

УДК 546.30-31:543.272

## Наноконпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров

М. Н. Румянцева, В. В. Коваленко, А. М. Гаськов, Т. Панье

*МАРИНА НИКОЛАЕВНА РУМЯНЦЕВА — кандидат химических наук, доцент лаборатории диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: нанокристаллические полупроводниковые материалы для газовых сенсоров.*

*ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ КОВАЛЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: нанокристаллические полупроводниковые материалы для газовых сенсоров.*

*АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ ГАСЬКОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: полупроводниковые материалы.*

*ТЬЕРРИ ПАНЬЕ — доктор философии по химии (PhD), руководитель группы спектроскопии КР лаборатории электрохимии и физико-химии материалов и поверхностей Национального политехнического института г. Гренобля. Область научных интересов: спектроскопия КР, химия поверхности.*

*119991 Москва, Ленинские горы д.1, стр.3, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. +7 495 939 54 71, факс +7 495 939 09 98, E-mail roum@inorg.chem.msu.ru*

*LEPMI, UMR CNRS-INPG-UJF 5631, 1130, rue de la Piscine, BP 75, Saint Martin d'Hères, 38402 France, Тел. +33 4 76 82 66 82, факс +33 4 76 82 66 30, E-mail Thierry.Pagnier@lepmi.inpg.fr*

### Введение

Газовая чувствительность полупроводников основана на обратимых эффектах, возникающих в результате хемосорбции молекул, образования областей пространственного заряда и изменения концентрации носителей заряда в приповерхностном слое. Величина изменения электропроводности (сенсорный сигнал) в значительной степени определяется структурным типом полупроводника, природой и концентрацией активных центров на его поверхности и реальной структурой материала: размером и структурой кристаллитов, степенью их агрегации, величиной удельной поверхности и геометрией пор. Существенным недостатком полупроводниковых сенсоров является низкая селективность вклада данного типа молекул в газовой фазе в суммарный электрический сигнал. Поэтому основным направлением исследований в области материалов для полупроводниковых сенсоров является повышение их селективности.

Среди материалов для активных элементов газовых сенсоров, исследованных в последнее время [1–3], наибольшее распространение получили широкозонные полупроводниковые оксиды металлов:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$ . Уникальность этих материалов вызвана совокупностью их физических и химических свойств. Электропроводность оксидных полупроводников чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который обратимо меняется в результате поверхностных реакций с участием хемосорбированного кислорода ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ) и компонентов газовой смеси, протекающих при 100–

500 °С. Преимуществом широкозонных полупроводниковых оксидов является их стабильность на воздухе, относительная дешевизна и простота получения в ультрадисперсном состоянии.

Для улучшения селективности широкозонных полупроводниковых оксидов модифицируют их поверхность, создавая сложные неомогенные системы — наноконпозиты  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  путем введения в высокодисперсную оксидную матрицу каталитических добавок: металлов платиновой группы — Pt, Pd, Ru, Rh или оксидных катализаторов —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , NiO, CuO, MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>. Учитывая развитую поверхность ультрадисперсных оксидных полупроводников и слабую растворимость в них каталитических добавок, предполагается преимущественно поверхностное распределение модификаторов.

В общем случае при поверхностном модифицировании используется не только изменение состава и размеров нанокристаллитов полупроводниковых оксидов, но и ряд дополнительных возможностей, среди которых наиболее важными являются:

— выбор модификатора, каталитически активного в исследуемом взаимодействии «твердое тело—газ»;

— изменение реакционной способности материала путем изменения концентрации модификатора, то есть за счет взаимодействия «кластер—кластер»;

— выбор пары «кластер—матрица»; природа полупроводникового оксида может повлиять на конфигурацию  $d$ -электронов переходных металлов, локализованных на поверхности и изменить активность поверхности.

Несмотря на попытки направленного выбора легирующих добавок для сенсорных материалов с использованием в качестве параметров корреляции величин электроотрицательности, сродства к электрону, термодинамических характеристик адсорбции, работы выхода и др. [4, 5], наиболее перспективными, на наш взгляд, являются каталитические подходы «коллективных» и «локальных» центров. Представление в рамках подхода «коллективных» центров базируется на теории хемосорбции, развитой в работах Ф. Волькенштейна [6], которая дает представление о механизме влияния адсорбата на общую зонную структуру модифицированной матрицы. При этом каталитическая активность модификатора напрямую связывается с валентным состоянием легирующих примесей в оксидной матрице и их влиянием на концентрацию носителей заряда в полупроводнике.

С другой стороны подход «локальных» центров базируется на представлениях о неоднородной поверхности. Взаимодействие полупроводникового оксида с газовой фазой в этом случае представляется через образование поверхностных комплексов, химическая природа модификатора, его реакционная способность в кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакциях играют решающую роль. Предварительный выбор модификатора может быть сделан на основании анализа свойств молекул детектируемого газа и большого числа экспериментальных данных, полученных в области гетерогенного катализа на металлах платиновой группы и оксидах металлов (табл. 1) [7–9]. Очевидно, что закономерности, установленные при исследовании катализаторов, могут не соблюдаться в применении к сенсорным материалам, и должны быть проверены экспериментально.

Настоящая работа обобщает исследования в области взаимосвязи состава, структуры и сенсорных свойств нанокompозитов SnO<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>O (M<sup>II</sup>O = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

#### Экспериментальная часть

Нанокристаллический SnO<sub>2</sub> и нанокompозиты SnO<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>O (M<sup>II</sup>O = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) были получены различными методами химического осаждения из раствора [10–16].

Нанокompозиты на основе SnO<sub>2</sub> синтезированы тер-

мическим разложением геля α-оловянной кислоты с последующей пропиткой солями соответствующих металлов. Осаждение геля α-оловянной кислоты проведено из раствора SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O раствором аммиака (pH = 6,5–7,0) при непрерывном перемешивании при 0 °С. Осадок отделяли центрифугированием, тщательно отмывали от хлорид-ионов дистиллированной водой до исчезновения реакции с Ag<sup>+</sup> и высушивали при 100 °С в течение суток. Далее порошок пропитывали растворами Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> или VO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, высушивали при 100 °С и отжигали на воздухе при 300, 500 или 700 °С в течение суток. Нанокompозиты на основе M<sup>II</sup>O получены соосаждением α-оловянной кислоты и гидроксидов соответствующих металлов с последующей термической обработкой.

Нанокompозиты охарактеризованы комплексом физико-химических методов, определены их элементный и фазовый состав, распределение компонентов между объемом и поверхностью кристаллических зерен, размеры частиц и удельная поверхность.

Элементный состав нанокompозитов исследован методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Количественный анализ проведен на микроскопе Jeol 840A с системой микроанализа PGT. В качестве образцов сравнения использовали механические смеси оксидов. Анализ проводили по 3 окнам 50×50 мкм<sup>2</sup> с использованием ускоряющего напряжения 20 кэВ. Состав образцов рассчитан как отношение концентраций катионов:

$$x = \frac{[M^{II}]}{[M^{II}] + [Sn]} \quad (1)$$

Спектры рентгеновской дифракции нанокompозитов получены в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) с использованием монохроматического излучения λ<sub>синхр</sub> = 0,72004 Å. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценены из уширений рефлексов в спектрах рентгеновской дифракции по формуле Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

где *d* — средний размер ОКР, β — ширина дифракционного пика на половине высоты, λ — длина волны излучения, θ — дифракционный угол, *k* = 0,9.

