

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПОЗИТА «ДИОКСИД ТИТАНА – ОКСИД МЕДИ (II)» НА ЕГО ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

*Н. Е. БОБОРИКО<sup>1)</sup>, В. С. СТАРЕВИЧ<sup>1)</sup>, Д. В. СВИРИДОВ<sup>1)</sup>*

<sup>1)</sup>*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь*

Золь-гель методом синтезированы композиты «диоксид титана – оксид меди (II)» ( $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ ) с содержанием оксида меди в интервале 1–75 мол. %. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии изучены структурные особенности композитов. Установлена зависимость фазового состава композита от метода синтеза, мольного соотношения компонентов в материале, температуры прогрева. На основе синтезированных композитов сформированы полупроводниковые химические газовые сенсоры. Показана возможность низкотемпературного детектирования паров этилового спирта и водорода в дозврывных концентрациях при потребляемой мощности сенсора 20 мВт. Установлено, что наилучшими газочувствительными свойствами обладает композиционный материал  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ , содержащий 20 мол. % оксида меди, прогретый при 450 °С, что обеспечивает формирование кристаллической фазы тенорита на фоне фазы анатаза. Увеличение содержания оксида меди в композите свыше 20 мол. %, а также повышение температуры его прогрева приводит к снижению газочувствительной активности материалов, что связано с изменением фазового состава композитов и их морфологии.

**Ключевые слова:** оксидный композит; полупроводниковый химический газовый сенсор; диоксид титана; оксид меди (II).

## THE EFFECT OF STRUCTURAL PECULIARITIES OF TITANIUM DIOXIDE – COPPER (II) OXIDE COMPOSITE ON ITS GAS SENSING PROPERTIES

*N. E. BOBORIKO<sup>a</sup>, V. S. STAREVICH<sup>a</sup>, D. V. SVIRIDOV<sup>a</sup>*

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

In the work  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  composites with copper oxide content in the range of 1–75 mol. % were synthesized using sol-gel method. Structural peculiarities of the composites were investigated by X-ray diffraction analysis, infrared and ultraviolet spectroscopy and scanning electron microscope. Dependence of the phase composition of the material on synthetic procedure, molar ratio of the components in the composite, heating temperature was established. The possibility of low-temperature detection of ethanol vapour and hydrogen in its under-explosive concentration by semiconductor gas sensors on the basis of the synthesized composites at 20 mW

### Образец цитирования:

Боборико Н. Е., Старевич В. С., Свиридов Д. В. Влияние структурных особенностей композита «диоксид титана – оксид меди (II)» на его газочувствительные свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2016. № 3. С. 45–52.

### For citation:

Boboriko N. E., Starevich V. S., Sviridov D. V. The effect of structural peculiarities of titanium dioxide – copper (II) oxide composite on its gas sensing properties. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016. No. 3. P. 45–52 (in Russ.).

### Авторы:

**Наталья Евгеньевна Боборико** – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Вячеслав Сергеевич Старевич** – студент химического факультета.

**Дмитрий Вадимович Свиридов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

### Authors:

**Natal'ya Boboriko**, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

*boboriko@bsu.by*

**Vyacheslav Starevich**, student at the faculty of chemistry.

*ds22425224@mail.ru*

**Dmitrii Sviridov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

*sviridov@bsu.by*

capacity was shown. The highest gas sensing properties were observed for  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  composite material with 20 mol. % of copper oxide after heating at 450 °C. In this composite formation of tenorite crystalline phase in the presence of anatase phase is ensured. Increase of copper oxide content in the composite more than 20 mol. % as well as increase of heating temperature lead to the decrease of gas sensing activity of the materials, which is due to change of the phase composition of the composites and their morphology.

**Key words:** oxide composite; semiconductor chemical gas sensor; titanium dioxide; copper (II) oxide.

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа [1–3]. Формирующиеся при этом координационно и валентно ненасыщенные атомы металла могут выступать в качестве дополнительных центров адсорбции, что увеличивает чувствительность сенсорного материала. С этой точки зрения в качестве перспективных оксидных материалов могут быть рассмотрены композиты  $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$  [4, 5],  $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [6],  $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$  [7, 8],  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  [9]. Возможность использования композитов  $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$  для детектирования дозврывных концентраций водорода и угарного газа была продемонстрирована в [10, 11], при этом диоксид титана, являющийся основой таких композитов, обеспечивает высокую термическую стабильность газочувствительного материала. Композиционные материалы  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ , в сравнении с перечисленными выше оксидными композитами, могут обладать рядом преимуществ. Так, наряду с возможностью восстановления центров  $\text{Cu}$  (II) до  $\text{Cu}$  (I) при взаимодействии с молекулами детектируемого газа-восстановителя, например водорода, метана, этилового спирта, в системах такого рода могут наблюдаться каталитические эффекты, связанные с образованием высокодисперсной медной фазы, способной выступать в качестве катализатора окисления детектируемого газа. Кроме того, оксид меди обладает выраженными полупроводниковыми свойствами, что является важным аспектом при формировании газочувствительной активности материала для полупроводниковых химических газовых сенсоров.

