

УДК 541.183:546.814:541.451

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Е. А. ОВОДОК<sup>1</sup>, М. И. ИВАНОВСКАЯ<sup>1</sup>, Т. В. ГАЕВСКАЯ<sup>1</sup>, И. И. АЗАРКО<sup>2</sup>, В. В. КОРМОШ<sup>3</sup>, И. Ф. АЛЯКШЕВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
ул. Ленинградская, 14, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт средств аналитической техники Ужгородского национального университета,  
пл. Народная, 3, 88000, г. Ужгород, Закарпатская обл., Украина

---

### Образец цитирования:

Оводок Е. А., Ивановская М. И., Гаевская Т. В., Азарко И. И., Кормош В. В., Алякшев И. Ф. Особенности структуры и газочувствительные свойства диоксида олова в зависимости от условий синтеза // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2016. № 1. С. 3–9.

### For citation:

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Gaevskaya T. V., Azarko I. I., Kormosh V. V., Alyakshev I. F. Features of structure and gas-sensitive properties of tin dioxide depending on the synthesis conditions. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016. No. 1. P. 3–9 (in Russ.).

---

### Авторы:

**Евгений Андреевич Оводок** – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

**Мария Ивановна Ивановская** – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

**Татьяна Васильевна Гаевская** – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией химии тонких пленок.

**Игорь Иосифович Азарко** – кандидат физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией физики и техники полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

**Валентина Васильевна Кормош** – научный сотрудник.

**Иван Филиппович Алякшев** – научный сотрудник.

### Authors:

**Evgeni Ovodok**, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*ovodokea@gmail.com*

**Maria Ivanovskaya**, doctor of chemistry, docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

*ivanovskaya@bsu.by*

**Tatiana Gaevskaya**, doctor of chemistry, docent; head of the laboratory of thin films chemistry.

*gaevskayaTV@bsu.by*

**Igor Azarko**, doctor of physics and mathematics; head of the laboratory of semiconductor physics and technology, department of semiconductor physics and nanoelectronics, school of physics.

*azarko@bsu.by*

**Valentina Kormosh**, researcher.

*kormosh@mail.ru*

**Ivan Alyakshev**, researcher.

*kormosh@mail.ru*

Ультрадисперсный SnO<sub>2</sub> получен из SnSO<sub>4</sub> двумя способами: гидролизом через образование Sn(OH)<sub>2</sub> и термическим разложением с применением разных режимов термообработки. Структура образцов исследована методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронно-парамагнитного резонанса. Образцы SnO<sub>2</sub> испытаны в качестве чувствительных слоев толсто пленочных сенсоров для обнаружения CO и CH<sub>4</sub>. Показано, что наиболее высокой чувствительностью обладают сенсоры на основе диоксида олова, на поверхности которого образуются бидентатно связанные с Sn<sup>4+</sup> комплексы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Ключевые слова:** SnO<sub>2</sub>; комплексы [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]; сенсоры; CO; CH<sub>4</sub>; ИК-спектроскопия; электронно-парамагнитный резонанс.

## FEATURES OF STRUCTURE AND GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF TIN DIOXIDE DEPENDING ON THE SYNTHESIS CONDITIONS

E. A. OVODOK<sup>a</sup>, M. I. IVANOVSKAYA<sup>a</sup>, T. V. GAEVSKAYA<sup>a</sup>, I. I. AZARKO<sup>b</sup>, V. V. KORMOSH<sup>c</sup>, I. F. ALYAKSHEV<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Leningradckaja street, 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

<sup>c</sup>Research Institute of Analytical Technique of Uzhgorod National University,  
ploshchad' Narodnaya, 3, 88000, Uzhhorod, Zakarpatskaya oblast', Ukraine

Highdispersed SnO<sub>2</sub> powders were obtained from tin(II) sulphate by two methods: hydrolysis via formation of Sn(OH)<sub>2</sub> and thermal decomposition of SnSO<sub>4</sub> powder using various heat treatment modes. Structure of the samples was studied by XRD, FTIR and EPR spectroscopies. The SnO<sub>2</sub> powdered samples were tested as sensitive layers in thick film sensors for detection of CO and CH<sub>4</sub> gases. It was shown, that the SnO<sub>2</sub> thick film sensors possess the highest gas sensitivity in the case when SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> complexes bidentate connected with Sn<sup>4+</sup> ion are formed on the tin dioxide surface.

