

Э.В.Панов, О.И.Милованова, С.М.Малеваный

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСПЛАВЕ $\text{KNO}_3$

Изучена микроструктура и газовая чувствительность ( $S$ ) к парам этанола и ацетона электропроводности толстых пленок из порошков  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (0–10 % мол.), синтезированных в расплаве  $\text{KNO}_3$  (450 °C). Методами XRD, TEM, EDX-анализа, электропроводности показано, что  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  — касситерит; размер зерна  $\text{SnO}_2$  (11–30 нм) уменьшается с увеличением концентрации  $\text{MoO}_3$ , а  $S$  возрастает до содержания 10 %  $\text{MoO}_3$  для этанола. Опытные данные объяснены для случая образования нанокompозита  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  с дополнительными адсорбционными центрами на ионах  $\text{Mo(VI)}$  кислотного типа.

**ВВЕДЕНИЕ.** Лучшим газочувствительным материалом для химических газовых сенсоров являются толстые пленки из нанокристаллических порошков на основе широкозонного полупроводника  $\text{SnO}_2$   $n$ -типа. Для повышения их чувствительности и, особенно, селективности к активным газам порошки  $\text{SnO}_2$  допируют оксидами, в том числе  $d$ -металлов [1–3]. Механизм влияния таких допирующих добавок на сенсорные свойства  $\text{SnO}_2$  окончательно не выяснен. Известно только, что положительный эффект достигается за счет создания композита в виде нанокристаллической матрицы  $\text{SnO}_2$  и оксида  $d$ -металла. При этом изменяются поверхностные структуры и электрофизические свойства  $\text{SnO}_2$ . При поверхностном модифицировании  $\text{SnO}_2$  учитываются также каталитическая активность допанта в целевой газовой реакции при взаимодействии типа твердое тело—газ, а также возможность влияния матрицы (то есть  $\text{SnO}_2$ ) на конфигурацию  $d$ -электронов допанта, локализованных на поверхности, и тем самым на каталитическую активность поверхности газочувствительного материала. Исходя из этих соображений, оксид молибдена в качестве допанта представляет интерес по следующим причинам. Композит  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , как и  $\text{SnO}_2$ , является полупроводником  $n$ -типа; в нем возможно существование молибдена в трех степенях окисления [4, 5];  $\text{MoO}_3$  является катализатором окисления простых органических веществ.

В настоящей работе изучены электропроводность и ее газовая чувствительность  $S$  к парам этанола и ацетона для пленок из нанопорошков

$\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  с содержанием 0.0, 3.0, 4.0, 8.0 и 10 % мол.  $\text{MoO}_3$ . Особенность этих порошков в том, что они были получены сразу в кристаллическом виде жидкофазным синтезом в расплаве  $\text{KNO}_3$  при 450 °C и не подвергались высокотемпературной термообработке. Этот способ синтеза [7, 8] отличается от известных [2, 3], согласно которым порошки оксидов получают в аморфной форме и для их кристаллизации используют длительную термообработку (12–36 ч) при высоких (700–800 °C) температурах. Полученные согласно [7, 8] порошки характеризуются монодисперсностью, средней степенью агломерации, низким содержанием примесей.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Порошки  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  синтезированы при взаимодействии прекурсоров  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4$ ) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с расплавом  $\text{KNO}_3$  в герметичном кварцевом реакторе. Расчетные концентрации допанта составляли 3.0, 4.0, 8.0 и 10 % мол.. Расплав выдерживали при 450 °C 2–4 ч, замораживали, размывали дистиллированной водой, осадок декантировали с помощью центрифуги, четырехкратно промывали дистиллированной водой, сушили в атмосфере аргона при 100 °C 4 ч. Для определения следов хлора и калия использовали химический анализ. Фазовый состав и микроструктуру синтезированных порошков исследовали методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в диапазоне дифракционных углов  $2\theta = 10$ –80 °. Морфологию и размер частиц порошков изучали на приборе JEOL JSM-6060 LA; элементный анализ проводили на модулях JED 2300 этого же SEM-микроскопа.

