. 831—849.
18. Seal S., Shukla S. // JOM. — 2002. — **54**. — P. 35—38.
19. Бельшева Т. В., Спиридонова Е. Ю., Громов В. Ф. и др. // Журн. физ. химии. — 2010. — **84**, № 12. — С. 2312—2318.
20. Hermann J., Ramaroson E., Tempere J., Guilleux M. // Appl. Catal. — 1989. — **53**. — P. 117—134.
21. Zhang X. H., Li G. J., Kawi S. // Sensors and Actuators B. — 1999. — **60**. — P. 64—70.

Поступила в редакцию 24 мая 2018 г.  
В окончательном варианте 13 июня 2018 г.

## Вплив каталітичної активності нанокомпозитів $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ на чутливість до водню сенсорів на їх основі

Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, Г. О. Аринархова

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64, Київ 01601, Україна. E-mail: olexludmil@ukr.net

Показано, що введення церію до складу сенсорних наноматеріалів на основі діоксиду олова приводить до значного збільшення їх каталітичної активності, що обумовлює збільшення чутливості до  $H_2$  адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Запропоновано механізм гетерогенно-кatalітичної реакції окиснення водню на поверхні, який включає як реакції за участю хемосорбованого кисню на межі поділу між наночастинками діоксиду олова і введеного діоксиду церію, так і реакції за участю  $\text{CeO}_2$ .

**Ключові слова:** нанорозмірні матеріали,  $\text{SnO}_2$ , церій, каталіз, окиснення водню, адсорбційно-напівпровідникові сенсори.

## Influence of Catalytic Activity of $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ Nanocomposites on Sensitivity to Hydrogen of Sensors on Their Base

L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, H. O. Arinarkhova

Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Volodumurska St., 64, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: olexludmil@ukr.net

*It was found that addition of cerium to composition of sensor nanomaterials based on tin dioxide leads to significant increasing their catalytic activity, which is a reason of increasing the sensitivity to  $H_2$  of adsorption semiconductor sensors. The mechanism of the heterogeneous catalytic reaction of hydrogen oxidation on the surface is proposed, which includes both reactions involving chemisorbed oxygen at the interface between nanoparticles of tin dioxide and introduced cerium dioxide, and reactions involving  $\text{CeO}_2$ .*

**Key words:** nanosized materials,  $\text{SnO}_2$ , cerium, catalysis, hydrogen oxidation, adsorption semiconductor sensors.