Цель настоящей работы – исследование газочувствительных свойств композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ , синтезированных золь-гель методом, по отношению к газам-восстановителям ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ) и установление характера изменения газочувствительных свойств композитов с различным содержанием оксида меди в зависимости от их структурных характеристик.

Для синтеза композиционных материалов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  использовались два подхода, основанных на золь-гель методе. Различие в подходах заключалось в использовании для формирования оксидного композита золя гидроксида меди или раствора нитрата меди (II), вводимых в золь гидрата диоксида титана, синтезированного с использованием тетрахлорида титана в соляной кислоте и водного раствора аммиака в качестве прекурсоров. Золь гидроксида меди был синтезирован осаждением  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  водным раствором аммиака из раствора хлорида меди (II). Концентрация раствора нитрата меди, использованного во втором подходе, составляла 0,50 моль/л. Золь гидрата диоксида титана смешивался с золем гидроксида меди либо раствором нитрата меди в расчетном количестве, подвергался ультразвуковой обработке, высушивался при 80 °C в течение 8 ч и прогревался на воздухе при 450 или 600 °C для формирования оксидов. С использованием данной методики были синтезированы композиты  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  с мольным содержанием оксида меди в диапазоне 1–75 мол. %. Исследование структурных характеристик композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  проводилось методами рентгенофазового анализа (РФА) (HZG 4M,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), ИК-спектроскопии (SPECORD 75 IR), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (LEO 1420), а также УФ-спектроскопии (Agilent Cary 5000).

Газочувствительные свойства указанных композитов исследовались в газовоздушных средах, содержащих этиловый спирт (5 об. %) или водород (2 об. %). На основе композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  были сформированы химические газовые сенсоры путем нанесения синтезированных золь-гелей на электроды в форме диска из сплава металлов ( $\text{Au} - \text{Ni}$ ) диаметром 1 мм и толщиной 0,5 мм с последующей температурной обработкой. Выходной сигнал сенсоров (S) контролировался как изменение напряжения (U) на сенсоре при наличии в воздушной среде детектируемого газа и рассчитывался следующим образом:

$$S = (U_{\text{воздух}} - U_{\text{газ}}) / U_{\text{воздух}} \cdot 100,$$

где S – выходной сигнал, %;  $U_{\text{воздух}}$  – напряжение на сенсоре в отсутствие в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа, мВ;  $U_{\text{газ}}$  – напряжение на сенсоре при наличии в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа, мВ.

Исследовались показатели выходного сигнала при изменении силы тока (I) в цепи с шагом 10 мА. Как в среде « $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{воздух}$ », так и в среде « $\text{H}_2 - \text{воздух}$ » наблюдалось падение напряжения на сенсоре при наличии газа в воздушной среде (полупроводниковый режим функционирования сенсора). Снижение напряжения на сенсоре в присутствии паров этилового спирта и водорода обусловлено изменением электрических свойств оксидного газочувствительного материала за счет снижения

концентрации носителей заряда, вызванного их захватом на адсорбированных молекулах газа, и высоты потенциального барьера на межзеренной границе в оксидном материале.

Выбранная геометрия и химический состав чувствительного элемента сенсора позволяют существенно понизить температуру функционирования сенсора и осуществить низкотемпературное детектирование этилового спирта и водорода в воздушных средах, поскольку температура чувствительного элемента в интервале рабочего тока 20–120 мА не зависит от силы тока в цепи и определяется температурой окружающей среды. Кроме того, потребляемая сенсором мощность благодаря выбранной геометрии сенсора снижена до 20 мВт, тогда как потребляемая мощность большинства серийно производимых химических газовых сенсоров обычно составляет 150–200 мВт.

Установлено, что в среде « $\text{H}_2$  – воздух» выходной сигнал сенсоров не зависит от содержания  $\text{CuO}$  в композите в интервале 1–20 мол. % и остается неизменным в сравнении с сенсорами, сформированными на основе  $\text{TiO}_2$  (выходной сигнал сенсоров  $S$  при концентрации водорода в газовой среде 2 об. % составляет 35–45 %). При содержании 20 мол. % и более  $\text{CuO}$  выходной сигнал сенсоров снижается и полностью отсутствует у сенсоров, сформированных на основе индивидуального  $\text{CuO}$ . В газовой среде, включающей пары  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , наилучшими газочувствительными свойствами характеризуется композит  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$ , содержащий 20 мол. % оксида меди (рис. 1).

