

На правах рукописи

Медведева Елена Александровна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ РТ/С ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО  
РАСПЫЛЕНИЯ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ  
ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор кафедры «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии» (Национального исследовательского университета, МАИ)  
Баранов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: Нестеров Сергей Борисович, доктор технических наук, профессор  
Президент Российского Научно-технического  
Вакуумного общества

Карелин Алексей Павлович, кандидат технических наук, инженер АО «НПО «СПАРК»

Ведущая организация: РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2017 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», подразделение 219.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» (Ленинский проспект, д.4) и в сети Internet <http://www.misis.ru>

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:  
Д 212.132.06

доктор физико-математических наук, профессор

В.Г. Костишин

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.**

### **Актуальность темы**

Измерения концентрации токсичных газов актуально в технологии производства материалов и приборов электронной техники. Необходимость точного контроля токсичных газов и обнаружения загрязнений окружающей среды в последнее время возросла из-за быстрого развития разнообразных отраслей экономики. Наибольшему риску воздействия подвергаются работники предприятий по очистке сточных вод, шахтеры, металлурги, работники химических предприятий и др.

Так, например, для предприятий и организаций, деятельность которых связана с бурением, испытанием нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин и эксплуатацией объектов добычи, сбора, подготовки, транспорта и хранения нефти, газа и газового конденсата на месторождениях необходим контроль содержания сероводорода в воздухе.

Отравление угарным газом, одним из опаснейших токсичных газов, наиболее часто происходит при вдыхании продуктов горения на пожарах или при создании чрезвычайных ситуаций при авариях на крупных заводах, предприятиях, добычах, связанных с угарным газом. Значительное количество угарного газа выделяется при работе предприятий химической и металлургической промышленности. В крупных городах основная доля выделяемого угарного газа приходится на автомобильный транспорт. Аналогичные задачи актуальны также и в таких областях как химия, биотехнология и медицина.

В связи с этим, идет постоянная разработка полноценных, недорогих, портативных газовых датчиков.

Достаточной селективностью и точностью определения токсичных газов обладают только электрохимические сенсоры (ЭХС). В ЭХС аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса на чувствительном элементе сенсора - рабочем электроде. Рабочий электрод ЭХС состоит из каталитически активного слоя, нанесенного на тонкую газопроницаемую подложку, в качестве которой, как правило, используются различные виды пористого фторопласта

Таким образом, необходима разработка технологии, позволяющей изготавливать электроды в промышленных масштабах и обеспечивающей воспроизводимость основных характеристик сенсоров на их основе и экономичность данного производства.

### **Степень разработанности темы исследования.**

В настоящее время синтез электродов для электрохимических сенсоров (ЭХС) производится в основном с помощью метода трафаретной печати. Одним из основных недостатков трафаретной печати является высокая толщина пленок, что не всегда допустимо при создании каталитических слоев, основным

требованиям к которым является хорошая газопроницаемость. Кроме того, данный метод не позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов, высокой чистоты катализатора и не является экономичным.

Методы магнетронного распыления позволяют производить электроды по групповой технологии, что позволяет значительно улучшить воспроизводимость результатов, а кроме того обеспечивают чистоту композита.

Однако на данный момент времени работы по нанесению платинографитового композита напрямую на пористую фторопластовую подложку, для использования в качестве электродов в ЭХС, отсутствуют.

**Целью работы** являлись исследование и разработка технологии изготовления электродов высокоселективных электрохимических газовых сенсоров со структурой и свойствами, обеспечивающими автоматический непрерывный мониторинг сероводорода и монооксида углерода в широком диапазоне их концентраций.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка технологии формирования тонкопленочных нанокомпозитных Pt/C катализаторов.
2. Исследование электрофизических и электрохимических свойств тонкопленочных Pt/C катализаторов в зависимости от параметров технологического процесса и концентрации платины в Pt/C композите.
3. Исследование параметров электрохимических сенсоров  $H_2S$  и  $CO$  с тонкопленочными нанокомпозитными Pt/C электродами.
4. Проведение сравнительного анализа характеристик электрохимических сенсоров с тонкопленочными нанокомпозитными Pt/C катализатором с коммерческими прототипами.