Таблица 1

Принципы выбора модификатора при разработке селективного сенсора детектируемого газа

Детектируемые газы	Модифицирующий компонент нанокompозита
Газы-восстановители	
CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Добавки благородных металлов: Pt, Pd, Ru, Rh, Au
Основания Льюиса:	Более кислые, чем SnO <sub>2</sub> , оксиды металлов:
NH <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>
Сложные молекулы с различными функциональными группами	Более основные, чем SnO <sub>2</sub> , оксиды металлов: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Газы-окислители	
O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	Электроно-донорные добавки – Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Добавки благородных металлов: Pt, Pd, Ru, Rh, Au

Исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии и локальной электронной дифракции проведено на электронном микроскопе Phillips CM30 SuperTwin с разрешением 0,19 нм (Dr. J. Arbiol, Университет г. Барселона, Испания).

Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре электродинамического типа в режиме с постоянным ускорением с использованием источников  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  и  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , находившихся при комнатной температуре. Изомерные сдвиги приведены относительно  $\text{CaSnO}_3$  или  $\alpha\text{-Fe}$  при 295 К.

Для исследования сенсорных свойств вещества наносили в виде пасты на микроэлектронный чип с платиновыми контактами и платиновым меандром в качестве нагревателя на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Измерения проводимости проведены при постоянном токе в воздухе, содержащем 500 ppm  $\text{NH}_3$  при 400 °С, а также при введении 1 мкл этанола в поток воздуха при 275 °С. Величину сенсорного сигнала  $S$  определяли из значений проводимости в воздухе  $G_{\text{air}}$  и в тестируемом газе  $G_g$  по формуле:

$$S = \frac{G_g - G_{\text{air}}}{G_{\text{air}}} \quad (3)$$

#### Результаты и обсуждение

##### Взаимное распределение компонентов

Распределение второго компонента между объемом и поверхностью кристаллических зерен основной фазы играет исключительно важную роль в формировании функциональных свойств нанокompозитов. Внедрение примеси в кристаллическую структуру полупроводникового оксида обуславливает образование примесных уровней, эффект компенсации донорных кислородных вакансий акцепторными примесными дефектами, а также модуляцию зонного рельефа полупроводника [12]. Сегрегация оксида второго компонента может привести к формированию  $p$ - $n$  переходов в области межзеренных контактов, что также неизбежно влияет на электрофизические свойства материала. Кроме того, распределение катализатора между объемом и поверхностью кристаллических зерен определяет его эффективность в реакциях с газовой фазой. Совокупность этих факторов оказывает значительное влияние на сенсорные свойства нанокompозита.

Поскольку собственная фаза второго компонента в нанокompозитах часто обнаруживается только при достаточно больших значениях  $x$  и высоких температурах отжига, исследование взаимного распределения компонентов представляет собой сложную задачу. В тех случаях, когда фаза второго компонента не детектируется, возможно образование твердого раствора и/или сегрегация  $\text{M}^{\text{II}}$  на поверхности кристаллитов фазы основного компонента. Вклад того или другого варианта определяется как фундаментальными причинами, например, различием ионных радиусов  $\text{Sn}^{4+}$  (0,69 Å) и  $\text{M}^{\text{II}}$  [17], так и условиями синтеза: содержанием  $\text{M}^{\text{II}}$  и температурой отжига. На основании ионных радиусов катионов ме-

таллов в октаэдрическом окружении можно выдвинуть предположение, что образование твердых растворов на основе  $\text{SnO}_2$  возможно при введении  $\text{Ni}^{2+}$  (0,70 Å),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å),  $\text{Mo}^{4+}$  (0,65 Å), однако маловероятно в случае  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å),  $\text{Zn}^{2+}$  (0,745 Å),  $\text{La}^{3+}$  (1,06 Å),  $\text{Ce}^{4+}$  (0,80 Å),  $\text{V}^{5+}$  (0,54 Å).

Однозначный вывод о формировании твердого раствора может быть сделан, если наблюдается изменение параметров кристаллической решетки фазы основного компонента с увеличением значения  $x$ . Однако в нанокристаллических системах точное определение параметров из рентгенографических данных часто затруднено из-за значительного уширения рефлексов на дифрактограммах. В связи с этим, ценная информация о взаимном распределении компонентов в нанокompозитах может быть получена дополнительно методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, спектроскопии КР и мессбауэровской спектроскопии.

##### Нанокompозиты $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученных методами пропитки и соосаждения гидроксидов, по данным рентгеновской дифракции двухфазная область соответствует интервалу составов  $0,09 \leq x \leq 0,52$  при 300 °С и  $0,09 \leq x \leq 0,85$  при 500 и 700 °С [13].

Для данной системы обнаружено изменение параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует об образовании твердых растворов на основе касситерита и гематита. Во всех случаях величина изменения параметров кристаллической решетки определяется элементным составом нанокompозита и температурой отжига. Параметры элементарной ячейки чистого  $\text{SnO}_2$  при увеличении температуры отжига не изменяются, следовательно, параметры  $a$  и  $c$  связаны с образованием в системе  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  твердых растворов на основе структуры касситерита. Уменьшение  $a$  и  $c$  элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  происходит в диапазоне составов  $0 \leq x \leq 0,31$ . Растворимость Fe в  $\text{SnO}_2$  уменьшается с ростом температуры отжига. При увеличении содержания Sn в нанокompозитах увеличиваются параметры  $a$  и  $c$  элементарной ячейки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Это изменение более значительно при низких температурах отжига 300 и 500 °С. Направление изменения параметров согласуется с соотношением ионных радиусов  $\text{Sn}^{4+}$  (0,69 Å) и  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å). Содержание второго компонента в твердом растворе (Fe в  $\text{SnO}_2$  и Sn в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) нельзя определить напрямую методом ЛРСА вследствие малого размера частиц в нанокристаллических системах. Изменение параметров элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показывает, что растворимость Fe в  $\text{SnO}_2$  и Sn в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  значительно ниже общего содержания соответствующего элемента, определенного методом ЛРСА. Величина растворимости Sn в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для монокристаллических образцов не превышает 1%(ат.) [18].