**Key words:** SnO<sub>2</sub>; [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] complexes; sensors; CO; CH<sub>4</sub>; FTIR-spectroscopy; electron paramagnetic resonance.

В качестве чувствительного материала газовых сенсоров, используемых в производстве, наиболее широко применяется диоксид олова. Из многочисленных исследований сенсорных характеристик диоксида олова следует, что его адсорбционно-каталитические и электропроводящие свойства могут изменяться в широких диапазонах [1]. Не существует строго установленных корреляций между структурными факторами, электрофизическими свойствами и их чувствительностью к адсорбции газов (CO, CH<sub>4</sub>) [2]. В связи с этим актуальны исследования, которые устанавливают, каким образом имеющиеся структурно-фазовые различия сказываются на характеристиках сенсоров. Обычно для получения SnO<sub>2</sub> используют SnCl<sub>4</sub>. Однако экспериментально установлено, что путем гидролиза SnCl<sub>4</sub> с последующей термообработкой получают SnO<sub>2</sub> с низкой чувствительностью к CH<sub>4</sub> вследствие отрицательного влияния остаточных хлорид-ионов на свойства SnO<sub>2</sub> как катализатора окисления метана [3]. Полное удаление Cl<sup>-</sup>-ионов при синтезе порошка SnO<sub>2</sub> через образование геля SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O затруднено [4]. Для повышения чувствительности SnO<sub>2</sub> в таких случаях вводят добавки – прежде всего каталитически активный палладий. В данной работе в качестве прекурсора при получении SnO<sub>2</sub> использовался SnSO<sub>4</sub>, что позволяет исключить отрицательное влияние на сенсорные свойства SnO<sub>2</sub> примесных ионов и избежать введения палладия. Известно, что ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> положительно влияют на каталитические свойства оксидов, повышая электронно-акцепторную способность катионов металла [5]. Можно ожидать, что этот фактор будет способствовать повышению чувствительности сенсоров к молекулам газов со свойствами доноров электронов.

Цель настоящей работы – изучение влияния размера частиц и условий образования SnO<sub>2</sub> на свойства толсто пленочных микросенсоров при определении CO и CH<sub>4</sub>.

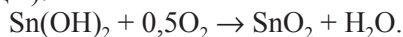
### Материалы и методика исследований

Использовали две методики синтеза порошкообразного SnO<sub>2</sub>.

1. Гидролиз SnSO<sub>4</sub> раствором аммиака:



с последующими операциями тщательного промывания осадка Sn(OH)<sub>2</sub> и термообработки на воздухе (образец 1) или в кислороде (образец 2):



2. Термическое разложение SnSO<sub>4</sub> на воздухе:



При использовании второй методики применяли два режима нагрева: а) быстрый подъем температуры (10 град/мин) до 650 °С, выдерживание при этой температуре 1 ч (образец 4); б) поэтапный подъем температуры до 650 °С, при котором выдерживали образец при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 °С в течение 10 мин и при конечной температуре (650 °С) 1 ч (образец 3).

Предполагалось, что применение разных методик синтеза и режимов термообработки позволит получить образцы SnO<sub>2</sub>, различающиеся размерами частиц, концентрацией, природой и структурой дефектов. Температура прогрева выбрана в интервале 650 ± 10 °С, обеспечивающем стабильность показаний сенсоров и позволяющем избежать значительного укрупнения частиц SnO<sub>2</sub>, которое неизбежно происходит при повышении температуры.

Структуру четырех образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения и Ni-монохроматора. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера. ИК-спектры записывали на спектрометре Avatar-330 в области 400–4000 см<sup>-1</sup> методом диффузного отражения с использованием специальной приставки. Спектры ЭПР записывали на спектрометре Varian-E112 на частоте 9,35 ГГц при 77 и 300 К. Значения g-факторов определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn<sup>2+</sup> в MgO, концентрацию парамагнитных центров (ПЦ) – относительно эталона.