### **Научная новизна**

1. Впервые исследован процесс формирования тонкопленочных нанокомпозитных каталитически активных Pt/C слоев на пористые фторопластовые подложки и разработана технология изготовления электродов для электрохимических газовых сенсоров методом магнетронного со-распыления.
2. Впервые исследованы электрохимические свойства активной поверхности Pt/C катализатора, напыленного на пористую фторопластовую подложку, с помощью метода циклической вольтамперометрии.
3. Показано, что более высокая селективность к угарному газу разработанного Pt/C рабочего электрода в сравнении с электродом, изготовленным по традиционной технологии, связана с формированием частиц платины с большим разбросом их размеров и более высокими кристаллографическими индексами.
4. Впервые определены параметры и характеристики электрохимических сенсоров  $H_2S$  и  $CO$  с тонкопленочными нанокомпозитными Pt/C электродами.

### **Практическая значимость работы.**

Впервые синтезированы электроды для электрохимических сенсоров методом магнетронного распыления с высокой воспроизводимостью в промышленных масштабах по групповой технологии.

Применение Pt/C катализатора на пористых фторопластовых подложках позволило улучшить основные характеристики газовых сенсоров сероводорода и угарного газа, такие как селективность, чувствительность, порог обнаружения, время срабатывания

Полученные сенсоры позволяют расширить диапазон измерения концентрации токсичных газов, вследствие их высокой селективности, воспроизводимости и стабильности рабочих характеристик.

### **Методы исследования**

Структура и морфология пленочных покрытий была изучена с помощью Pt/C сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV, энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Tech, конфокального рамановского микроскопа с возможностью работы в режиме атомно-силового микроскопа WITec alpha300 RA.

Оценка реальной площади поверхности осуществлялась методом циклической вольтамперометрии с применением потенциостата “Элинс” *PS – 8 nano*.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Технология магнетронного со-распыления мишеней графита и металлической платины позволяет создать тонкопленочный нанокompозитный материал с требуемыми характеристиками.

2. Результаты исследования химического состава приповерхностного слоя, структуры и свойств электрода, процентного содержания платины и толщины напыляемого слоя позволяют сделать заключение о формировании в тонкопленочном нанокompозитном материале при магнетронном со-распылении платины и графита частиц платины различных размеров с высокими кристаллографическими индексами, что приводит к высокой селективности ЭХС к основным токсичным газам и CO, в частности.

3. Экспериментальные данные по исследованию характеристик ЭХС с жидким сернокислотным электролитом свидетельствуют об эффективности рабочего электрода сенсора с тонкопленочным нанокompозитным Pt/C катализатором.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 12-ом международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого те-

ла», 12-ой научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», XXIX Международная выставка «Eurosensors 2015», 23-ей научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии-2016».

### **Личный вклад автора**

Автором выполнена часть работы, связанная с подбором и оптимизацией режимов работы установки магнетронного распыления и методов формирования тонких пленок. Автором проведены все эксперименты по исследованию каталитических свойств пленок и выполнена большая часть измерений характеристик изготовленных электрохимических сенсоров. Автором проведен анализ и обобщение результатов всех проведенных экспериментов. Подготовка публикаций проведена автором совместно с соавторами.

### **Реализация результатов работы**

Разработанная технология магнетронного напыления тонкопленочных Pt/C нанокompозитных электродов внедрена в технологический процесс ФГУП «СПО «Аналитприбор» и ООО «ИЗОВАК».

Налажен серийный выпуск электрохимических сенсоров на сероводород и угарный газ с электродами нового типа.

Экономический эффект от внедрения разработанной технологии составил порядка 3,5 млн.руб. в 2016 году.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 научных статей опубликованных в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 7 работ, в том числе 5 тезисов докладов, были опубликованы в прочих изданиях.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 112 страницах машинописного текста, списка литературы из 105 наименований и содержит 39 рисунков и 18 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи диссертации. Сформулирована научная новизна, практическая значимость полученных в работе результатов и научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе**, основываясь на литературных данных, отмечено, что существующие методы изготовления катализаторов, позволяют производить их в достаточных для коммерческих целей количествах, обеспечивая определенную

воспроизводимость их параметров и характеристик. Однако не решен вопрос селективности, катализаторов, полученных подобным образом.

Сделано предположение, что новая технология, основанная на магнетронном распылении композитной мишени, позволит не только автоматизировать процесс изготовления электродов, снизить расход платины в электрохимическом датчике в три раза за счет уменьшения толщины активного слоя, добиться повторяемости результатов (сопротивления электродов, величины фоновых токов, коэффициента чувствительности), но и добиться селективности, за счет возможности контроля свойств создаваемого композита.