Для измерения электропроводности  $G$  по технологии "screen-printing" были изготовлены пленочные образцы из  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  на стандартных подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -керамики с Ag-электродами. Подложки закрепляли в держателе с прижимными контактами, а держатели с пленкой — в проточном кварцевом реакторе с внешним программируемым нагревателем. Через реактор компрессором продувалась газовая смесь заданного состава, предварительно приготовленная и подогретая в емкости большого объема. Газовую смесь с воздухом (аргоном) получали испарением спирта (ацетона), вводимого в газовую емкость микрошприцем. Измерение сопротивления  $R$  исследуемого пленочного образца из порошка  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  выполняли зондовым методом на постоянном токе цифровым мультиметром UT61E с USB-выходом на ноутбук и регистрацией опытных данных в виде таблиц формата Excel. Это позволило достаточно точно регистрировать не только времена отклика  $\tau_{\text{res}}$  или возврата  $\tau_{\text{rec}}$  электросопротивления  $R$ , соответствующие 90 % установившегося значения изменяющегося  $R$  (например,  $R_y = 0.9R_\infty$  при  $\tau_{\text{res}} = 0.9\tau_\infty$ ), но и изучать весь переходный процесс  $R(t)$ , характеризующий динамику адсорбции (десорбции) активного газа ( $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и их смесей) на пленке  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ . Переходные характеристики  $R(t)$  измеряли при 200 °С, так как при этой температуре у пленок  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  достаточно высокая газовая чувствительность при приемлемой воспроизводимости значений  $R$ . Пленки  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  тестировали газовыми смесями этанола (или ацетона) с воздухом (аргоном) в диапазоне концентраций этанола (ацетона) 0.5–1000 ppm. Определяли газовую чувствительность  $S = R_a/R_g$  ( $R_a$  — сопротивление на воздухе,  $R_g$  — в присутствии в воздухе паров этанола (ацетона), Ом. Изучали также температурную зависимость  $R(T, K)$  и по графикам  $\ln G - 1/T$  определяли энергию активации  $E_a$ , эВ электропроводности  $G$ .

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Характеризация синтезированных порошков. По данным рентгеновской дифракции (XRD, рис. 1), все образцы  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  однофазны. Положение дифракционных пиков в шкале  $2\theta$  согласно со стандар-

том 96-500-0225 Tin (IV) oxide (Cassiterite) соответствует структуре  $\text{SnO}_2$  (касситерит). Пики  $\text{MoO}_3$ , отвечающие орторомбической модификации (см. значение  $2\theta$  в таблице), не обнаружены. Это, вероятно, означает концентрирование фазы  $\text{MoO}_3$  в форме кластеров  $\text{MoO}_3$  на поверхности  $\text{SnO}_2$ . Подобные структуры рентгенофазовый анализ может не идентифицировать. Результаты по морфологии и элементному анализу (данные SEM и EDX-спектров) приведены на рис. 2. Как видно из рисунка (а), по размеру агломератов и элемент-

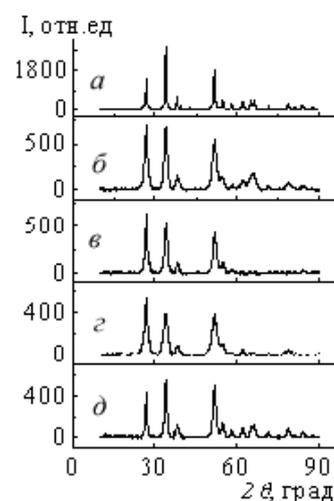


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков разного состава:  $\text{SnO}_2$  (а); 3 % мол.  $\text{MoO}_3 + \text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$  (б); 4 % мол.  $\text{MoO}_3 + \text{SnO}_2$  (в); 8 % мол.  $\text{MoO}_3 + \text{SnO}_2$  (г); 10 % мол.  $\text{MoO}_3 + \text{SnO}_2$  (д);  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