Для изготовления сенсоров порошки SnO<sub>2</sub> тщательно диспергировали с добавлением спирта, из пасты формировали толсто пленочные (керамические) слои на платформах для сенсоров. Платформы с нанесенным слоем SnO<sub>2</sub> толщиной 25–40 мкм прогревали при 600 °С для формирования механически прочного электропроводящего слоя керамики и стабилизации параметров сенсоров. Использовали стандартные микроплатформы из подложек оксида алюминия размером 1,5 × 1,5 × 0,3 мм с платиновыми нагревателем и измерительными элементами, полученными методом толсто пленочной технологии [6]. Их закрепляли в стандартных корпусах ТО-8 сенсоров. Проводили измерение сопротивления сенсоров на воздухе (R<sub>0</sub>) и в стандартных газоздушных смесях (R<sub>г</sub>) в статических условиях подачи напряжения на нагреватель (U<sub>нагр</sub>). Применяли поверочные газоздушные смеси с концентрацией газов: СО – 0,015, СН<sub>4</sub> – 0,5 об. %. Выходной сигнал сенсоров определяли:  $G = R_0/R_g$ . Потребляемую мощность (W) определяли:  $W = I \cdot U_{нагр}$ , где I – рабочий ток.

### Результаты исследований и их обсуждение

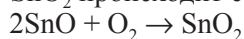
Осадок гидроксида олова(II), полученный по методу 1, после высушивания при 50 °С имеет кристаллическую структуру 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 46-1486, a = 7,926 Å; c = 9,102 Å, где a, c – параметры элементарной ячейки) с небольшой примесью SnO<sub>2</sub>. При нагреве осадка происходит дегидратация Sn(OH)<sub>2</sub> → SnO + H<sub>2</sub>O и окисление SnO до SnO<sub>2</sub>. В образце 1 (табл. 1) после прогрева ксерогеля гидроксида олова(II) при 650 °С на воздухе сохраняется в примесных количествах фаза SnO, а после прогрева в кислороде (образец 2) примесь фазы SnO не обнаружена (см. табл. 1).

Таблица 1

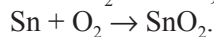
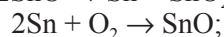
Условия получения и структурные параметры образцов

Номер образца	Условия синтеза	T, °С	ОКР, нм	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки	
					a, нм	c, нм
1	SnSO <sub>4</sub> , гидролиз	650, воздух	28 ± 2	SnO <sub>2</sub> , SnO, примесь	0,4740	0,3188
2	SnSO <sub>4</sub> , гидролиз	650, O <sub>2</sub>	36 ± 2	SnO <sub>2</sub>	0,4739	0,3189
3	SnSO <sub>4</sub> , термическое разложение, поэтапно	650, воздух	30 ± 2	SnO <sub>2</sub>	0,4739	0,3187
4	SnSO <sub>4</sub> , термическое разложение, быстро	650, воздух	24 ± 1	SnO <sub>2</sub>	0,4739	0,3178

Согласно справочным данным переход SnO → SnO<sub>2</sub> происходит при > 550 °С [7]. В области температур около 580 °С окисление смеси SnO + SnO<sub>2</sub> происходит стадийно. Наряду с основной реакцией



протекают реакции диспропорционирования и окисления олова:



Появление в качестве интермедиата Sn затрудняет полный переход  $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$ , и требуются более жесткие условия окисления и термообработки (прогрев в  $\text{O}_2$ ) для полного завершения этого процесса.

Термическое разложение  $\text{SnSO}_4 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{SO}_2$ , согласно справочным данным, происходит при значительно более низкой температуре ( $360^\circ\text{C}$ ), чем окисление SnO. Этим можно объяснить отсутствие примеси SnO в образцах 3 и 4 (см. табл. 1), прогретых при  $650^\circ\text{C}$ .

Все образцы состоят из наноразмерных частиц кристаллической фазы диоксида олова с параметрами элементарной ячейки, соответствующими справочным данным для тетрагональной структуры типа рутила ( $a = 0,4739 \text{ нм}$ ,  $c = 0,3188 \text{ нм}$ ). Небольшое уменьшение параметра  $c$  элементарной ячейки в образце 4 может быть обусловлено наличием кислородных вакансий в  $\text{SnO}_2$ , что подтверждается рассмотренными ниже данными ЭПР. Размер частиц во всех образцах находится в том интервале, для которого не характерно необычное изменение свойств вещества, обусловленных его нанодисперсностью (обычно это менее  $10 \text{ нм}$ ).

По данным ИК-спектроскопии, в образцах 3 и 4, полученных термическим разложением  $\text{SnSO}_4$ , в отличие от образцов 1 и 2, сохраняются сульфатно-сульфитные группировки. В ИК-спектрах образцов 3 и 4 наблюдается достаточно интенсивное поглощение в области  $940\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к характеристическим колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_3$  связей S—O и S=O в  $\text{SO}_x$ -группировках (рис. 1). Сложность разделения состояний  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  в том, что они проявляются в одной и той же области спектра, поэтому при анализе спектров исследуемых образцов  $\text{SnO}_2$  полезно сравнение их со спектром  $\text{SnSO}_4$ . Данные о колебаниях связей в  $\text{SO}_x$  в ИК-спектрах образцов 3 и 4, в сравнении с ИК-спектром  $\text{SnSO}_4$ , приведены в табл. 2.