Второй компонент, не вошедший в твердый раствор, может образовывать либо кристаллиты собственной

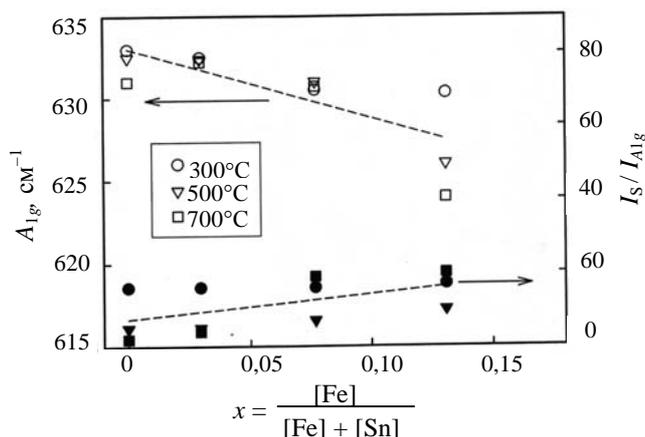


Рис. 1. Положение максимума линии  $A_{1g}$   $\text{SnO}_2$  и отношение  $I_S/I_{A_{1g}}$ :

$I_S$  — интегральная интенсивность поверхностных мод,  $I_{A_{1g}}$  — интегральная интенсивность линии  $A_{1g}$

фазы, либо сегрегировать в двумерный слой, который не детектируется методом рентгеновской дифракции. Из-за различия кристаллических структур  $\text{SnO}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и необходимости зарядовой компенсации при гетероэпитаксиальном замещении протяженность областей твердых растворов не может быть значительной. Большая дефектность матрицы в нанокompозитах при низкотемпературном отжиге обеспечивает повышенную растворимость второго компонента. Уменьшение растворимости Fe в  $\text{SnO}_2$  и Sn в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с ростом температуры отжига доказано ранее методами EXAFS и мессбауэровской спектроскопии [19].

Дополнительную информацию о взаимном распределении компонентов в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,13$ ), полученных пропиткой, дает метод спектроскопии КР (рис. 1). Положение основной линии  $A_{1g}$   $\text{SnO}_2$  смещается в область меньших волновых чисел с увеличением значения  $x$ , что подтверждает образование твердого раствора на основе  $\text{SnO}_2$ .

Другим информативным параметром является отношение

$$I_r = \frac{I_S}{I_{A_{1g}}} \quad (4)$$

где  $I_S$  — интегральная интенсивность поверхностных мод нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  [20],  $I_{A_{1g}}$  — интегральная интенсивность линии  $A_{1g}$  в спектре КР.

Этот параметр был использован авторами [21] для иллюстрации возможности образования монослоя  $\text{CuO}$  на поверхности зерен  $\text{SnO}_2$  в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ . В системе  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  увеличение  $I_r$  с ростом  $x$  свидетельствует об отсутствии специфического взаимодействия между  $\text{SnO}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллитов. Таким образом, атомы Fe, не вошедшие в твердый раствор, не образуют монослой оксида, как в случае  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ , а формируют трехмерные частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые детектируются только методом спектроскопии КР вследствие его более высокой чувствительности к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по сравнению с методом рентгеновской дифракции.

Важно отметить, что в образцах, полученных разложением гидроксидов, плавно изменяется спектр КР гематита при добавлении олова. При этом уменьшается степень кристалличности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для образцов, полученных пропиткой геля  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается резкий переход от фазы нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  ( $x = 0,08$ ) к хорошо закристаллизованной фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,18$ ). Анализ характеристик спектров КР — положения максимума и ширины наиболее интенсивной линии гематита ( $E_g$ ), демонстрирует различия в распределении компонентов, связанные с методом получения (рис. 2). Параметры линии  $E_g$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в спектрах нанокompозитов, полученных пропиткой, близки к значениям, соответствующим фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Напротив, в спектрах КР соосажденных образцов монотонно растет волновое число максимума  $E_g$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а ширина линии монотонно уменьшается с увеличением  $x$ . Такое изменение спектров свидетельствует об образовании кристаллитов фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образцах, полученных пропиткой, и твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в соосажденных образцах. В первом случае прекурсор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  распределяется по поверхности дисперсной матрицы высушенного геля  $\alpha$ -оловянной кислоты, и в условиях термической обработки при превышении растворимости Fe(III) в структуре касситерита кристаллизуется как самостоятельная оксидная фаза избыток этого компонента. При соосаждении гидроксидов образуется прекурсор, в котором атомы олова и железа находятся в ближайшем окружении друг друга и формируются твердые растворы на основе касситерита и гематита.

Подробную информацию о взаимном распределении компонентов в нанокристаллической системе  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  можно получить методом мессбауэровской спектроскопии с использованием двух мессбауэровских изотопов:  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Поскольку один из компонентов системы магнитно упорядочен ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — антиферромагнетик с  $T_N = 960$  K), спектры  $^{57}\text{Fe}$  позволяют определить распределение кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по размеру

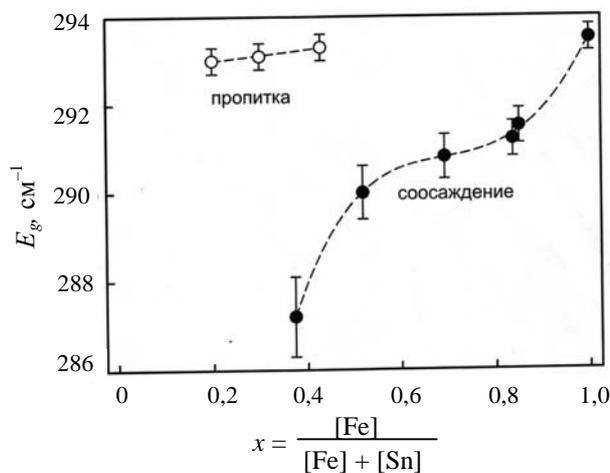


Рис. 2. Положение максимума линии  $E_g$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в спектрах КР нанокompозитов  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученных методами пропитки и соосаждения

[22]. Другое важное преимущество связано со спиновой поляризацией немагнитных ионов олова, создаваемой соседними  $3d$ -катионами, что приводит к появлению в спектрах  $^{119}\text{Sn}$  магнитного сверхтонкого расщепления, характеризующего распределение олова относительно магнитно упорядоченных кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [18]. Параметры структуры магнитного сверхтонкого расщепления  $^{119}\text{Sn}$  были впервые определены при исследовании образцов с небольшими, до 0,5%(ат.), добавками ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в объеме кристаллических частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [18, 23, 24]. Было показано, что ионы  $\text{Sn}^{4+}$  занимают однотипные позиции с характерным магнитным сверхтонким полем  $H(\text{Sn}) = 123 \text{ кЭ}$  и изомерным сдвигом  $\delta = +0,15 \text{ мм/с}$  при 295 К. Эти параметры позволили идентифицировать ионы  $\text{Sn}^{4+}$  в структуре исследуемой матрицы. Установлено, что максимальное содержание  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не превышает 1%(ат.) для соосаженных образцов после отжига при 900 °С [18]. В дальнейшем исследование состава  $\text{Sn/Fe} = 1:1$ , приготовленного аналогичным образом, показало, что кристаллиты  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проявляют суперпарамагнитные свойства, что свидетельствует об их малом размере ( $d < 14 \text{ нм}$ ) [25].

Спектры  $^{119}\text{Sn}$  образцов  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с малым содержанием железа ( $x \leq 0,09$ ) представляют собой синглет с параметрами чистого  $\text{SnO}_2$ . В спектре  $^{57}\text{Fe}$  (297 К) магнитная сверхтонкая структура отсутствует и наблюдается квадрупольный дублет с  $\delta \sim 0,3 \text{ мм/с}$  и  $\Delta \sim 1 \text{ мм/с}$ . Параметры  $^{57}\text{Fe}$  указывают на достаточно равномерное распределение оксида железа в образце  $\text{SnO}_2$  без образования кластеров  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  размером более 10 нм, что характерно для твердого раствора на основе касситерита.