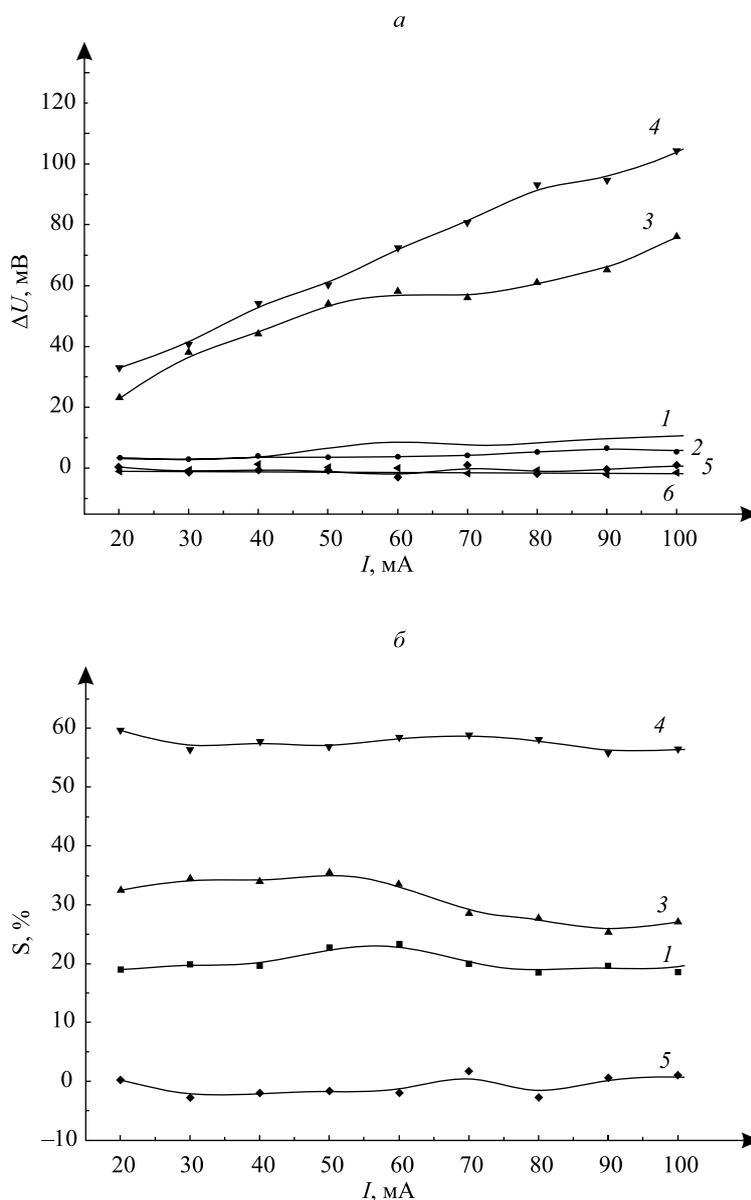


Рис. 1. Изменение напряжения на сенсорах на основе композитов  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (а) и выходной сигнал сенсоров в среде « $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – воздух» (5,0 об. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (б); температура детектирования – 20 °С, потребляемая мощность – 20 мВт; состав оксидного покрытия: 1 –  $\text{TiO}_2$ , 2 –  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$  (1 мол. %), 3 –  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$  (10 мол. %), 4 –  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$  (20 мол. %), 5 –  $\text{TiO}_2$  –  $\text{CuO}$  (50 мол. %), 6 –  $\text{CuO}$

Характер зависимости выходного сигнала сенсоров, сформированных при более высокой температуре (600 °С), от соотношения оксидов меди и титана в композиционном материале и от состава газовой среды не изменяется, однако наблюдается снижение величины *S* в среднем на 15–20 %. Данный факт свидетельствует о влиянии структурных особенностей композиционного материала на его функциональные параметры в качестве полупроводникового газочувствительного материала, поскольку увеличение температуры прогрева воздействует на фазовый состав материала и его морфологию.