Показано, что новая технология позволит избежать процедуры очистки поверхности электрода от продуктов требующих последующей химической отмывки.

**Во второй главе**, приведена поэтапная реализация технологии изготовления электродов ЭХС методом магнетронного распыления, а также результаты анализа структуры поверхности каталитических Pt/C слоев.

В качестве технологической установки для магнетронного распыления была использована модифицированная установка вакуумного напыления ВУ-1А. В качестве оптимальной конфигурации магнетрона был выбран протяженный планарный магнетрон постоянного тока для работы с мишенями непосредственного охлаждения.

В главе обосновано применение комбинированной платино-графитовой мишени и использование фторопласта марки ФМ-400 (ПТФЭ) пористостью 50%, диаметром пор 1 мкм и толщиной 300 мкм в качестве подложки для нанесения катализатора.

Кроме того, сформулированы основные требования, предъявляемые к получаемым тонкопленочным нанокompозитным каталитическим Pt/C слоям:

- высокая пористость для обеспечения газовой диффузии, но не приводящая к невоспроизводимости показаний сенсора (газопроницаемость – 0,2 – 0,6 л/мин);

- высокая проводимость для обеспечения оптимального токосъема, увеличения времени и стабильности работы электрохимического сенсора (сопротивление – не более 100 Ом на расстоянии 1 см);

- толщина электрода должна обеспечивать создание оптимального диффузионного слоя, при одновременном образовании эффективного двойного электрического слоя на поверхности электрода (толщина слоя – 0,1 – 1 мкм);

- максимальная чистота композита. Наличие примесей в пленке на уровне 1 % приводит к существенному увеличению фоновых токов, сокращает время работы сенсора, а также может в ходе эксплуатации привести к ложным срабатываниям сенсора.

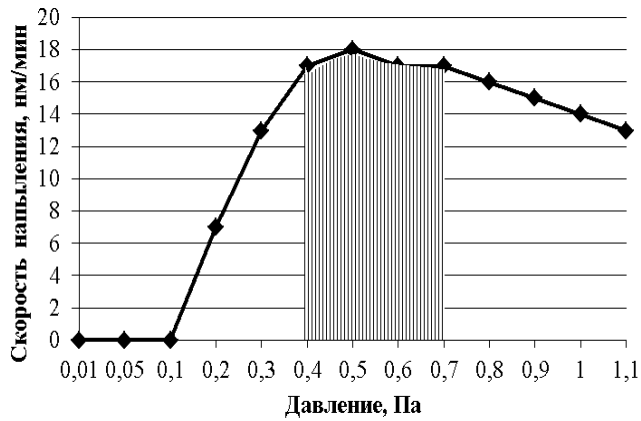


Рисунок 1- Зависимость скорости осаждения от давления рабочего газа.

В данной главе определены основные параметры магнетронной системы: скорость осаждения пленок, расстояние мишень - подложка, размеры зоны эрозии, материал мишени и рабочее давление.

Основной параметр, влияющий на скорость распыления – это давление рабочего газа (аргона) в камере. При проведении исследований были получены следующие результаты (рис.1).

Рассмотрев полученную зависимость, выделили следующие области значений давления:

- ниже 0,1 Па: процесс напыления невозможен;
- 0,1-0,3 Па: плазма загорается, однако процесс в данной области нестабилен. Наблюдаются периодические скачки напряжения и тока, плазма «мерцает», что приводит к очень низким скоростям распыления;
- 0,4-0,7 Па: область стабильной работы магнетрона. Небольшой скачок тока наблюдается только в начале распыления в течение 1-2 минут. Затем система работает стабильно;
- выше 0,7 Па: магнетрон работает стабильно, но начинается снижение скорости роста пленки. Данный факт связан, возможно, с эффектом перераспыления ионов композита быстрыми ионами: за счет высокой концентрации атомов аргона ионы композита сталкиваясь с ними, отлетают в направлении противоположном подложке.