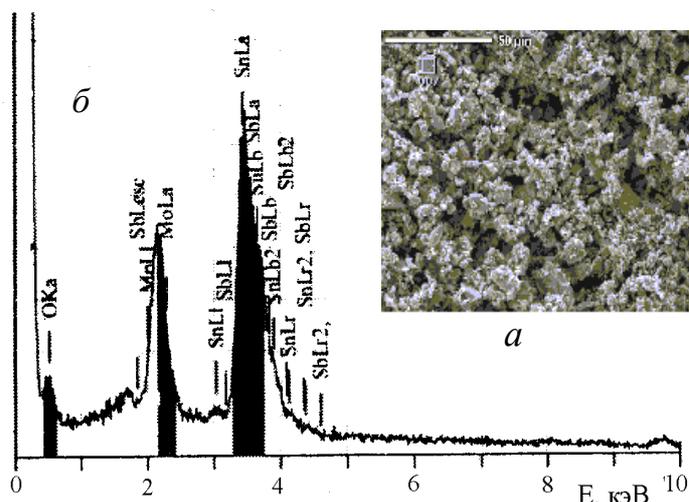


Рис. 2. SEM-изображение (а) и EDX-спектры (б) порошка  $\text{SnO}_2$ —3 % мол.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ —3 % мол.  $\text{MoO}_3$ .

**Изменение параметров пиков ( $I$ , отн.ед.;  $2\theta$ , рад) на дифрактограммах порошков  $\text{SnO}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{MoO}_3$**

$hkl$	Стандарт*		$\text{SnO}_2$		$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2 + 3\% \text{MoO}_3$		$\text{SnO}_2 + 4\% \text{MoO}_3$		$\text{SnO}_2 + 8\% \text{MoO}_3$		$\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$		$\text{MoO}_3$ [9]		
	$2\theta$	$I$	$2\theta$	$I$	$2\theta$	$I$	$2\theta$	$I$	$2\theta$	$I$	$2\theta$	$I$	$hkl$	$2\theta$	$I$
110	26.66	100	26.59	99	26.57	26	26.62	24	26.67	19	26.76	20	001	12.84	43
101	33.91	78	33.89	98	33.94	24	34.0	19	34.0	14	34.04	19	001	23.67	90
200	38.02	22	38.00	19	38.03	5	38.30	4	37.9	3	38.04	4	002	25.84	100
211	51.87	58	51.74	63	51.89	19	52.09	15	51.92	13	51.99	17	011	27.41	82
$\beta$	—	—	0.495		1.406		1.203		1.544		0.874		—	—	—
$d^{**}$ , нм	—	—	33		11.6		13.6		10.6		18.6		—	—	—

\* Стандарт — 96-500-0225 Tin (IV) oxide (Cassiterite); \*\*  $d$  — средний размер частиц.

ному составу порошки достаточно однородны (станум и кислород определены из четырех окон размером  $50 \times 50$  мкм на пленке  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ ). Концентрацию Mo установить не удалось из-за близости пиков Sn и Mo.

Для образцов с  $\text{MoO}_3$  параметры дифракционных пиков отличаются от таковых для чистого  $\text{SnO}_2$ . При добавлении  $\text{MoO}_3$  в  $\text{SnO}_2$  уменьшается интенсивность  $I$  пиков, они уширяются (увеличивается  $\beta = \Delta 2\theta$  при  $I/2$ ), пики сдвигаются к большим значениям  $2\theta$  (рис. 1, таблица). Все эти признаки характерны для образования твердого раствора  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ . Так, ионы Mo(VI) с радиусом 0.065 нм могут замещать ионы Sn(IV) с близким радиусом 0.067 нм в решетке  $\text{SnO}_2$ . Из-за уширения дифракционных пиков нельзя с допустимой точностью определить константы  $a$  и  $c$  элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  для разных концентраций Mo в образце  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  и тем самым проверить предположение об образовании в этой системе твердого раствора. Вместе с тем внедрение ионов Mo(VI) косвенно подтверждается [4] спектрами ESR (электронный спиновый резонанс).