Исследование нанокompозитов с большим содержанием железа  $0,84 \leq x \leq 1$  позволило оценить растворимость  $\text{Sn(IV)}$  в гематите. Спектр  $^{119}\text{Sn}$  (80 К) нанокompозита  $x = 0,84$  выявил неожиданно большое содержание катионов  $\text{Sn}^{4+}$  со спиновой поляризацией. Это свидетельствует о том, что в этом образце более 2/3 атомов олова имеет в локальном окружении катионы железа. Отжиг при 900 °С разрушает эту структуру с образованием фазы  $\text{SnO}_2$ . Аналогичный процесс наблюдается, но в значительно меньшей степени, для нанокompозита  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,995$ ): после отжига при 900 °С дополнительно появляется небольшой вклад немагнитной компоненты в центре спектра. Выделение сегрегаций  $\text{SnO}_2$  не происходит при отжиге нанокompозита с минимальным содержанием олова ( $x = 0,998$ ). Параметры спектра  $^{119}\text{Sn}$  при увеличении температуры отжига до 900 °С не изменяются и соответствуют полученным ранее для твердого раствора замещения  $\text{Sn(IV)}$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [18, 24, 26—29]. Таким образом, эффективная растворимость  $\text{Sn(IV)}$  в гематите уменьшается с ростом температуры отжига и при 900 °С не превышает значения 0,3—0,4%(ат.) Sn.

Спектры  $^{57}\text{Fe}$  (297 К) нанокompозита ( $x = 0,84$ ), отожженного при 300 и 500 °С [19], являются суперпозицией секстета с параметрами  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и центрального дублета, который может быть отнесен к мелким (суперпа-

рамагнитным) частицам  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  диаметром до 14 нм [22]. При 80 К спектры  $^{57}\text{Fe}$  содержат только секстет магнитной сверхтонкой структуры с параметрами  $\delta = 0,48 \pm 0,05 \text{ мм/с}$ ,  $H = 525 \pm 10 \text{ кЭ}$ , что свидетельствует об отсутствии в образцах кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с размером менее 8 нм [22]. Спектр  $^{57}\text{Fe}$  (297 К) нанокompозита  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,84$ ), отожженного при 700 °С, содержит только магнитную сверхтонкую структуру, что свидетельствует о кристаллизации суперпарамагнитных частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с диаметром  $8 < d < 14 \text{ нм}$ .

Сравнение с данными, полученными с помощью зондовых ионов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  при 80 К, позволяет сделать вывод, что примерно две трети атомов олова являются спин-поляризованными, оставшаяся треть присутствует в виде немагнитных кластеров типа  $\text{SnO}_2$ , в то время как все железо находится в магнитно упорядоченном состоянии. Это явно указывает на частичную сегрегацию олова вокруг самых мелких кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Действительно, большая удельная поверхность частиц, покрытых оловом ( $8 < d < 14 \text{ нм}$ ), позволяет объяснить факт присутствия спин-поляризованных ионов  $\text{Sn}^{4+}$ , количество которых намного превышает максимальную концентрацию олова в объеме кристаллитов. Кроме того, заселение оловом позиций с неэквивалентным катионным (магнитно активным) окружением на поверхности кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  позволяет объяснить отсутствие разрешенной структуры в магнитно расщепленной компоненте.

Можно предположить, что различные обменные связи  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Sn}^{4+}$  образовались в результате разложения соответствующих гидроксидов. Сегрегация олова на поверхности кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  должна препятствовать их дальнейшему росту. Отжиг при 700 °С полностью разрушает обменные связи  $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Sn}^{4+}$ . Этот эффект согласуется с низкой растворимостью  $\text{Sn}^{4+}$  в объеме  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что приводит к быстрому насыщению приповерхностных слоев и выделению кластеров  $\text{SnO}_2$  при дальнейшем укрупнении мелких кристаллитов.

#### Нанокompозиты $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

В нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  двухфазная область при 500 °С соответствует интервалу составов  $0,27 < x \leq 0,90$  [16]. В однофазной области при  $x \leq 0,27$  наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$ , которое, скорее всего, связано с образованием твердого раствора  $\text{V(V)}$  в диоксиде олова (ионные радиусы  $\text{Sn}^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$ ,  $\text{V}^{5+} = 0,63 \text{ \AA}$ ). Максимальная величина растворимости  $\text{V(V)}$ , оцененная из уменьшения объема элементарной ячейки по закону Вегарда, составляет ~3%(ат.). В области составов  $0,90 \leq x < 1$  параметры элементарной ячейки  $\text{V}_2\text{O}_5$  не изменяются, что объясняется малой растворимостью  $\text{Sn(IV)}$  в  $\text{V}_2\text{O}_5$  из-за большой разницы в значениях ионных радиусов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$ .

Дополнительная информация о взаимном распределении компонентов в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) получена методом сканирующей электронной микроскопии в режиме химического контраста. Экс-

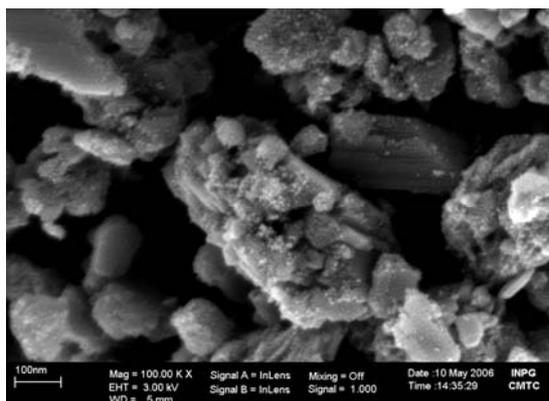


Рис. 3. Микрофотография нанокompозита  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,90$ )

перимент проведен на приборе LEO S440. На рис. 3 представлена микрофотография нанокompозита  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,90$ ). В образце присутствуют частицы неправильной формы размером от 30 до 300 нм. В режиме химического контраста на однородном фоне наблюдаются редкие более светлые области размером менее 10 нм. Это указывает на сегрегацию олова и на отдельные нанокристаллиты  $\text{SnO}_2$  на поверхности и в объеме зерен фазы  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Сравнение результатов исследования нанокompозитов  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии позволяет сделать вывод о поглощении частиц диоксида олова фазой  $\text{V}_2\text{O}_5$  в ходе кристаллизации.

#### Нанокompозиты $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$

В нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  двухфазная область при  $500^\circ\text{C}$  соответствует интервалу составов  $0,04 < x \leq 0,75$  [14, 30]. Наличие сильно уширенных рефлексов фазы диоксида олова и суперпозиция линий  $\text{SnO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  не позволяют рассчитать параметры кристаллической решетки с достаточной точностью, чтобы сделать вывод о существовании твердых растворов.

Методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения в нанокompозитах с малым содержанием Mo ( $x \leq 0,1$ ) обнаружено изменение межплоскостных расстояний и слабое изменение параметра элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$ , которое увеличивается с ростом  $x$  [30]. Это указывает на присутствие Mo в кристаллической структуре  $\text{SnO}_2$  и на образование твердого раствора. При дальнейшем увеличении  $x > 0,1$  кристаллическая структура  $\text{SnO}_2$  стабилизируется. При достижении  $x = 0,04$  образуется фаза  $\beta\text{-MoO}_3$  в виде сегрегации на поверхности частиц диоксида олова. Фаза  $\beta\text{-MoO}_3$  при  $x > 0,17$  превращается в крупные частицы  $\alpha\text{-MoO}_3$  (>100 нм), на поверхности которых находятся маленькие (3 нм) частицы  $\text{SnO}_2$  (рис. 4).

Методом спектроскопии КР также доказано образование фазы  $\beta\text{-MoO}_3$  с моноклинной структурой. Линии, соответствующие  $\beta\text{-MoO}_3$ , проявляются в спектре КР нанокompозитов  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  в диапазоне составов  $0,04 \leq x \leq 0,17$ . Одновременно с этим уменьшается интенсив-

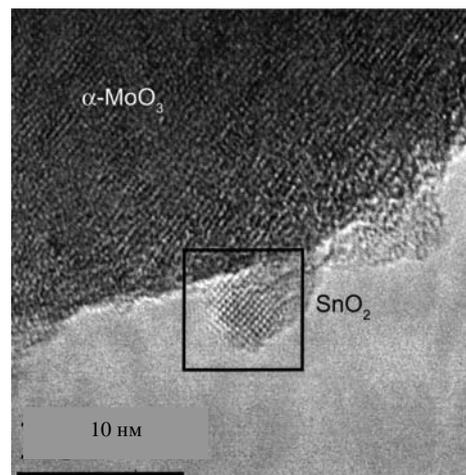


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ ВР нанокompозита  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  ( $x = 0,60$ )

ность линии  $A_{1g}$   $\text{SnO}_2$  ( $634\text{ см}^{-1}$ ). Появление сигнала от  $\alpha\text{-MoO}_3$  наблюдается для  $x = 0,15$ . Увеличение содержания молибдена до  $x = 0,27$  приводит к полному исчезновению линий  $\beta\text{-MoO}_3$ . Присутствие фазы  $\beta\text{-MoO}_3$  в нанокompозитах, отожженных при  $500^\circ\text{C}$ , является неожиданным, поскольку фазовый переход  $\beta\text{-MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$  в объемных образцах происходит ниже  $400^\circ\text{C}$  [31]. Вероятно, фаза  $\beta\text{-MoO}_3$  стабилизируется на поверхности маленьких ( $\sim 3$  нм) частиц диоксида олова.

Исследование взаимного распределения компонентов в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  дополнено анализом тонкой структуры К-спектров энергетических потерь электронов вблизи края поглощения [30]. Анализ проведен отдельно на кристаллитах  $\text{SnO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ . В спектре  $\text{SnO}_2$  присутствуют две линии  $S1$  и  $S2$  при 535 и 542 эВ, соответственно. Частицы  $\text{MoO}_3$  в той же области спектра также имеют две линии: основной пик  $M1$  (535 эВ) с явно выраженным плечом  $M2$  (538 эВ). Спектр частиц  $\text{SnO}_2$  определяется электронными уровнями  $O 2p$  или гибридованными орбиталями  $O 2p\text{-Sn } 5p$  и отвечает тетраэдрическому окружению в первой координационной сфере кислорода в структуре касситерита [32, 33]. Спектр частиц  $\text{MoO}_3$  определяется гибридованными орбиталями  $O 2p\text{-Mo } 4d$  [34] и соответствует октаэдрическому окружению молибдена с расщеплением орбиталей в кристаллическом поле на  $t_{2g}$  ( $M1$ ) и  $e_g$  ( $M2$ ) уровни.

Распределение молибдена в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  зависит от содержания молибдена. При  $0 \leq x \leq 0,12$  с ростом содержания молибдена в частицах  $\text{SnO}_2$  наблюдается плавное увеличение  $I_{S1}/I_{S2}$  за счет роста интенсивности  $S1$  (535 эВ). Методом спектроскопии КР при  $x \geq 0,04$  детектируется фаза  $\beta\text{-MoO}_3$  и следует предположить, что растворимость Mo(VI) в структуре касситерита мала, и большая часть Mo находится на поверхности кристаллитов  $\text{SnO}_2$  в виде сегрегации  $\beta\text{-MoO}_3$ .

В диапазоне составов  $0,40 \leq x \leq 0,83$  достигается насыщение поверхности частиц диоксида олова молибденом. Основная часть Mo присутствует в нанокompозитах в виде крупных частиц  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

В переходной области ( $0,17 \leq x \leq 0,26$ ) наблюдается большой разброс данных при анализе разных наночастиц, что свидетельствует о переходе  $\beta\text{-MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$  и хорошо согласуется с результатами спектроскопии КР и электронной дифракции.

Анализ совокупности представленных экспериментальных данных позволяет выявить следующие основные закономерности.

1. Метод синтеза влияет на взаимное распределение компонентов в нанокompозитах. При введении второго компонента пропиткой, он концентрируется на поверхности кристаллитов основной фазы. Поскольку скорости диффузии в твердой фазе малы, кинетические затруднения не позволяют второму компоненту полностью внедриться в кристаллическую структуру основной фазы. Это облегчает кристаллизацию оксидной фазы второго компонента. Метод соосаждения обеспечивает высокую степень гомогенизации компонентов, что увеличивает вероятность образования твердых растворов.

2. С увеличением содержания второго компонента в нанокompозитах последовательно образуется твердый раствор в основном компоненте. Далее оксид второго компонента сегрегирует в виде монослоя или островков на поверхности кристаллитов основной фазы, и затем формируется двухфазная система.

3. Протяженность областей твердых растворов определяется близостью ионных радиусов  $M^{n+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  и дефектностью структуры  $\text{SnO}_2$ . Коэффициент распределения второго компонента между твердым раствором и поверхностной сегрегацией не может быть точно определен. С ростом температуры отжига дефектность структуры  $\text{SnO}_2$  и растворимость второго компонента уменьшаются.

4. Высокая поверхностная энергия частиц  $\text{SnO}_2$  размером 3—5 нм в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  приводит к стабилизации в форме поверхностной сегрегации термодинамически метастабильной фазы  $\beta\text{-MoO}_3$ .

#### Размер частиц и удельная поверхность

Величина сенсорного сигнала и каталитическая активность нанокристаллических оксидов коррелируют с величиной удельной поверхности, доступной для адсорбции [35]. Увеличение удельной поверхности сенсорных материалов обычно достигается уменьшением размера частиц. Однако необходимость проведения сенсорных измерений в течение длительного времени при повышенных температурах 100—500 °С приводит к агрегации частиц и снижению стабильности сенсорного элемента.