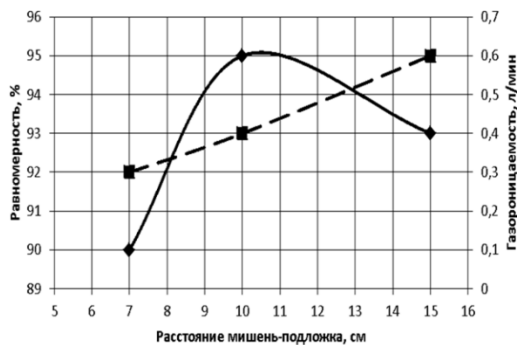


Рисунок 2 - Соотношение равномерности напыления подложки и газопроницаемости электрода в зависимости от расстояния мишень-подложка

Для максимальной скорости осаждения подложка должна быть размещена так близко к мишени, как это возможно при сохранении внешних очертаний области плазмы. В нашем случае расстояние мишень-подложка изменялось от 7 до 13 см. График соотношения равномерности напыления подложки и газопроницаемости элект-



трода в зависимости от расстояния мишень-подложка представлен на рисунке 2.

В ходе работы была определена зависимость скорости распыления графитовой мишени от глубины эрозии мишени. Первоначально результаты были получены для графитовой мишени. На основании полученных результатов было сделано заключение, что толщина платиновой полосы должна быть не более 4 мм, так как изменение глубины эрозии мишени при распылении на большую величину приводит к уменьшению скорости роста пленок на 35% по отношению к первоначальному значению.

При анализе влияния данного параметра было получено уравнение регрессии, отражающее зависимость скорости распыления от толщины платиновой полосы, поскольку оценка данного параметра наиболее точна.

$$v = 12.031 \cdot d^{0.241}$$

На рисунке 3 представлена зависимость скорости распыления композитной мишени в зависимости от глубины её эрозии.

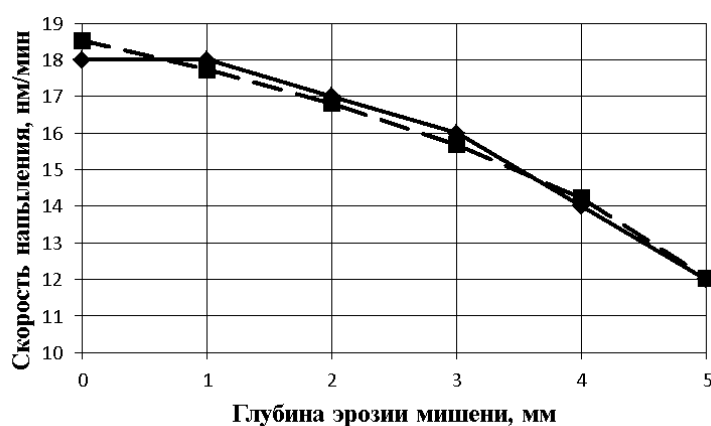


Рисунок 3 - Зависимость скорости напыления от глубины эрозии (сплошная линия – экспериментальный результат, пунктир - расчетные данные).

Анализ поверхности полученного Pt/C композита синтезированного при выбранных параметрах системы, был проведен с помощью различных видов микроскопии.

На изображениях чистой и напыленной подложки, сделанных с помощью микроскопа универсального Биомед 6 видно, что полученная мелкодисперсная пленка точно повторяет рельеф подложки. Однако, в узлах «ромбов» подложки частицы платины агломерируют.