Фазовый состав композиционных материалов TiO<sub>2</sub> – CuO зависит от подхода к его синтезу, мольного соотношения оксидов в нем и температуры прогрева. В композитах, полученных смешением золь TiO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O и Cu(OH)<sub>2</sub> и прогретых при 450 °С, при содержании CuO в оксидном материале до 10 мол. % формируется кристаллическая фаза анатаза, тогда как кристаллизация оксида меди не фиксируется. При увеличении содержания оксида меди до 20 мол. % наряду с анатазной модификацией диоксида титана происходит образование кристаллической фазы спертинита Cu(OH)<sub>2</sub>. С увеличением концентрации CuO в композите до 50–75 мол. % формируются кристаллические фазы анатаза, спертинита, а также тенорита CuO и парамелаконита Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

При синтезе композитов введением раствора нитрата меди в золь гидрата диоксида титана во всем интервале исследованных концентраций CuO в оксидном материале после температурной обработки в таких же условиях происходит кристаллизация только фазы диоксида титана и оксида меди (рис. 2). Формирование отдельной кристаллической фазы оксида меди в композитах, прогретых при температуре 450 °С, начинается при содержании CuO в материале не менее 20 мол. %. При концентрации CuO в композите выше 50 мол. % фаза тенорита становится доминирующей. Введение оксида меди в диоксид титана приводит к подавлению фазового перехода «анатаз – рутил», а именно при содержании оксида меди в композите 20 мол. % после прогрева при 600 °С наблюдаются лишь следы кристаллической фазы рутила на фоне анатаза, тогда как для индивидуального диоксида титана, прогретого в тех же условиях, соотношение кристаллических фаз анатаза и рутила обратное.

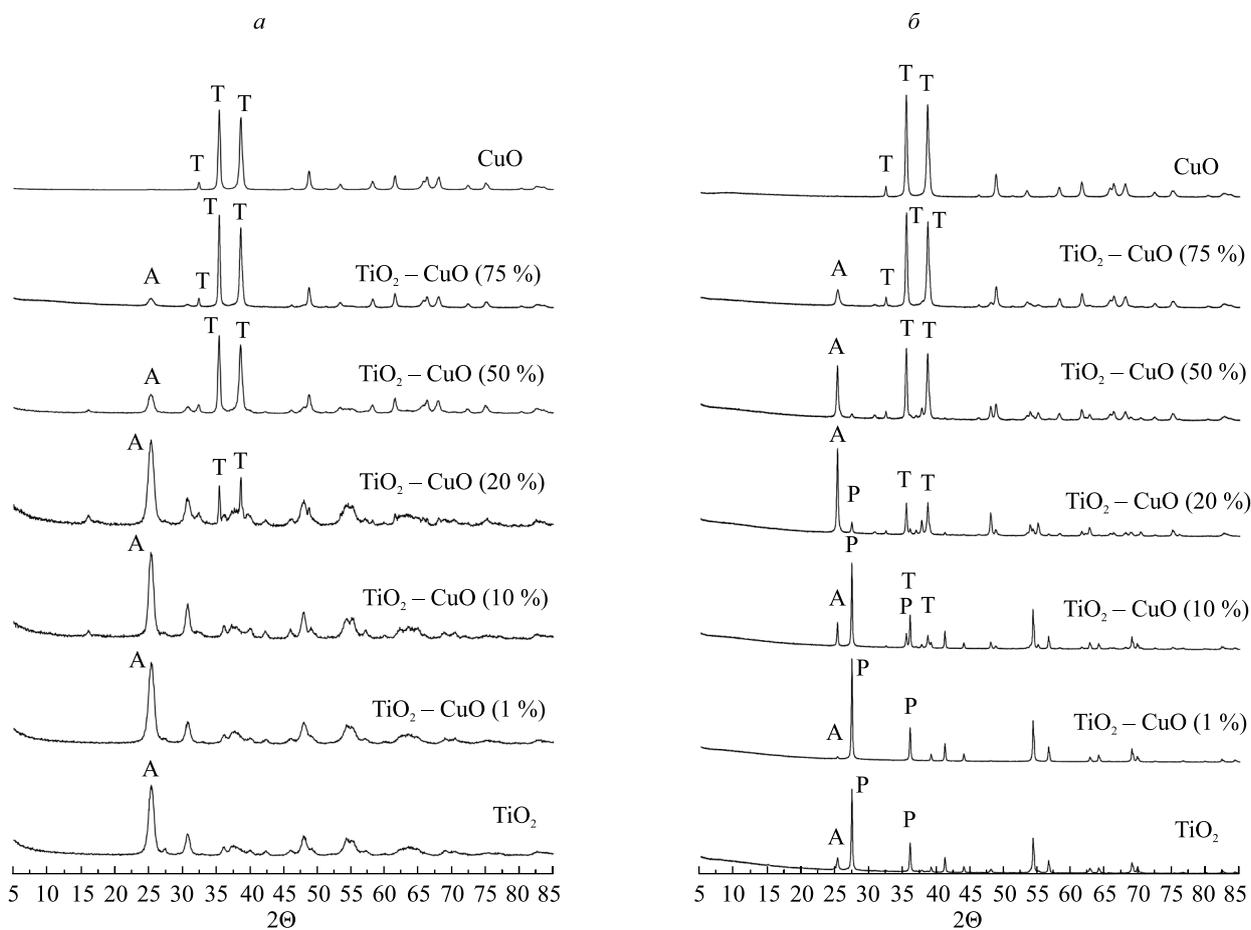


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа композитов TiO<sub>2</sub> – CuO, прогретых при 450 °С (а) и 600 °С (б); А – анатаз TiO<sub>2</sub>, Р – рутил TiO<sub>2</sub>, Т – тенорит CuO; Θ – угол дифракции