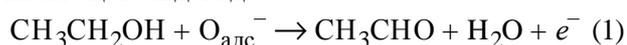
В спектре чистого  $\text{SnO}_2$  сигнал при  $g = 2.003$ , относящийся к сигналу заряженной анионной вакансии в решетке, в 10 раз больше, чем в случае  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (3:1). Кроме того, при допировании  $\text{SnO}_2$  молибденом появляется сигнал, характерный для Mo(V). Поскольку собственная проводимость  $\text{SnO}_2$   $n$ -типа обеспечивается кислородными вакансиями  $V_{\text{O}}^\circ$ , то уменьшение их концентрации с ростом добавки Mo(VI) объясняют

захватом электронов проводимости, локализованных на  $V_{\text{O}}^\circ$ , соседними с ними ионами Mo(VI) с образованием Mo(V) по реакции  $\text{Mo(VI)}_{\text{Sn}} + e^- \rightarrow \text{Mo(V)}$ . При этом должно происходить смещение Mo(VI) из обычного положения в межузельное. Отжиг образцов  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  в восстановительной атмосфере водорода приводит к росту концентрации  $V_{\text{O}}^\circ$  и уменьшению Mo(V). Отжиг на воздухе дает обратный эффект, то есть этот процесс обратим. Таким образом, в материале  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  возможно существование Mo в двух формах — Mo(VI) и Mo(V).

По параметрам пиков областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера рассчитан средний размер частиц  $d$  порошков  $\text{SnO}_2$  с различным содержанием Mo (таблица). Видно, что добавка  $\text{MoO}_3$  способствует уменьшению  $d$ . Уменьшение размера зерна  $\text{SnO}_2$  с увеличением концентрации допанта — это один из признаков наблюдавшихся нами ранее [7, 8] процессов концентрирования фазы допанта у поверхности зерна  $\text{SnO}_2$ , приводящих к блокированию роста частиц  $\text{SnO}_2$  и формированию нанокompозита “фаза допанта/фаза  $\text{SnO}_2$ ”.

*Влияние  $\text{MoO}_3$  на адсорбционную и каталитическую активность пленок  $\text{SnO}_2$ .* Представляется важным рассмотреть газовую чувствительность толстых пленок  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  к этанолу. На поверхности чистого  $\text{SnO}_2$  возможны два механизма превращения этанола:

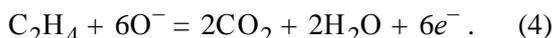
окислительное дегидрирование с образованием ацетальдегида —



и дегидратация этанола до  $C_2H_4$  —



с возможным последующим окислением промежуточных продуктов  $CH_3CHO$  и  $C_2H_4$  до  $CO_2$  и  $H_2O$  по схемам:



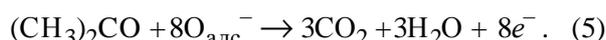
Реакция (1), в результате которой увеличивается электропроводность  $G$  пленки, возможна на оксидной поверхности с основными свойствами и требует высокой температуры. Реакция (2) протекает при пониженных температурах на кислородной поверхности и не генерирует электроны в зону проводимости  $SnO_2$ . Оксид  $MoO_3$  — это типичный кислотный катализатор в реакциях окисления. Содержание  $Mo(VI)$  в  $SnO_2$  препятствует активации  $O_2$ . В случае чистого  $SnO_2$  функции активных центров для адсорбции и активации кислорода выполняют заряженные кислородные вакансии  $V_O^\circ$ . Кроме того, кислотные свойства  $MoO_3$  проявляются лишь тогда, когда  $MoO_3$  формирует объемную фазу [5]. Если же образуется наноккомпозит  $SnO_2/MoO_3$ , то адсорбционными центрами могут быть также гидроксогруппы на поверхности оксида типа  $Mo(IV)-OH$  [5]. Известно, что чистые  $MoO_3$  и  $SnO_2$  имеют чувствительность к этанолу ниже, чем  $SnO_2/MoO_3$ . Таким образом, увеличение  $S$  в случае  $SnO_2/MoO_3$  можно связать с образованием наноккомпозита  $SnO_2/MoO_3$  и участием в реакции (1) центров типа  $Mo(VI)-OH$ .