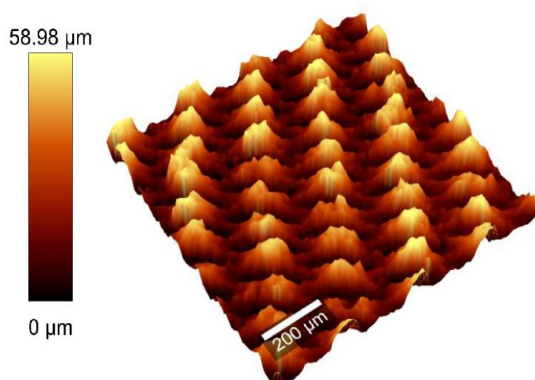


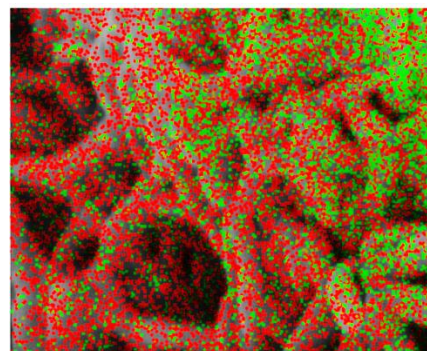
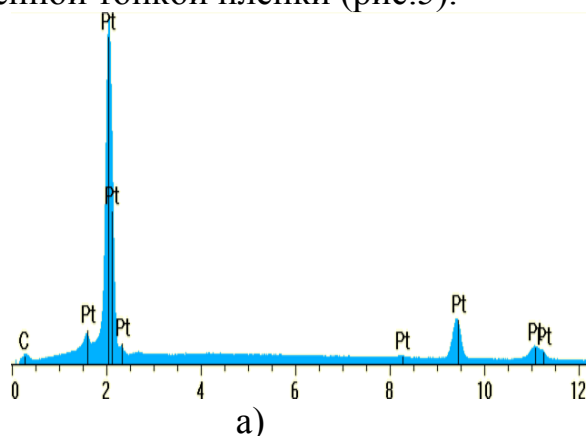
Рисунок 4 - Топография платино-графитового композита

Более детальное исследование поверхности с помощью конфокального рамановского микроскопа с возможностью работы в режиме атомно-силового микроскопа WITec alpha300 RA (рис.4) подтверждает агломерацию частиц платины в узлах решетке.

В ходе данного исследования, на основании

полученных рамановских спектров, было доказано, что углерод, присутствующий в композите – аморфной формы.

Проведя дополнительно исследование поверхности композита с помощью энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Tech и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV, была доказана чистота полученной тонкой пленки (рис.5).



а)

б)

Процентное соотношение платины и графита в двух произвольных точках:

Element	Wt%	At%
Pt	92.75	44.07
C	7.25	55.93
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Element	Wt%	At%
Pt	92.48	43.10
C	7.52	56.90
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Рисунок 5 - Результаты исследования полученного Pt/C композита с помощью а) энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Tech; б) сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV(красным цветом указаны частицы углерода, зеленым – платины)

Опираясь на полученные данные и учитывая, что содержание платины в композите выше перколяционного порога (15-20% атм.%), можно заключить, что кластеры платины образуют перколяционную сетку, приводящую к металлической проводимости пленок. Стабильность данной пленки будет отвечать за стабильность показаний сенсора.

Таким образом, оптимальным для работы электрода, будет такая толщина каталитического слоя, которая позволит обеспечить стабильность перколяционного механизма проводимости платины в графите, сохраняя при этом максимально развитую поверхность и пористость композита.

**В третьей главе** приведено краткое описание электрохимического способа оценки каталитической активности напыленных и «намазного» рабочих электродов – метода циклической вольтамперометрии, описано устройство трехэлектродной ячейки с жидким электролитом, используемой для проведения исследований.

Также, дано обоснование выбора электролита для ЭХС, приведено подробное описание методики проведения электрохимических исследований.

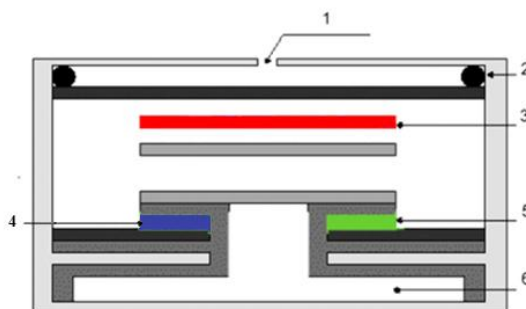


Рисунок 6 - Схема устройства ЭХС. 1 - диффузионный барьер; 2 - фиксирующее кольцо; 3 - рабочий электрод; 4 - электрод сравнения; 5 – компенсационный (вспомогательный) электрод; 6 - электролит.

В ходе работы проведены предварительные исследования полученных образцов электродов, установленных непосредственно в трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 6), методом циклической вольтамперометрии для расчета площади электрохимически активной поверхности катализатора на электроде, определения максимальной каталитической активности образцов и оптимальной толщины катализатора на электроде.

В ходе электрохимических исследований определены образцы электродов, обладающие наибольшей площадью поверхности катализатора.

При анализе циклических вольтамперограмм (ЦВА) на основании положения пика адсорбции СО и того факта, что ширина пика данного пика для намазного электрода составляет 20 -30 мВ, а для напыленного – 120-300 мВ, сделан вывод, что намазной электрод состоит из кластеров платины примерно одного размера с преобладанием грани (100).