С учетом результатов рентгенофазового анализа оптимальным методом синтеза композитов является введение в золь гидрата диоксида титана расчетного количества раствора нитрата меди, поскольку в получаемых материалах не наблюдается присутствия примесных кристаллических фаз оксидов и гидроксидов меди, которые образуются в результате разложения гидроксида меди при синтезе композитов из золь TiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O и Cu(OH)<sub>2</sub>.

Введение оксида меди в диоксид титана приводит к снижению количества поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Как следует из результатов ИК-спектроскопии композитов, представленных на рис. 3, при увеличении содержания CuO в оксидном материале наблюдается постепенное исчезновение пиков, соответствующих валентным и деформационным колебаниям в адсорбированных молекулах воды и поверхностных OH-группах (колебания с частотами в диапазоне 3400–3700 и 1620–1670 см<sup>-1</sup>). Данные изменения в композитах оказывают влияние на адсорбционные и каталитические свойства материалов. Кроме того, изменение морфологии поверхности при варьировании количества оксида меди в композите наблюдается и на СЭМ-изображениях чувствительных элементов сенсоров, представленных на рис. 4. При введении CuO в диоксид титана формируется более развитая поверхность в сравнении с поверхностью индивидуального диоксида титана.

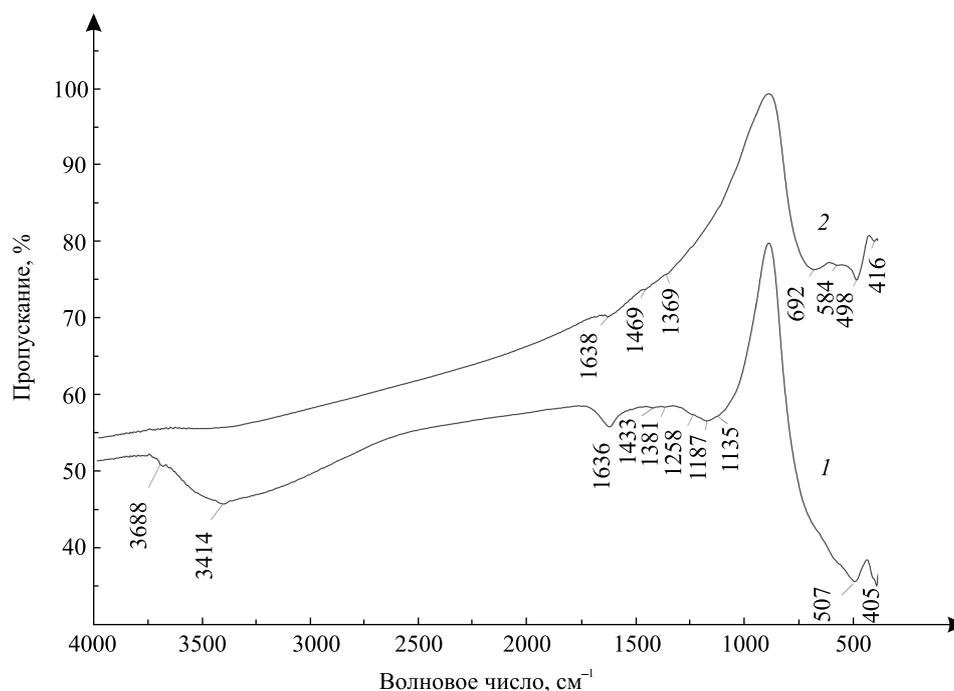


Рис. 3. ИК-спектры оксидных материалов:  
1 – TiO<sub>2</sub>, 2 – композит TiO<sub>2</sub> – CuO (20 мол. %)