Делались попытки [10, 11] уточнить механизм реакции (1) для  $SnO_2$ . Предполагается возможность [5] диссоциативной адсорбции этанола на молибдене в виде иона  $CH_3CH_2O^-$  (элиминирование 1-го водорода) с последующим переносом 2-го водорода на связь  $Mo(VI)=O$  и образованием  $Mo(V)-OH$  и ацетальдегида.

Как следует из предыдущего обсуждения спектров ESR [4], отжиг образцов  $SnO_2/MoO_3$  в восстановительной атмосфере ( $H_2 + Ar$ ) увеличивает концентрацию  $V_O^\circ$  и уменьшает  $Mo(V)$ . Поскольку пары этанола — типичный газ-восстановитель, такой же эффект должен наблюдаться и для этанола. Это означает, что электропроводность допированного  $Mo$   $SnO_2$  в парах этанола должна существенно повышаться из-за увеличения концентрации активных цен-

тров адсорбции (то есть  $V_O^\circ$ ), и, соответственно, увеличения плотности  $O^-$ .

Механизм окисления ацетона  $CH_3COCH_3$  на кристаллах  $SnO_2$  и  $MoO_3$  не выяснен, и в работах (например, [12]) рассматривается лишь многоэлектронное окисление:



Наиболее правдоподобной из предложенных [13] для чистого  $SnO_2$  является схема:



с участием поверхностных центров  $Mo(VI)-OH$ , которая не приводит к увеличению проводимости. Если ее принять, то для композита  $SnO_2/MoO_3$  возможно окисление лишь части ацетона в виде промежуточного продукта  $CH_3CHO$  согласно (6), что при дальнейшем окислении может обеспечить переход электронов в зону проводимости кристалла  $SnO_2$ .

Сделанные предположения о механизме влияния  $MoO_3$  на газовую чувствительность  $SnO_2$  хорошо согласуются с нашими опытными данными для образцов  $SnO_2$  и  $SnO_2/MoO_3$  (рис. 3, 4). Чистый  $SnO_2$  имеет низкую газовую чувствительность  $S$  электропроводности  $G$  к этанолу ( $S \sim 1.1$  при 350 ppm), а в случае ацетона  $G$  не изменяется (рис. 3).

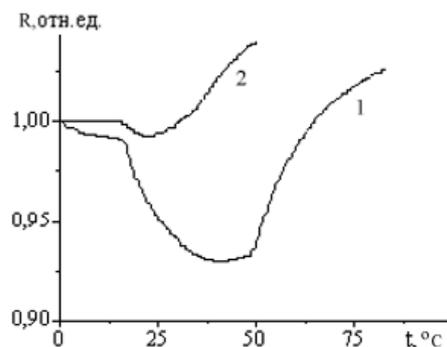


Рис. 3. Газовая чувствительность пленки  $SnO_2$  к парам этанола (1) и ацетона (2) концентрацией 350 ppm.

Эти данные согласуются с механизмом взаимодействия паров этанола с пленкой  $SnO_2$  по схемам (1) и (6). Для пленок с  $Mo$  величина  $S$  существенно возрастает у этанола ( $S=3.0, 6.5, 10.0$  соответственно при 4, 8 и 10 % мол.  $MoO_3, 50$  ppm,  $200^\circ C$ ). Для ацетона  $S$  значительно ниже, а при концентрациях меньше 10 ppm пра-