В тоже время для напыленного электрода наличие кластеров различных размеров и граней разной ориентации приводит к смещению и уширению пиков на ЦВА. Данный факт объясняет увеличение селективности напыленного электрода по отношению к намазному, поскольку поведение граней платины в отношении адсорбции и способности окисления СО с низкими кристаллографическими индексами диаметрально противоположно поведению граней с высокими кристаллографическими индексами.

Проведена оценка фоновых токов и коэффициентов чувствительности ЭХС к угарному газу.

На основании анализа газопроницаемости пленки, развития ее поверхности, а также оценки стабильности показаний ЭХС во времени, была определена оптимальная толщина получаемого тонкопленочного нанокompозитного Pt/C катализатора – 400 - 450 нм. Очевидно, при данной толщине пленки обеспечивается стабильный во времени механизм перколяционной проводимости полученного композита.

По результатам исследований выбраны образцы для проведения дальнейших исследований параметров и характеристик ЭХС

**В главе 4** исследованы следующие параметры и характеристики образцов электрохимических сенсоров с Pt/C электродами, синтезированными методом магнетронного распыления на пористой фторопластовой подложке: чувствительность, перекрестная чувствительность, время отклика (время установления показаний), долговременная стабильность, температурная зависимость фоновых токов и коэффициента чувствительности, зависимость чувствительности ЭХС от давления, зависимость чувствительности ЭХС от влажности, воспроизводимость ЭХС, предел обнаружения, дрейф сигнала. Все исследования проводились на стендовом оборудовании, аттестованном метрологическими службами предприятия.

Характеристики выбранных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – характеристики ЭХС, выбранных для проведения испытаний

№ образца	Содержание платины, вес. %	Сопротивление электрода, Ом	Толщина слоя, нм	Площадь электрохимически активной поверхности катализатора на электроде ЭХС, $10^3 \text{ см}^2$	Фоновый ток, мкА	Чувствительность к СО, мкА/мг/м <sup>3</sup>	Чувствительность к H <sub>2</sub> S, мкА/мг/м <sup>3</sup>
3	90	15	400	0,06	0,01	0,0064	0,45
5	70	74	430	0,05	0,1	0,0048	0,3
6 (намазн.)	100%	10	1000	2,3	0,05	0,2	0,4

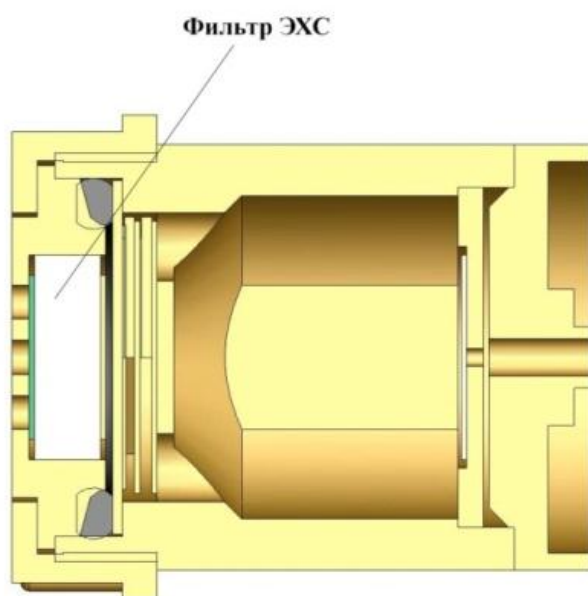


Рисунок 7 - ЭХС №6 с фильтром.

необходимая селективность, поскольку отклик ЭХС №6 на сероводород находится в пределах фоновых токов.

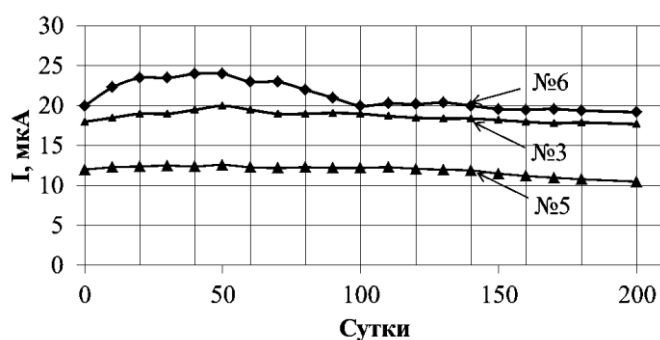


Рисунок 8 - Изменение чувствительности ЭХС во времени.