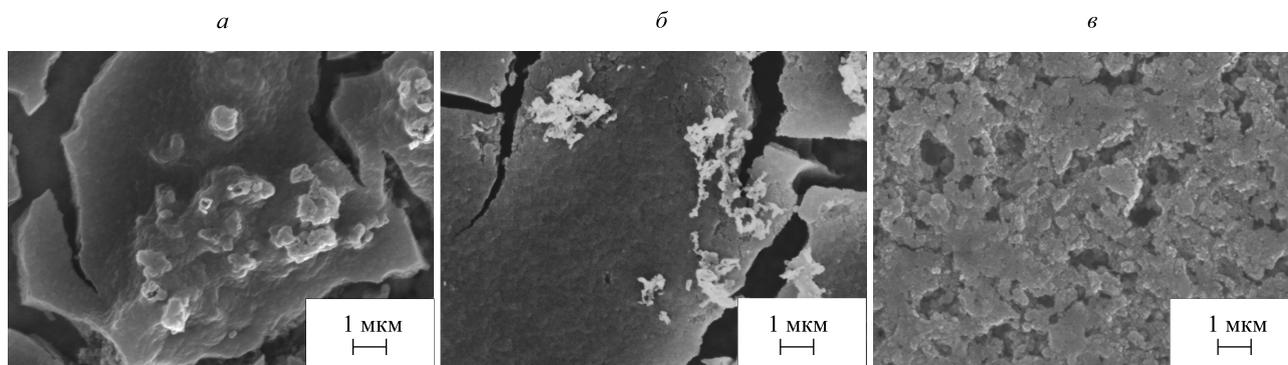


Рис. 4. СЭМ-изображения сенсорных элементов, прогретых при 450 °С:  
а – TiO<sub>2</sub>; б – композит TiO<sub>2</sub> – CuO (20 мол. %); в – композит TiO<sub>2</sub> – CuO (75 мол. %)

Соотнесение газочувствительных свойств композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  с различным содержанием оксида меди с их структурными характеристиками позволяет заключить, что определяющим фактором, позволяющим обеспечить наилучшие выходные характеристики газочувствительного оксидного композита, является присутствие кристаллической фазы оксида меди  $\text{CuO}$  на фоне преобладающей анатазной модификации диоксида титана, причем формирование кристаллической фазы рутила даже в незначительных количествах приводит к снижению значений выходного сигнала полупроводникового сенсора. Кроме того, наилучшими газочувствительными свойствами обладают композиты, характеризующиеся развитой поверхностью, а также большим количеством поверхностных молекул воды и ОН-групп.

Газочувствительные свойства полупроводниковых химических газовых сенсоров, сформированных на основе синтезированных композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ , помимо фазового состава и морфологии поверхности, могут определяться полупроводниковыми свойствами материала.  $\text{TiO}_2$  является широкозонным полупроводником  $n$ -типа ( $E_g \sim 3,2$  эВ), тогда как  $\text{CuO}$  представляет собой узкозонный полупроводник  $p$ -типа ( $E_g \sim 1,7$  эВ) [12, 13]. Из этого следует, что для структур  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  должно наблюдаться смещение края оптического поглощения в область видимого света. Данные УФ-спектроскопии пленочных оксидных материалов, прогретых при  $450^\circ\text{C}$ , указывают на то, что при формировании композитов  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  происходит изменение формы края фундаментального поглощения и его незначительное смещение по сравнению с данными характеристиками для индивидуального диоксида титана (рис. 5). В области энергий ( $E$ )  $3,00 - 3,35$  эВ край поглощения оксидных материалов подчиняется правилу Урбаха – наблюдается экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения ( $D$ ) от энергии излучения. Величина энергии, соответствующая переходу спектральной зависимости от экспоненциальной к степенной, может быть использована для оценки ширины запрещенной зоны полупроводникового материала. Как следует из данных, представленных на рис. 5, ширина запрещенной зоны оксидного материала изменяется незначительно при увеличении содержания оксида меди в композите и составляет  $3,30 - 3,32$  эВ для  $\text{TiO}_2$ ,  $3,34 - 3,35$  эВ – для композита  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  с содержанием оксида меди 20 мол. % и  $3,05 - 3,10$  эВ – для композита, содержащего 75 мол. %  $\text{CuO}$ .