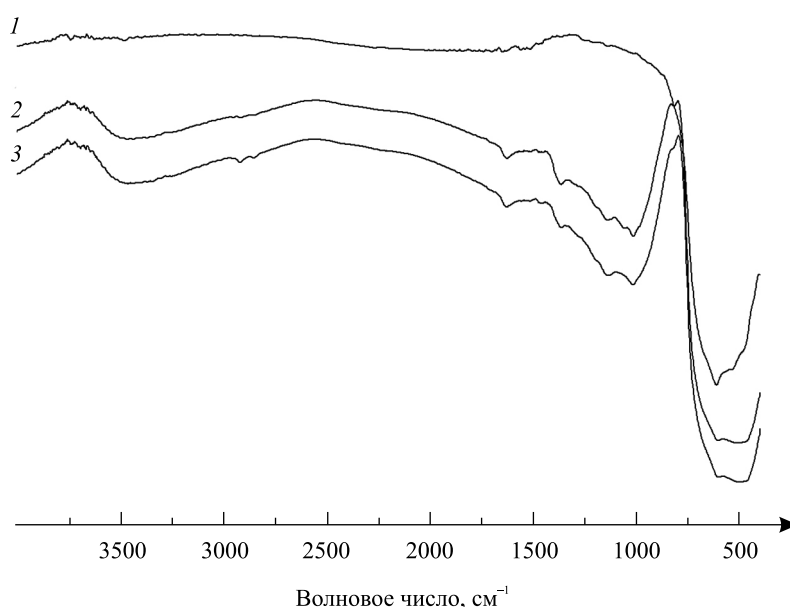
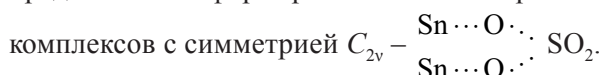


Рис. 1. ИК-спектры образцов после прогрева при  $650^\circ\text{C}$ :  
 1 – образец 1 (гидролиз  $\text{SnSO}_4$ ); 2 – образец 4 (быстрое термическое разложение  $\text{SnSO}_4$ );  
 3 – образец 3 (ступенчатое термическое разложение  $\text{SnSO}_4$ )

В ИК-спектрах исследованных образцов  $\text{SnO}_2$  в сравнении со спектром  $\text{SnSO}_4$  наблюдаются: уменьшение интенсивности и плохое разрешение линии при  $967 \text{ см}^{-1}$ ; смещение в сторону больших частот линий  $1001 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1014 \text{ см}^{-1}$ ,  $1179 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1191 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ; появление дополнительных полос поглощения  $1056 \text{ см}^{-1}$ ,  $1136 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ,  $1363 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемое смещение положения полос поглощения колебаний  $\nu_1$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в сторону больших значений волновых чисел, в сравнении со спектром  $\text{SnSO}_4$ , указывает на усиление связи S=O в  $\text{SO}_4^{2-}$ , что характерно для комплексов и обусловлено индуктивным влиянием связи, которое выражается в оттягивании электронной плотности от поверхностных атомов металла адсорбированными молекулами  $\text{SO}_2$  [8–10]. По данным [10], связь S=O в комплексах сильнее, чем в сульфатах. Появление дополнительных полос поглощения обусловлено снятием вырождения колебания  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в результате понижения симметрии при образовании на поверхности  $\text{SnO}_2$  комплексов. Данные ИК-спектроскопии позволяют предположить формирование на поверхности  $\text{SnO}_2$  бидентатно координированных мостиковых комплексов с симметрией  $C_{2v}$ .