Увеличение термической стабильности нанокристаллических материалов достигается модификацией границ кристаллических зерен вторым компонентом [36] или заменой поверхностных гидроксильных групп на другие функциональные группы, препятствующие конденсации и агрегации частиц [37]. Введение второго компонента приводит к уменьшению общей свободной энергии на межфазных границах и уменьшению поверхности контакта собственных кристаллитов для каждой

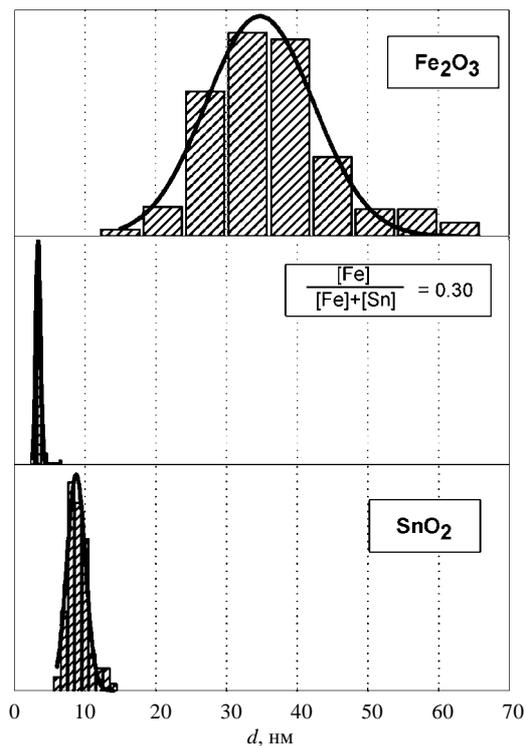


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : отжиг при 500 °С

из ультрадисперсных фаз. Это значительно снижает скорость роста кристаллических зерен.

По данным просвечивающей электронной микроскопии в нанокompозитах  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с введением второго компонента уменьшается размер частиц как  $\text{SnO}_2$ , так и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5.) [13]. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\text{SnO}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , оцененные по формуле Шерера (2), указывают на то, что при всех температурах отжига с введением второго компонента уменьшаются размеры ОКР основной фазы. В табл. 2 для сравнения приведены значения ОКР фазы основного компонента ( $d_{\text{SnO}_2}$ ,  $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ) и средний размер частиц, определенный методом просвечивающей электронной микроскопии  $d_{\text{ПЭМ}}$ . Удовлетворительное совпадение полученных данных свидетельствует о том, что уширение рефлексов в спектрах рентгеновской дифракции может быть использовано для оценки средних размеров кристаллических зерен компонентов в нанокompозитах.

Для всех рассмотренных нанокристаллических систем при введении второго компонента уменьшаются размеры кристаллитов основной фазы. Относительное изменение размеров кристаллических зерен  $d_{rel}$

$$d_{rel} = \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (5)$$

где  $d$  — размер кристаллитов данной фазы в нанокompозите,  $d_0$  — размер кристаллитов чистого оксида при той же температуре отжига (рис. 6). Так, изменение размеров

Таблица 2

Размеры ОКР основного компонента в нанокompозитах SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и размеры частиц, определенные методом ПЭМ

$x = \frac{[Fe]}{[Fe] + [Sn]}$	Рентгеновская дифракция		ПЭМ
	$d_{SnO_2}$ , нм	$d_{Fe_2O_3}$ , нм	$d_{ПЭМ}$ , нм
0,00	9	—	9 ± 1
0,03	7	—	6,2 ± 0,6
0,08	6	—	4,4 ± 0,6
0,13	5	—	5,5 ± 0,7
0,31	4	—	3,4 ± 0,3
0,37	< 3	< 3	4,3 ± 0,7
0,52	—	8	8 ± 5
0,69	—	11	14 ± 3
0,85	—	10	33 ± 7
1,00	—	24	35 ± 8

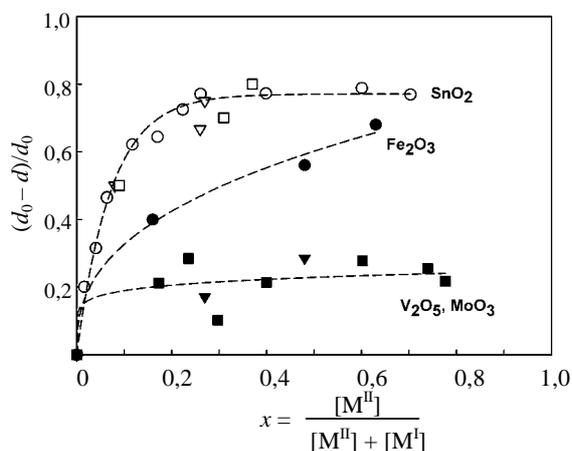


Рис. 6. Относительное изменение размера кристаллитов основной фазы в зависимости от доли второго компонента в нанокompозитах, отожженных при 500 °С

кристаллитов SnO<sub>2</sub> не зависит от того, какой именно оксид (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) является вторым компонентом нанокompозита. Изменение размеров кристаллитов  $d_{rel}$  увеличивается в ряду V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≈ MoO<sub>3</sub> < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SnO<sub>2</sub>. Эта тенденция коррелирует с ростом температуры Таммана (0,5T<sub>пл</sub>) этих оксидов:

$$V_2O_5 (482 \text{ K}) < MoO_3 (534 \text{ K}) < Fe_2O_3 (919 \text{ K}) < SnO_2 (1136 \text{ K})$$

Таким образом, чем ниже подвижность ионов кристаллической решетки основной фазы нанокompозита, тем сильнее влияет второй компонент на скорость роста кристаллических зерен матрицы.

Удельная площадь поверхности  $S_{уд}$  нанокompозитов определяется способом введения второго компонента и температурой отжига [13—16]. Во всех случаях на зависимости  $S_{уд}$  от состава можно выделить некоторые области (рис. 7). Для однофазной области со стороны SnO<sub>2</sub> характерны высокие значения  $S_{уд}$  и увеличение поверхности с ростом  $x$  вследствие уменьшения размера частиц SnO<sub>2</sub>. При низкой температуре отжига  $T = 300$  °С

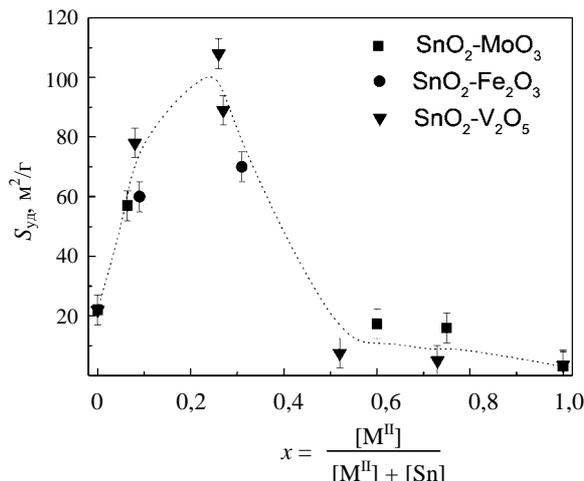


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности от состава нанокompозитов: отжиг при 500 °С

пропитка диоксида олова большим количеством прекурсора второго компонента приводит к образованию крупных частиц второй фазы и снижению  $S_{уд}$  по сравнению со SnO<sub>2</sub>. Однофазная область со стороны M<sup>II</sup>O характеризуется низкими значениями  $S_{уд}$ , что согласуется с большим размером частиц M<sup>II</sup>O. Двухфазная область отвечает промежуточным значениям  $S_{уд}$ , причем величина удельной поверхности уменьшается с ростом  $x$  из-за возрастания доли и размера частиц M<sup>II</sup>O.