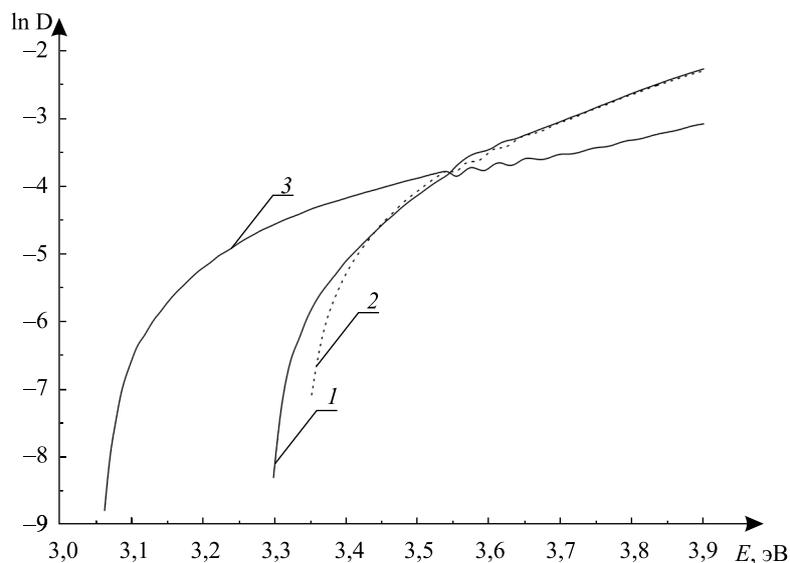


Рис. 5. Край фундаментального поглощения пленок, прогретых при  $450^\circ\text{C}$ :  
1 –  $\text{TiO}_2$ ; 2 –  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  (20 мол. %  $\text{CuO}$ ); 3 –  $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$  (75 мол. %  $\text{CuO}$ )

Введение оксида меди в диоксид титана, обладающего низкой подвижностью носителей заряда и поляронным типом проводимости, позволяет модифицировать свойства получаемых композитов как полупроводниковых газочувствительных слоев за счет улучшения преобразовательной функции сенсорного материала, т. е. возможности преобразования сигнала, вызванного химическим взаимодействием определяемого газа и поверхности оксида, в электрический сигнал. В частности, как следует из представленных на рис. 5 данных, при высоком содержании оксида меди в композите наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. На основании этого с увеличением содержания оксида меди в композите выходной сигнал сенсоров должен повышаться, что и наблюдается в интервале содержания

оксида меди в  $\text{TiO}_2$ – $\text{CuO}$  в интервале 1–20 мол. %, однако при большем содержании оксида меди в композите выходной сигнал снижается и полностью отсутствует у сенсоров, сформированных на основе индивидуального оксида меди. Такой характер зависимости может быть обусловлен исчезновением при высоком содержании  $\text{CuO}$  в газочувствительном материале кристаллической фазы анатаза, обладающей характеристиками, обеспечивающими эффективную адсорбцию молекул как детектируемого газа, так и кислорода, необходимого для окисления адсорбированных молекул газа. При этом, вероятно, вклад оксида меди в рецепторную функцию газочувствительного материала за счет образования дополнительных центров адсорбции при восстановлении  $\text{Cu}$  (II) до  $\text{Cu}$  (I) теряет свое значение. Таким образом, наилучшие газочувствительные характеристики композита  $\text{TiO}_2$ – $\text{CuO}$  достигаются при таком соотношении оксидов, при котором возможно разделение рецепторной и преобразовательной функций газочувствительного материала между двумя оксидными составляющими – кристаллическими фазами анатаза и тенорита соответственно.

Исходя из результатов исследования, можно заключить, что композиты  $\text{TiO}_2$ – $\text{CuO}$ , синтезированные золь-гель методом, являются перспективными полупроводниковыми газочувствительными материалами для низкотемпературного детектирования газов-восстановителей в воздушной атмосфере ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ). Показана возможность детектирования паров этилового спирта и дозрывных концентраций водорода при потребляемой сенсором мощности 20 мВт. Наилучшими газочувствительными свойствами обладает композиционный материал  $\text{TiO}_2$ – $\text{CuO}$ , содержащий 20 мол. % оксида меди, прогретый при 450 °С, что обеспечивает формирование кристаллической фазы тенорита на фоне фазы анатаза. Увеличение содержания оксида меди в композите более 20 мол. %, а также повышение температуры его прогрева приводит к снижению газочувствительной активности материалов в исследованных условиях, что связано с изменением фазового состава композита (формирование фазы рутила) и его морфологии, обуславливающим снижение рецепторной функции газочувствительного материала.