Оценка температурной зависимости. ЭХС  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}$  выявила необходимость введения соответствующих температурных коэффициентов для приборов, использующих данные сенсоры.

По результатам испытаний зависимости показаний ЭХС от давления и влажности можно заключить, что коррекции показаний по изменению данных параметров приборах не потребуется.

При проведении сравнительного анализа параметров разработанных ЭХС с основными аналогами, выпускаемыми серийно (рис.9), сделан вывод, что изготовленные на основе разработанных электродов сенсоры обладают в 3,5 раза большей чувствительностью, в 10 раз более низкими фоновыми токами, сопоставимыми временами отклика и пределами обнаружения газов.

В ходе работы для исключения перекрестной чувствительности и увеличения селективности конструкция ЭХС №6 была доработана с учетом установки фильтра с наполнителем в виде химически активного поглотителя кислых газов (рис. 7), подобранного таким образом, чтобы не создавать дополнительного пневматического сопротивления.

Из анализа данных по перекрестной чувствительности можно заключить, что установкой фильтра достигнута необ-

При выборе электродов для серийного производства уровня сероводорода был выбран электрод №3 вследствие большей долговременной стабильности (изменение показаний составило всего 1,2 % за полгода) (рис. 8), воспроизводимости (все показания лежат в пределах доверительного интервала) и низких фоновых токов ЭХС на его основе.

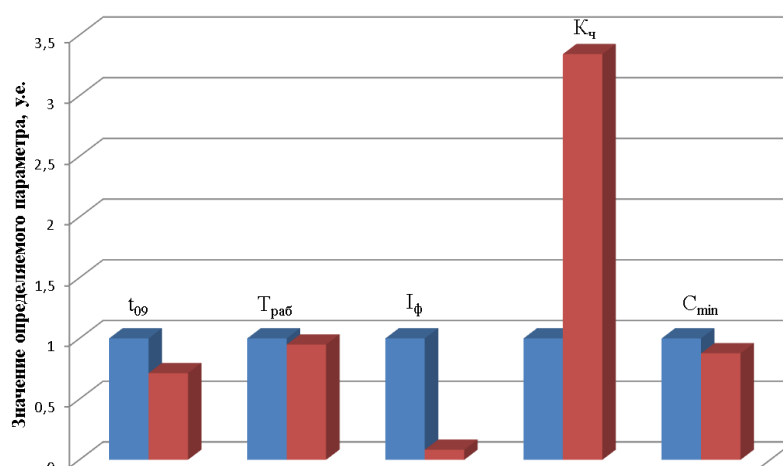


Рисунок 9 - Сравнение характеристик разработанных сенсоров (столбцы справа) проводилось в отношении характеристик сенсоров следующих основных производителей: Alphasense (Великобритания), City Technology (Великобритания), Drager (Германия), Nemoto (Япония); MST (Германия).

**В заключении** сформулированы основные выводы, научные и практические результаты работы, перспективные направления для дальнейшей экспериментальной деятельности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработана технология формирования тонкопленочных нанокompозитных Pt/C катализаторов методом магнетронного распыления на пористой фторопластовой подложке для применения в качестве электродов электрохимических сенсоров. Для реализации данной технологии:

- обоснован выбор материала подложки (фторопласт марки ФМ-400 (ПТФЭ) пористостью 50%, диаметром пор 1 мкм и толщиной 300мкм);
- обоснован выбор конфигурации композитной мишени;
- определен оптимальный режим со-распыления (рабочее напряжение – 500 В, сила анодного тока – 200 мА, рабочее давление – 0,4-0,7 Па, расстояние мишень-подложка – 10 см);
- определено оптимальное соотношение платины-углерода в составе катализатора (90% вес.).

2. В результате разработанной технологии получен рабочий электрод для электрохимических сенсоров кислых газов нового типа. Электрод включает в себя: газопроницаемую пористую фторопластовую подложку с нанесенным на нее тонкопленочным нанокompозитным Pt /C слоем, параметры которого оптимизированы с точки зрения его функционирования в качестве каталитического слоя в ЭХС угарного газа и сероводорода с сернокислым электролитом.