### Сенсорные свойства нанокompозитов

Настоящий раздел посвящен анализу сенсорных свойств нанокompозитов SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>. В качестве детектируемых газов выбраны NH<sub>3</sub> — типичное основание Льюиса и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH — молекула с донорными и акцепторными группами [14, 16, 30, 38, 39].

#### Детектирование NH<sub>3</sub>

Величины сенсорного сигнала нанокompозитов на NH<sub>3</sub> представлены в табл. 3. В системах SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> величина  $S(NH_3)$  с ростом  $x$  проходит через максимум. Максимальные значения  $S$  соответствуют области составов 0,25 <  $x$  < 0,55. Для нанокompозитов SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сенсорный сигнал монотонно уменьшается с ростом содержания железа.

Для сравнения кислотных свойств нанокompозитов [38, 39] и их чувствительности к аммиаку было оценено на 1 м<sup>2</sup> поверхности образца количество центров с энергией активации десорбции аммиака 130—150 кДж/моль, что соответствует оптимальному при детектировании аммиака температурному интервалу 300—500 °С. Распределение адсорбционных центров по энергии активации десорбции аммиака было рассчитано с помощью модели, описанной в работе [40].

Для всех рассмотренных систем величина сенсорного сигнала монотонно возрастает с количеством соответствующих кислотных центров (рис. 8). Таким образом, хемосорбция аммиака на льюисовских кислотных

Таблица 3

Сенсорный сигнал нанокompозитов на аммиак S(NH <sub>3</sub> )					
SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SnO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub>		SnO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
x	S(NH <sub>3</sub> )	x	S(NH <sub>3</sub> )	x	S(NH <sub>3</sub> )
0,00	2,7 ± 0,3	0,00	1,5 ± 0,2	0,00	3,2 ± 0,3
0,08	2,5 ± 0,2	0,05	3,5 ± 0,3	0,13	4,1 ± 0,4
0,84	0,7 ± 0,2	0,17	4,8 ± 0,5	0,52	6,7 ± 0,5
1,00	0,5 ± 0,1	0,22	6,5 ± 0,5	1,00	1,7 ± 0,2
		0,40	7,0 ± 0,5		
		0,50	6,0 ± 0,5		
		0,70	5,0 ± 0,5		
		1,00	2,5 ± 0,2		

Таблица 4

Сенсорный сигнал нанокompозитов на этанол S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)					
SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SnO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub>		SnO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
x	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	x	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	x	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
0,00	15,2 ± 0,3	0,00	20,5 ± 0,8	0,00	19,2 ± 0,5
0,08	17,3 ± 0,5	0,05	12,3 ± 0,5	0,13	5,7 ± 0,4
0,84	17,1 ± 0,5	0,50	6,1 ± 0,5	0,52	4,2 ± 0,5
1,00	6,2 ± 0,3	0,70	5,5 ± 0,5	1,00	2,1 ± 0,2
		1,00	4,0 ± 0,5		

ности материала благодаря реакции с хемосорбированным кислородом O<sub>s</sub><sup>-</sup>:



На поверхности нанокompозитов на основе оксидов металлов координационно ненасыщенные катионы металлов и частицы хемосорбированного кислорода являются, соответственно, кислотными и основными центрами Льюиса. При одинаковой адсорбционной способности образцов селективность конверсии этанола в ацетальдегид и величина сенсорного сигнала зависят от соотношения между сильными (льюисовскими) и слабыми (бренстедовскими) кислотными центрами. На поверхности с бренстедовскими центрами происходит дегидратация этанола до C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, такие материалы обладают низкой чувствительностью к спиртам. Образцы с преобладанием льюисовских центров, напротив, демонстрируют большой отклик по отношению к C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH вследствие дегидрирования.

Бренстедовская (A<sub>сл</sub>) и льюисовская (A<sub>сильн</sub>) кислотность нанокompозитов может быть охарактеризована поверхностной концентрацией кислотных центров, в которых аммиак десорбируется в температурных интервалах 25—200 °C и 350—600 °C соответственно. Для всех серий нанокompозитов сенсорный отклик по отношению к этанолу коррелирует с соотношением между льюисовской и бренстедовской кислотностью поверхности A<sub>сильн</sub>/A<sub>сл</sub> (рис. 9).

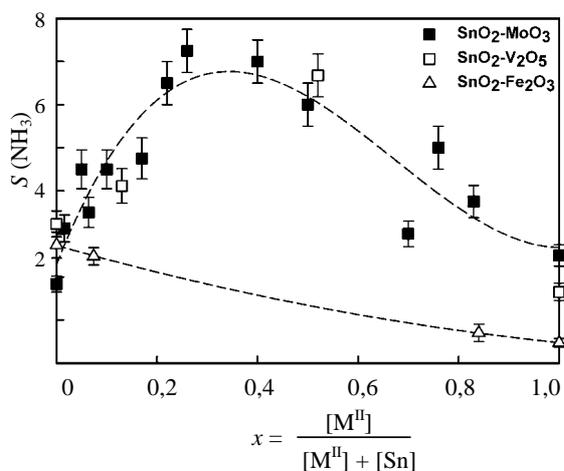


Рис. 8. Сенсорный сигнал нанокompозитов по отношению к NH<sub>3</sub> в зависимости от количества соответствующих кислотных центров

центрах с переносом заряда с молекулы NH<sub>3</sub> на поверхность оксида [41] является главным фактором, ответственным за изменение проводимости.

#### Детектирование C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Во взаимодействии с парами этанола нанокompозиты SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрируют симбатные зависимости количества кислотных центров и величины сенсорного сигнала от состава образца. Для систем SnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> эти зависимости имеют противоположный характер: с увеличением x рост общей кислотности сопровождается уменьшением сенсорного сигнала по отношению к этанолу (табл. 4) [14, 30, 38].

Величина сенсорного сигнала зависит как от числа адсорбционных центров на поверхности образцов, так и от их природы. Существуют два основных механизма конверсии этанола [42]: дегидратация и окислительное дегидрирование. Первый механизм реализуется, главным образом, на поверхности, содержащей бренстедовские кислотные центры, и приводит к низкому сенсорному отклику. Для осуществления механизма дегидрирования, напротив, необходимы пары льюисовских кислотных и основных центров [43]. Этот тип взаимодействия сопровождается изменением электропровод-

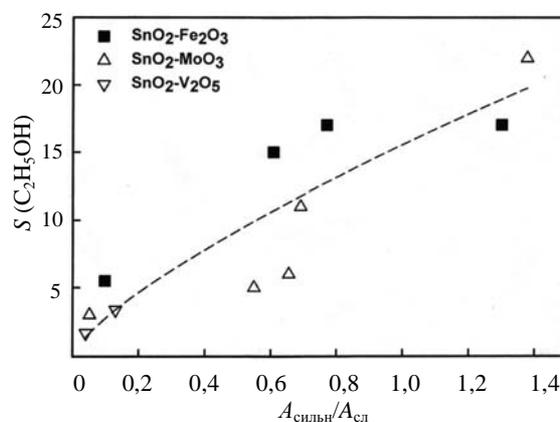


Рис. 9. Сенсорный сигнал нанокompозитов по отношению к этанолу в зависимости от соотношения между льюисовскими и бренстедовскими кислотными центрами

### Выводы

Проведенные исследования показали наличие определенных корреляций между химией поверхности и сенсорными свойствами нанокристаллических оксидных материалов. Модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов катализаторами позволяет управлять типом и плотностью кислотных центров и окислительно-восстановительными свойствами поверхности и, таким образом, повышать селективность материалов.