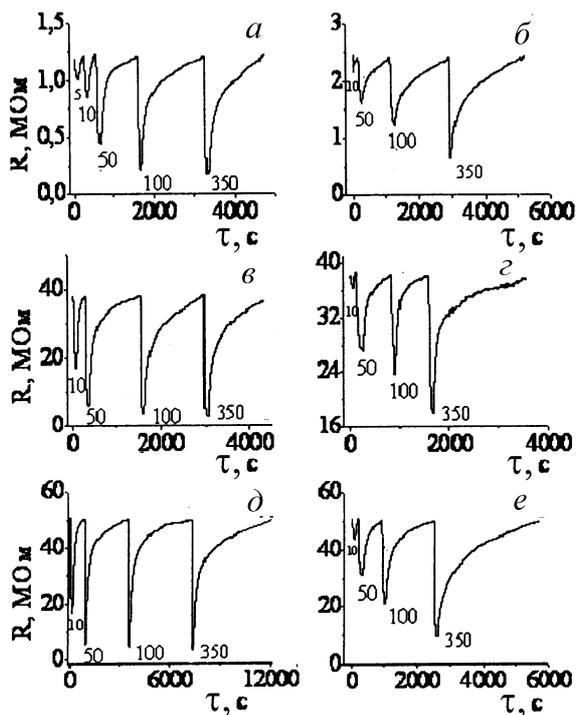
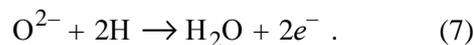


Рис. 4. Газовая чувствительность пленок  $\text{SnO}_2+\text{MoO}_3$  к парам этанола (*a* –  $\text{SnO}_2+4\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ; *б* –  $\text{SnO}_2+8\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ; *д* –  $\text{SnO}_2+10\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ) и ацетона (*б* –  $\text{SnO}_2+4\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ; *з* –  $\text{SnO}_2+8\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ; *е* –  $\text{SnO}_2+10\%$  мол.  $\text{MoO}_3$ ); цифры у кривых – концентрация паров в воздухе в ppm,  $T = 200^\circ\text{C}$ .

ктически не изменяется. Видно (рис. 4), что величина  $G$  быстро растет в присутствии этанола и возвращается к исходным значениям в атмосфере воздуха. Такой характер изменения  $G$  типичен [5, 7, 8] для газов-восстановителей и означает, что на поверхности пленки происходит окисление газа хемосорбированным кислородом. Чувствительность  $S$  материала  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  зависит от характера распределения  $\text{MoO}_3$  в основном оксиде. На поверхности твердого раствора  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  (кислотная поверхность [4]) создаются благоприятные условия [5] для реакции дегидратации (2). Однако в результате ее не увеличивается концентрация электронов проводимости, а следовательно, и величина  $G$ , что противоречит нашим опытным данным. Если допант ( $\text{MoO}_3$ ) локализован на поверхности нанокристаллов  $\text{SnO}_2$ , возможно, в виде кластеров величиной намного меньше 10 нм (размер зерен  $\text{SnO}_2$  12–33 нм, таблица), то при допировании формируется наноккомпозит  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ . Данный ме-

ханизм реализуется в нашем случае. При этом в значительной степени сохраняется основность поверхности порошка, на которой предпочтительна реакция (1).

В связи с очевидной двухфазностью синтезированных порошков возникает вопрос, каким образом  $\text{Mo(VI)}$  улучшает электрические, адсорбционные и каталитические свойства материала, что в эксперименте проявляется увеличением изменения электропроводности  $G$  и уменьшением оптимальной температуры взаимодействия газа с сенсорным материалом с 350 до  $200^\circ\text{C}$  (рис. 4). Есть опытные данные [5], что этанол образует донорно-акцепторную связь с атомом  $\text{Mo}$ , при этом предполагается [4], что дегидрирование этанола на  $\text{MoO}_3$  проходит в две стадии: первая (быстрая) — элиминирование водорода из метилен-группы, вторая (медленная) — его элиминирование из гидроксил-группы с образованием ацетальдегида и последующим восстановлением поверхности катализатора по схеме:



Катализатор  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , восстановленный с помощью реакционной среды (этанола), затем реокисляется адсорбированным из воздуха кислородом.

Таким образом, с участием  $\text{MoO}_3$  реализуется новая схема окислительного дегидрирования этанола с лучшей кинетикой процесса, приносящая дополнительные электроны проводимости. Это приводит к существенному изменению величины  $G$  для  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (по сравнению с  $\text{SnO}_2$ ) и уменьшению времени отклика  $\tau_{\text{res}}$  при анализе этанола, снижению на  $150^\circ\text{C}$  эффективной температуры анализа (рис. 4).