Данные о положении ( $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения, относящихся к колебаниям связей S—O и S=O в  $\text{SO}_x$ , в ИК-спектрах образцов 3, 4 и  $\text{SnSO}_4$

Образец 3	Образец 4	$\text{SnSO}_4$	Тип колебания, симметрия координации $\text{Sn}-(\text{SO}_4)_x$
Плечо	Плечо	967	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
1015	1014	1001	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
—	1056	—	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , $C_{2v}$ , мостиковый бидентатный комплекс
1134	1138	—	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , $C_{2v}$ , мостиковый бидентатный комплекс
1189	1193	1179	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , $C_{2v}$ , мостиковый бидентатный комплекс
1288	1278	1230	$\delta\text{OH}(\text{SO}_4^{2-})$ ; $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ , $C_{2v}$ , хелатный бидентатный комплекс
1362	1364	—	$\nu_3(\text{SO}_3^{2-})$ , слабосвязанный $\text{SO}_2$

Появление поглощения в высокочастотной области ИК-спектра образцов 3 и 4 с максимумом  $1363 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлено колебанием  $\nu_3$  в адсорбированных группах  $\text{SO}_3^{2-}$ . Возникновение  $\text{SO}_3^{2-}$  возможно при повышенной температуре в результате разложения  $\text{SO}_4^{2-}$  [9, 10].

Наблюдаемое в спектрах образцов смещение линии  $1230 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1283 \pm 5 \text{ см}^{-1}$  может отражать возмущение колебаний  $\delta\text{OH}$  гидроксильных групп адсорбированной воды в результате присутствия на поверхности  $\text{SO}_4^{2-}$ . Причиной этого является образование водородной связи между гидроксильными группами и адсорбированными молекулами  $\text{SO}_2$ .

Данные ИК-спектроскопии позволяют предположить, что после термического разрушения  $\text{SnSO}_4$  происходит адсорбция  $\text{SO}_2$  на поверхности  $\text{SnO}_2$ , которая отмечается на поверхностных, неполно координированных атомах кислорода, это приводит к образованию донорно-акцепторных комплексов с переносом электронной плотности от  $\text{Sn}^{4+}$  к  $\text{SO}_2$ . В результате такого переноса растет электронно-акцепторная способность ионов олова.

Спектры ЭПР образцов 1 и 4 представлены на рис. 2. Образцы 2 и 3 не дают сигналов ЭПР, что является вполне ожидаемым, учитывая термообработку образца 2 в кислороде и стадийное в равновесных условиях термическое разложение  $\text{SnSO}_4$  при получении образца 3. Известно, что стехиометрический  $\text{SnO}_2$  не содержит парамагнитных дефектов. Парамагнетизм характерен для нестехиометрического  $\text{SnO}_{2-x}$ , образование которого можно ожидать в образцах 1 и 4 [11, 12].