3. Выбран способ исследования свойств и характеристик наносимых Pt/C нанокompозитных тонких пленок в зависимости от режимов напыления и

количества платины в композите. В качестве выбранного способа исследования предложена и обоснована методика оценки циклических-вольтамперограмм сенсоров с установленными в них исследуемыми электродами. В ходе исследования сделано предположение о возможных причинах увеличения селективности напыленных электродов за счет различия на поверхностях электродов кристаллов платины с различными кристаллографическими индексами.

4. Исследованы основные параметры электрохимических сенсоров  $H_2S$  и  $CO$  в диапазоне 0,1-20 ПДК и 0,2-25 ПДК соответственно. На основе полученных данных был выбран оптимальный тип электрода, определены основные характеристики его синтеза для внедрения серийного производства электродов для ЭХЯ.

5. Проведен сравнительный анализ характеристик сенсоров с коммерческими прототипами. В ходе анализа показано, что основные характеристики близки, а в некоторых случаях превосходят характеристики конкурентов. Так, сенсоры, изготовленные на основе разработанных электродов, обладают в 3,5 раза большей чувствительностью, на более низкими фоновыми токами, сопоставимыми временами отклика и пределами обнаружения газов.

6. Результаты работы внедрены в ФГУП «СПО «Аналитприбор» и ООО «ИЗОВАК».

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.**

В дальнейшем предполагается расширить число серийных сенсоров, в которых используется технология вакуумного напыления тонкопленочных катализаторов.

### **ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

#### **Статьи из перечня изданий, рекомендованных ВАК:**

1. Медведева Е.А. Магнетронное напыление электродов электрохимических газовых датчиков. // Датчики и системы, 2014, №10, с.50-53

2. Медведева Е.А. Оценка каталитической активности электродов электрохимических ячеек, синтезированных методом магнетронного распыления с помощью метода циклической вольтамперометрии// «Контроль. Диагностика», 2015, №10, стр.29-35.

#### **Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в базы Web of Science/Scopus:**

3. Medvedeva E. A. Magnetron sputtering as a method of thin-film catalyst development for electrochemical sensors (Магнетронное распыление как метод создания тонкопленочного катализатора для электрохимических сенсоров) // Journal of Physics: Conference Series 729 (2016) 012007 (4 стр.)

4. Medvedeva E., Klochkova E., Kondelinskaya T., Baranov A., Somov A.. Thin Film Nanocomposite Electrodes for Electrochemical Sensors (Тонкопленоч-

ные нанокompозитные электроды для электрохимических сенсоров).// Procedia Engineering 120 ( 2015) pp. 1137 – 1140.

5. Medvedeva E., Baranov A, Somov A. Design and investigation of thin film nanocomposite electrodes for electrochemical sensors// Sensors and Actuators B. 236 (2016) 858–864

**Статьи из других источников:**

1. Медведева Е.А., Баранов А.М., Конделинская Т.И., Ключкова Е.А. Новые методы получения электродов газоаналитических электрохимических сенсоров нового поколения на основе нанокompозитных Pt/C структур. Сборник материалов 6-ой международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология». Москва. МИСиС – 2012. Стр. 25-25

2. Медведева Е.А., Баранов А.М., Конделинская Т.И., Ключкова Е.А. Метод получения электродов газоаналитических электрохимических сенсоров нового поколения на основе нанокompозитных углерод-платиновых структур.// «Научные труды (Вестник МАТИ)», 2013. Вып.21 (93) стр.37-41.

3. Медведева Е.А., Электрохимические сенсоры: Состояние дел и перспективы развития. Научные труды МАТИ, 2014 г. Вып. 23 (95) стр.122-127.

4. Медведева Е.А., Конделинская Т.И., Ключкова Е.А. Исследование адсорбции и окисления монооксида углерода на платино-графитовых электродах, полученных методом магнетронного напыления// Труды 12-го международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Московская обл., г. Черноголовка, 2014г, стр.251-252

5. Медведева Е.А., В.Ю. Блинков. Особенности формирования газочувствительных слоев Pt/C композита методом магнетронного распыления// Труды 12-ой научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», 2015, стр.151-154

6. Медведева Е.А., Баранов А.М., Отработка технологии получения Pt/C катализаторов для электрохимических сенсоров методом магнетронного распыления// Материалы XI международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», 2016, стр.61 – 66.

7. Медведева Е.А. Магнетронное распыление как метод создания тонкопленочного катализатора для электрохимических сенсоров// «Вакуумная техника и технологии» №1, 2016. <http://www.vacuum.ru/magazine.html>