О процессах окисления ацетона на кристаллах  $\text{SnO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  систематизированных опытных данных нет. Наблюдаемое увеличение газовой чувствительности  $S$   $\text{SnO}_2$  к ацетону при добавлении в него  $\text{MoO}_3$ , также, как и в случае этанола, в рамках известных данных [2, 3] можно объяснить хемосорбцией ацетона на ионах  $\text{Mo}^{6+}-\text{OH}$  и  $\text{Mo}^{5+}-\text{OH}$ . Далее возможен в первую очередь разрыв связи  $\text{C}-\text{H}$  при взаимодействии  $\text{CH}_3$ -групп с поверхностными группами  $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$  кластеров  $\text{MoO}_3$  и элиминирование водорода с образованием ацетальдегида. Этот процесс приводит к генерации электронов проводимости и, как след-

стве, к увеличению  $G$ , после введения паров ацетона, что видно на кривых рис. 4.

*Свойства электропроводности нанокompозита SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>.* Электропроводности нанокристаллических SnO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> сильно отличаются, у последнего величины  $G$  на 4 порядка ниже. Из-за этого, по-видимому, у допированных образцов она более низкая, чем у чистого SnO<sub>2</sub> (рис. 3, 4). Именно поэтому электропроводность образцов с содержанием MoO<sub>3</sub> больше 10 % нами не изучалась.

Наблюдаемое уменьшение электропроводности SnO<sub>2</sub> после добавления MoO<sub>3</sub> требует рассмотрения природы электропроводности нанокompозита. Температурная зависимость  $G-1/T$  синтезированных образцов SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (рис. 5) имеет вид, характерный для полупроводниковых оксидов.

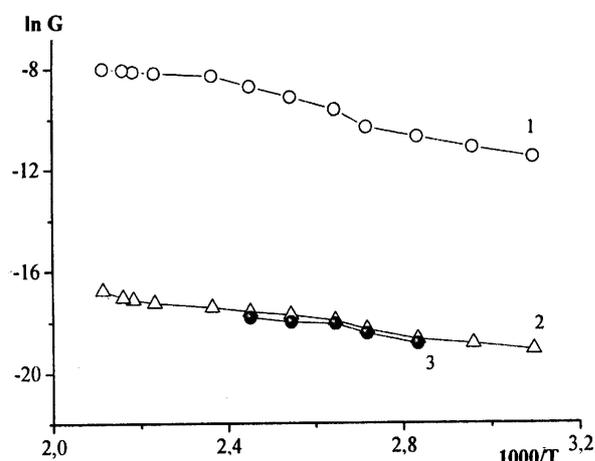


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности  $G$ , Ом<sup>-1</sup> пленки в координатах  $\ln G-10^3/T$ , К состава: 1 — SnO<sub>2</sub>-4 % мол. MoO<sub>3</sub>; 2 — SnO<sub>2</sub>-8 % мол. MoO<sub>3</sub>; 3 — SnO<sub>2</sub>-10 % мол. MoO<sub>3</sub>.

Величина  $G$  возрастает с повышением температуры, графики  $G-1/T$  линейны в области 25–250 °С. По этим графикам рассчитаны величины энергии активации электропроводности  $E_a$  для различных составов пленок SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>. Характерно, что величина  $E_a$  уменьшается с ростом содержания допанта:  $E = 0.80$  (SnO<sub>2</sub>),  $0.62$  (SnO<sub>2</sub>-4 % MoO<sub>3</sub>),  $0.44$  (SnO<sub>2</sub>-8 и 10 % MoO<sub>3</sub>). Самое вероятное объяснение этому процессу мы нашли при анализе зависимости величины  $S$  от типа и концентрации допанта: Sb, Bi, Pb и др. [8]. Эти экспериментальные данные можно объяснить, при-

нимая диссоциативную адсорбцию воды на поверхности SnO<sub>2</sub> с локализацией ионов водорода вблизи кислородных вакансий. При таком строении поверхности, помимо электронной проводимости, реализуется механизм ионной (протонной) проводимости SnO<sub>2</sub>. Поскольку электронная и ионная проводимости включены параллельно и при изменениях электропроводности на постоянном токе не различимы, то в эксперименте мы находим уменьшение энергии активации с повышением концентрации Mo, обусловленное возрастанием ионной составляющей тока из-за увеличения вклада кислотной поверхности MoO<sub>3</sub>.