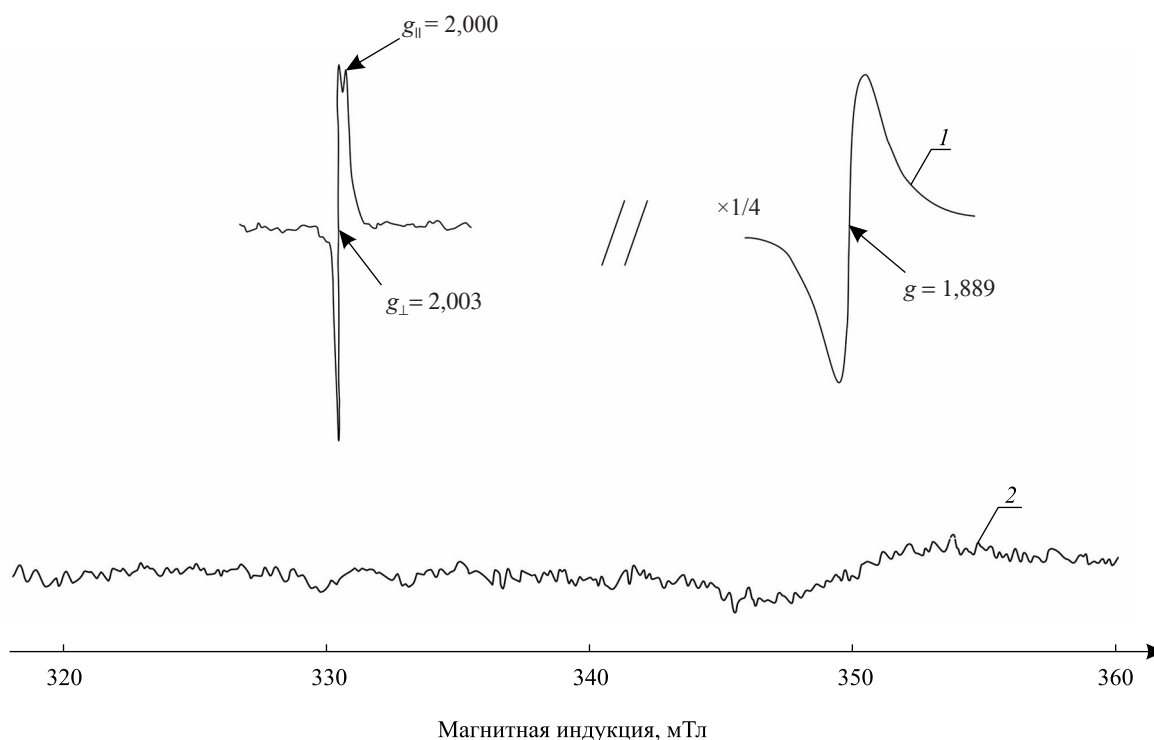


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов после прогрева при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ :  
1 – образец 4 (быстрое термическое разложение  $\text{SnSO}_4$ ); 2 – образец 1 (гидролиз  $\text{SnSO}_4$ )

В спектрах ЭПР образцов 1 и 4 наблюдаются два сигнала, которые существенно различаются интенсивностью, формой и шириной. Концентрация ПЦ, рассчитанная для этих сигналов, приведена в табл. 3. В образце 4 содержание ПЦ обоих типов существенно выше, чем в образце 1. С учетом имеющихся в литературе данных и условий получения образцов ПЦ могут быть обусловлены кислородными вакансиями в  $\text{SnO}_{2-x}$ .

Узкий сигнал с аксиальной симметрией и параметрами  $g_{\perp} = 2,002$  и  $g_{\parallel} = 2,000$  (в случае образца 1 его форма неразличима ввиду малой интенсивности) может быть отнесен к электрону, захваченному кислородной вакансией [13]. Согласно теоретическим расчетам указанные параметры сигнала соответствуют электрону, захваченному в двух вакансиях кислорода [14]. Широкий сигнал  $g = 1,889$  наиболее обоснованно отнесен к неспаренному электрону в комплексе кислородных вакансий, возникающих в плоскости (101) на границе  $\text{SnO}/\text{SnO}_2$  [11, 12]. Условия термообработки образца 4 (быстрый подъем температуры и охлаждение) способствуют стабилизации кластерного состояния  $\text{SnO}$  в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$ .

Таблица 3

Характеристики сенсоров при определении  $\text{CO}$  (0,015 об. %) и  $\text{CH}_4$  (0,5 об. %), наличие  $\text{SO}_x$ -групп по данным ИК-спектров и концентрация ПЦ в  $\text{SnO}_2$  по данным ЭПР

Номер образца	$R^*$ , кОм	$G$ , CO	$W$ , Вт (при определении CO)	$G$ , $\text{CH}_4$	$W$ , Вт (при определении $\text{CH}_4$ )	ИК, $\text{SO}_x^{2-}$	ЭПР, $g = 2,002$	ЭПР, $g = 1,889$
1	6,6	3,0	0,50	2,5	0,64	Нет	$10^{13} \text{ г}^{-1}$	$3 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$
2	22,6	2,5	0,56	1,7	0,70	Нет	Нет	Нет
3	18,1	4,2	0,46	3,5	0,61	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	Нет	Нет
4	13,5	3,7	0,46	3,5	0,61	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	$3 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1}$	$2 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$

\*Приведено значение  $R$  на воздухе при  $U = 6,25 \text{ В}$ .

В табл. 3 сопоставлены значения выходных сигналов и потребляемой мощности сенсоров на основе образцов 1–4 при определении  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Из представленных данных следует, что образцы 3 и 4 обладают более высокими значениями  $G$  как на  $\text{CO}$ , так и на  $\text{CH}_4$  и меньшей потребляемой мощностью, чем сенсоры на основе образцов 1 и 2. Минимальной чувствительностью и наибольшим сопротивлением обладают сенсоры на основе  $\text{SnO}_2$ , полученного прогревом в кислороде, что является вполне ожидаемым с учетом механизмов электропроводности и газовой чувствительности  $\text{SnO}_2$  к газам-восстановителям [2, 7, 15].

Полученные данные показывают отсутствие корреляции между размерами частиц оксида и его электропроводящими и сенсорными свойствами. Как уже отмечалось, при размере частиц свыше 20 нм он (размер) в малой степени сказывается на сенсорных свойствах  $\text{SnO}_2$ . Наши эксперименты подтверждают наличие корреляции между интенсивностью сигнала при  $g = 1,889$  и величиной электропроводности диоксида олова, что отмечалось в работах [16, 17]. В сенсорах на основе образца 4 электрическое сопротивление ниже, чем в сенсорах на основе образца 3, в котором ПЦ отсутствуют (см. табл. 3). Минимальным сопротивлением обладает сенсор на основе образца 1, в котором  $\text{SnO}$  присутствует в виде примеси отдельной фазы, а не дефекта, как в образце 4. Высокая величина электропроводности достигается за счет участия  $\text{SnO}$  в эффективном переносе заряда [18].