Взаимное распределение компонентов между поверхностью и объемом кристаллитов в нанокристаллических системах  $M^I O-M^{II} O$  имеет сложный характер. Показано, что области существования твердых растворов и условия фазообразования в таких системах существенно зависят от их дисперсности.

Учитывая малый размер частиц, характеризацию нанокристаллических систем необходимо проводить с привлечением взаимодополняющих методов: наряду с рентгеновской дифракцией важную информацию о строении таких систем можно получить методами сканирующей электронной микроскопии, электронной дифракции, рамановской и мессбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена в кооперации с Университетом г. Барселона (Испания), Университетом г. Брешиа (Италия) и лабораторией кинетики и катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Правительства Франции (в рамках соглашения между Национальным политехническим институтом г. Гренобля и МГУ им. М.В. Ломоносова о совместном руководстве аспирантами), проектов ИНТАС 93-0091 и 2000-0066, программы НАТО «Наука для мира» (проект СВР.NR.NRSFP 982166), Международного научно-технического центра (проект МНТЦ#3424), программы РФФИ-PICS (грант РФФИ 98-03-2207 — PICS-592), грантов РФФИ 06-03-32395 и 06-03-39001.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yamazoe N. *Sens. Actuators B*, 2005, v. 108, p. 2—14.
2. Gopel W., Schierbaum K.D. *Ibid.*, 1995, v. 26—27, 1—12.
3. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, v. 365, p. 287—304.
4. Takahata K. In: *Chemical Sensor Technology*. Ed. T. Seiyama. Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 39—55.
5. Souteyrand E. In: *Les capteurs chimiques*. Ed. C. Pijolat. Lyon: CMC2, Ecole Centrale, 1997, p. 52—62.
6. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронная теория катализа на полупроводниках*. М: Физматгиз, 1960.
7. Idriss H., Barreau M.A. *Adv. Catal.*, 2000, v. 45, p. 261—331.
8. Cimino A., Stone F.S. *Ibid.*, 2002, v. 47, p. 141—306.
9. Freund H.-J., Bäumer M., Kuhlbeck H. *Ibid.*, 2000, v. 45, p. 333—384.
10. Kudryavtseva S.M., Vertegel A.A., Kalinin S.V. *e. a. J. Mater. Chem.*, 1997, v. 7, p. 2269—2272.
11. Safonova O., Bezverkhy I., Fabritchny P. *e. a. Ibid.*, 2002, v. 12, p. 1174—1178.
12. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н. и др. *Известия РАН. Сер. хим.*, 2003, т. 52(6), с. 1151—1171.
13. Rumyantseva M.N., Kovalenko V.V., Gaskov A.M. *e. a. Sens. Actuators B*, 2005, v. 109(1), p. 64—74.
14. Makeeva E.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. *Неорган. мат.*, 2005, т. 41(4), с. 442—449.
15. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N. *e. a. Chem. Mater.*, 2005, v. 17(4), p. 893—901.
16. Коваленко В.В. *Диссертация... канд. хим. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова*, 2006.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T. *Acta Cryst. B*, 1969, v. 25, p. 925—949.
18. Фабричный П.Б., Бабешкин А.М., Несмеянов А.Н., Онучук В.Н. *Физика твердого тела*, 1970, т. 12(7), с. 2032—2034.
19. Kovalenko V.V., Rumyantseva M.N., Fabritchny P.B., Gaskov A.M. *Mendeleev Commun.*, 2004, v. 14(4), p. 140—141.
20. Abello L., Bochu B., Gaskov A. *e. a. J. Solid State Chem.*, 1998, v. 135, p. 78—85.
21. Boulova M., Galerie A., Gaskov A., Lucazeau G. *Sens. Actuators B*, 2000, v. 71, p. 134—139.
22. Kündig W., Bömmel H., Constabaris G. Lindquist R.H. *Phys. Rev.*, 1966, v. 142, p. 327—333.
23. Fabritchny P.B., Babeshkin A.M., Nesmeianov A.N. *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, v. 32, p. 1701—1703.
24. Fabritchny P.B., Lamykin E.V., Babeshkin A.M., Nesmeianov A.N. *Solid State Commun.*, 1972, v. 11, p. 343—348.
25. Berentsveig V.V., Hasan Z.A., Fabritchny P.B. *e. a. React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, v. 15, p. 239—243.
26. Храмов Д.А., Урусов В.С. *Неорган. мат.*, 1983, т. 19(11), с. 1880—1886.
27. Ichiba S., Yamaguchi T. *Chem. Lett.*, 1984, v. 13(10), p. 1681—1682.
28. Schneider F., Melzer K., Mehner H., Dehe G. *Phys. Stat. Sol. A*, 1977, Bd. 39(2), S. K115—K117.
29. Berry F.J., Greaves C., McManus J.G. *e. a. J. Solid State Chem.*, 1997, v. 130(2), p. 272—276.
30. Arbiol J., Morante J.R., Bouvier P. *e. a. Sens. Actuators B*, 2006, v. 118, p. 156—162.
31. Harb F., Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M. *Solid State Ionics*, 1989, v. 32—33, p. 84—90.
32. Moreno M.S., Egerton R.F., Midgley P.A. *Phys. Rev. B* 2004, v. 69, p. 233304/1—233304/4.
33. Moreno M.S., Egerton R.F., Rehr J.J., Midgley P.A. *Ibid.*, 2005, v. 71, p. 035103/1—035103/6.
34. Wang D., Su D.S., Schlögl R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, Bd. 630, S. 1007—1014.
35. Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S. *Sens. Actuators B*, 1999, v. 60, p. 64—70.
36. Gleiter H. *Acta Mater.*, 2000, v. 48, p. 1—29.
37. Wu N.L., Wang S.-Y., Rusakova I.A. *Science*, 1999, v. 285, p. 1375—1377.
38. Rumyantseva M., Kovalenko V., Gaskov A. *e. a. Sens. Actuators B*, 2006, v. 118, p. 208—214.
39. Kovalenko V.V., Zhukova A.A., Rumyantseva M.N. *e. a. Ibid.*, 2007, v. 126, p. 52—55.
40. Юценко В.В. *Ж. физ. химии*, 1997, т. 71, с. 628—632.
41. Abee M.W., Cox D.F. *Surf. Science*, 2002, v. 520, p. 65—77.
42. Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J. *e. a. J. Mol. Catal. A*, 2000, v. 155, p. 193—200.
43. Idriss H., Seebauer E.G. *Ibid.*, 2000, v. 152, p. 201—212.