*ВЫВОДЫ.* Методом термального синтеза в расплаве KNO<sub>3</sub> при 450 °С получены нанокристаллы SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> состава 0–10 % мол. MoO<sub>3</sub> со средним размером кристаллитов  $d = 12-33$  нм. Введение MoO<sub>3</sub> уменьшает размер частицы  $d$  и увеличивает газовую чувствительность  $S$  электропроводности к этанолу (до 8 % MoO<sub>3</sub>) и ацетону (для последнего в меньшей степени). Такие свойства  $S$  связаны с образованием нанокompозита SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>, участием в газовых реакциях поверхностных Mo(IV), увеличением кислотности поверхности SnO<sub>2</sub> с ростом на ней концентрации ионов Mo<sup>6+</sup>-OH и Mo<sup>5+</sup>-OH кластеров MoO<sub>3</sub> с последующим элиминированием водорода не только из OH-групп (этанол), но и путем разрыва связи C-H (этанол, ацетон). Последний процесс обуславливает увеличение  $S$  по сравнению с чистым SnO<sub>2</sub>.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено мікроструктуру та газову чутливість ( $S$ ) до парів етанолу та ацетону електропровідності товстих плівок із порошоків SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (0–10 % мол.), синтезованих у розплаві KNO<sub>3</sub> (450 °С). Методами XRD, TEM, EDX-аналізу, електропровідності показано, що SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> — каситерит, розмір зерна SnO<sub>2</sub> (11–30 нм) зменшується зі збільшенням концентрації MoO<sub>3</sub>, а  $S$  зростає до вмісту 10 % MoO<sub>3</sub> для етанолу. Дослідні дані пояснено для випадку утворення нанокompозиту SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> з додатковими адсорбційними центрами на іонах Mo(VI) кислотного типу.

**SUMMARY.** Microstructure and gas sensitivity ( $S$ ) to the ethanol and acetone vapors of electroconductivity of thick films based on SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (0–10 mol) powders, synthesized in the KNO<sub>3</sub> melt (450 °С) were studied. By methods of XRD, TEM, EDX-analysis, conductivity

was shown that SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> is cassiterite, grain size of SnO<sub>2</sub> (11–30 nm) decreases with increasing of MoO<sub>3</sub> concentration, and the *S* is increased up to 10 % MoO<sub>3</sub> content for ethanol. The experimental data is explainable for the case of SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> nanocomposite formation with additional adsorption sites on the acid type ions of Mo(VI).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 10. -С. 1019—1037.
2. Korotcenkov G. // Sensors and Actuators B. -**107** (1). -P. 209—232.
3. Korotcenkov G. // Materials Science and Engineering Reports. -2008. -**61**. -P. 1—39.
4. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Nelli P. // Sensors and Actuators B. -2001. -**77**. -P. 268—274.
5. Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 4. -С. 442—449.
6. Firooz A.A., Hyodo T. // Sensors and Actuators. B. -2010. -**147**. -P. 554—560.
7. Малеваный С.М., Генкина Е.А., Панов Э.В. // Химия, физика и технология поверхности. -2007. -Вып. 13. -С. 152—160.
8. Панов Е.В., Малеваный С.М., Генкина Е.А. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 18—24.
9. McCarron I.E., Calabrese J. // J. Solid State Chem. -1991. -**121**. -P. 91.
10. Kohl D. // Sensors and Actuators. B. -1989. -**18**. -P. 71—113.
11. Yamazoe N. // Ibid. -1991. -**5**. -P. 7—19.
12. Firooz A.A., Hyodo T., Mahjoub A. et al. // Sensors and Actuators. B. -2010. -**147**. -P. 554—560.
13. Sahay P.P. // J. Materials Science. -2005. -№ 40. -P. 4383—4385.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2015