Как правило, в сенсорах на основе полупроводниковых оксидов нет строго установленной зависимости между электросопротивлением на воздухе  $R_0$  и его изменением при адсорбции молекул газов ( $R_g$ ), что подтверждается и в наших экспериментах. Сенсоры на основе образцов 3 и 4, полученные в разных режимах термообработки, имеют очень близкие значения выходных сигналов при определении  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , хотя различаются величиной  $R_0$ , которая коррелирует с содержанием ПЦ. Сходство параметров этих сенсоров можно объяснить тем, что на адсорбционно-чувствительные свойства диоксида олова в наибольшей степени воздействует наличие на поверхности сульфат-ионов. Как показано в [5, 19], модифицирование поверхности оксидов сульфат-ионами приводит к повышению адсорбционной электронно-акцепторной способности льюисовских кислотных центров, оказывает влияние на состояние гидроксильных групп на поверхности оксида, повышая, как правило, их активность в адсорбционно-каталитических процессах. В [19] сделан вывод о том, что в случае  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  и сами группировки  $\text{SO}_4^{2-}$  могут участвовать в адсорбции молекул – доноров электронов из газовой фазы.

Таким образом, адсорбированные на поверхности оксида  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы могут оказывать двойной эффект на адсорбционно-каталитические свойства: изменять состояние поверхности оксида

и непосредственно участвовать в процессах адсорбции и катализа молекул детектируемого газа, тем самым оказывая положительное воздействие на характеристики SnO<sub>2</sub>-сенсоров при определении газов с электронно-донорными свойствами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices // *Sens. Actuators B*. 1989. Vol. 18. P. 71–113 [Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices. *Sens. Actuators B*. 1989. Vol. 18. P. 71–113 (in Engl.)].
2. Morrison S. R. Semiconductor gas sensors // *Sens. Actuators B*. 1982. Vol. 2. P. 329–341 [Morrison S. R. Semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B*. 1982. Vol. 2. P. 329–341 (in Engl.)].
3. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors // *Sens. Actuators B*. 1991. Vol. 5. P. 7–19 [Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B*. 1991. Vol. 5. P. 7–19 (in Engl.)].
4. Буянов Р. А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов металлов и научных основ приготовлений катализаторов из веществ этого класса // *Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17, № 3. С. 765–775 [Buianov R. A., Krivoruchko O. P. Development of the crystallization theory of poorly soluble metal hydroxides and scientific basis of catalyst preparation from compounds of this class. *Kinet. katal. = Kinet. catal.* 1976. Vol. 17, No. 3. P. 765–775 (in Russ.)].
5. Комаров В. С., Синило М. Ф. ИК-спектроскопическое исследование кислотных свойств поверхности оксида циркония, модифицированного сульфат-ионами // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29, № 3. С. 701–705 [Komarov V. S., Sinilo M. F. IR spectroscopic investigation of the acidic properties of zirconia surface modified by sulfate ions. *Kinet. katal. = Kinet. catal.* 1988. Vol. 29, No. 3. P. 701–705 (in Russ.)].
6. Кормош В. В., Алякшев И. Ф., Ивановская М. И., Оводок Е. А. Полупроводниковые толсто пленочные сенсоры на основе SnO<sub>2</sub> – Au для детектирования СО // *Свирид. чтения : сб. ст.* 2012. № 8. С. 51–59 [Kormosh V. V., Aliakshiev I. F., Ivanovskaya M. I., Ovodok E. A. Semiconductor thick-film sensors based on SnO<sub>2</sub> – Au for CO detection. *Sviridovskie chteniya : sb. statei.* 2012. No. 8. P. 51–59 (in Russ.)].
7. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // *Prog. Surf. Sci.* 2005. Vol. 79. P. 45–154 [Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* 2005. Vol. 79. P. 45–154 (in Engl.)].
8. Накамото К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. М., 1991.
9. Berger F., Beche E., Berjoan R., Klein D., Chambaudet A. An XPS and FTIR study of SO<sub>2</sub> adsorption on SnO<sub>2</sub> surfaces // *Appl. Surf. Sci.* 1996. Vol. 93. P. 9–16 [Berger F., Beche E., Berjoan R., Klein D., Chambaudet A. An XPS and FTIR study of SO<sub>2</sub> adsorption on SnO<sub>2</sub> surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 1996. Vol. 93. P. 9–16 (in Engl.)].
10. Бабаева М. А., Цыганенко А. А., Филимонов В. Н. ИК-спектры адсорбированной SO<sub>2</sub> // *Кинетика и катализ*. 1984. Т. 25, № 4. С. 921–927 [Babaeva M. A., Ciganenko A. A., Filimonov V. N. IR spectra of adsorbed SO<sub>2</sub>. *Kinet. katal. = Kinet. catal.* 1984. Vol. 25, No. 4. P. 921–927 (in Russ.)].
11. Ивановская М. И., Оводок Е. А. Изучение природы парамагнетизма в SnO<sub>2</sub> // *Свирид. чтения : сб. ст.* Минск, 2014. № 10. С. 67–93 [Ivanovskaya M. I., Ovodok E. A. The study of nature of the paramagnetism in SnO<sub>2</sub>. *Sviridovskie chteniya : sb. statei.* 2014. No. 10. P. 67–93 (in Russ.)].
12. Ivanovskaya M., Ovodok E., Golovanov V. The nature of paramagnetic defects in tin (IV) oxide // *Chem. Phys.* 2015. Vol. 457. P. 98–105 [Ivanovskaya M., Ovodok E., Golovanov V. The nature of paramagnetic defects in tin (IV) oxide. *Chem. Phys.* 2015. Vol. 457. P. 98–105 (in Engl.)].
13. Tongzheng J., Dazhi W., Shiyong H., Yunxia S., Xiaoning Z., Sizhao J. Investigation of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by electron spin resonance // *Chin. Phys. Lett.* 1992. Vol. 9. P. 549–551 [Tongzheng J., Dazhi W., Shiyong H., Yunxia S., Xiaoning Z., Sizhao J. Investigation of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by electron spin resonance. *Chin. Phys. Lett.* 1992. Vol. 9. P. 549–551 (in Engl.)].
14. Özcan N., Kortelainen T., Golovanov V., Rantala T. T., Vaara J. Electron spin resonance parameters of bulk oxygen vacancy in semiconducting tin dioxide // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. 235202 [Özcan N., Kortelainen T., Golovanov V., Rantala T. T., Vaara J. Electron spin resonance parameters of bulk oxygen vacancy in semiconducting tin dioxide. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. 235202 (in Engl.)].
15. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987.
16. Mizokawa Y., Nakamura S. ESR and electric conductance studies of the fine-powdered SnO<sub>2</sub> // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 14. P. 779–788 [Mizokawa Y., Nakamura S. ESR and electric conductance studies of the fine-powdered SnO<sub>2</sub>. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1975. Vol. 14. P. 779–788 (in Engl.)].
17. Hajimoto Y., Yamaka E., Nagasawa M., Shionoya S. Electron spin resonance in reduced SnO<sub>2</sub> // *Phys. Lett.* 1966. Vol. 23. P. 50–51 [Hajimoto Y., Yamaka E., Nagasawa M., Shionoya S. Electron spin resonance in reduced SnO<sub>2</sub>. *Phys. Lett.* 1966. Vol. 23. P. 50–51 (in Engl.)].
18. Croitoru N., Seidman A., Yassin K. Electrical conductivity, physical density and secondary electron emission of transparent conductors // *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 125. P. 113–117 [Croitoru N., Seidman A., Yassin K. Electrical conductivity, physical density and secondary electron emission of transparent conductors. *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 125. P. 113–117 (in Engl.)].
19. Синило М. Ф., Степанова Е. А., Комаров В. С. Оценка электронно-акцепторной способности катализаторов по ИК-спектрам адсорбированных молекул-тестов оксида углерода и пиридина // *Кинетика и катализ*. 1989. Т. 30, № 5. С. 1196–1201 [Sinilo M. F., Stepanova E. A., Komarov V. S. Evaluation of electron withdrawing ability of catalyst through the study of IR spectra of adsorbed testing molecules: carbon monoxide and pyridine. *Kinet. katal. = Kinet. catal.* 1989. Vol. 30, No. 5. P. 1196–1201 (in Russ.)].

Статья поступила в редколлегию 28.10.2015.

Received by editorial board 28.10.2015.