Данная работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, договор № X14M-002.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Ruiz A. M., Cornet A., Shimanoe K., Morante J. R., Yamazoe N. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals obtained from hydrothermal treatment // *Sens. Actuator B-Chem.* 2005. Vol. 108. P. 34–40 [Ruiz A. M., Cornet A., Shimanoe K., Morante J. R., Yamazoe N. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals obtained from hydrothermal treatment. *Sens. Actuator B-Chem.* 2005. Vol. 108. P. 34–40 (in Engl.)].
2. Xing L. L., Yuan S., Chen Y. J., Xue X. Y. Enhanced gas sensing performance of  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-MoO}_3$  heterostructure nanobelts // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22. P. 225502-1–225502-5 [Xing L. L., Yuan S., Chen Y. J., Xue X. Y. Enhanced gas sensing performance of  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-MoO}_3$  heterostructure nanobelts. *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22. P. 225502-1–225502-5 (in Engl.)].
3. Schlögl R., Knop-Gericke A., Havecker M., Wild U., Frickel D., Ressler T., Jentoft R. E., Wienold J., Mestl G., Blume A., Timpe O., Uchida Y. In situ analysis of metal-oxide systems used for selective oxidation catalysis: how essential is chemical complexity? // *Top. Catal.* 2001. Vol. 15, № 2–4. P. 219–228 [Schlögl R., Knop-Gericke A., Havecker M., Wild U., Frickel D., Ressler T., Jentoft R. E., Wienold J., Mestl G., Blume A., Timpe O., Uchida Y. In situ analysis of metal-oxide systems used for selective oxidation catalysis: how essential is chemical complexity? *Top. Catal.* 2001. Vol. 15, No. 2–4. P. 219–228 (in Engl.)].
4. Dascalu I., Culita D., Calderon-Moreno J. M., Osiceanu P., Hornoiu C., Anastasescu M., Somacescu S., Gartner M. Structural, textural, surface chemistry and sensing properties of mesoporous Pr, Zn modified  $\text{SnO}_2$ – $\text{TiO}_2$  powder composites // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, № 13. P. 14992–14998 [Dascalu I., Culita D., Calderon-Moreno J. M., Osiceanu P., Hornoiu C., Anastasescu M., Somacescu S., Gartner M. Structural, textural, surface chemistry and sensing properties of mesoporous Pr, Zn modified  $\text{SnO}_2$ – $\text{TiO}_2$  powder composites. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, No. 13. P. 14992–14998 (in Engl.)].
5. Wang X., Sang Y., Wang D., Ji S., Liu H. Enhanced gas sensing property of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles by constructing the  $\text{SnO}_2$ – $\text{TiO}_2$  nanobelt heterostructure // *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 639. P. 571–576 [Wang X., Sang Y., Wang D., Ji S., Liu H. Enhanced gas sensing property of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles by constructing the  $\text{SnO}_2$ – $\text{TiO}_2$  nanobelt heterostructure. *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 639. P. 571–576 (in Engl.)].
6. Mohammadi M. R., Fray D. J. Low temperature nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mixed oxide by a particulate sol-gel route: Physical and sensing characteristics // *Physica E.* 2012. Vol. 46. P. 43–51 [Mohammadi M. R., Fray D. J. Low temperature nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mixed oxide by a particulate sol-gel route: Physical and sensing characteristics. *Physica E.* 2012. Vol. 46. P. 43–51 (in Engl.)].
7. Galatsis K., Li Y., Wlodarski W., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Semiconductor  $\text{MoO}_3$ – $\text{TiO}_2$  thin film gas sensors // *Sens. Actuator B-Chem.* 2001. Vol. 77. P. 472–477 [Galatsis K., Li Y., Wlodarski W., Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Semiconductor  $\text{MoO}_3$ – $\text{TiO}_2$  thin film gas sensors. *Sens. Actuator B-Chem.* 2001. Vol. 77. P. 472–477 (in Engl.)].
8. Li Y. X., Galatsis K., Wlodarski W., Passacantando M., Santucci S., Siciliano P., Catalano M. Microstructural characterization of  $\text{MoO}_3$ – $\text{TiO}_2$  nanocomposite thin films for gas sensing // *Sens. Actuator B-Chem.* 2001. Vol. 77. P. 27–34 [Li Y. X., Galatsis K., Wlodarski W., Passacantando M., Santucci S., Siciliano P., Catalano M. Microstructural characterization of  $\text{MoO}_3$ – $\text{TiO}_2$  nanocomposite thin films for gas sensing. *Sens. Actuator B-Chem.* 2001. Vol. 77. P. 27–34 (in Engl.)].

9. Chaudhari P., Mishra S. Effect of CuO as a dopant in TiO<sub>2</sub> on ammonia and hydrogen sulphide sensing at room temperature // Measurement. 2016. Vol. 90. P. 468–474 [Chaudhari P., Mishra S. Effect of CuO as a dopant in TiO<sub>2</sub> on ammonia and hydrogen sulphide sensing at room temperature. *Measurement*. 2016. Vol. 90. P. 468–474 (in Engl.)].

10. Боборико Н. Е., Бобриков И. А., Мычко Д. И., Каркоцкий Г. Ф. Синтез и структура газочувствительных композитных материалов TiO<sub>2</sub> – MoO<sub>3</sub> // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 1. С. 75–80 [Boboriko N. E., Bobrikov I. A., Mychko D. I., Karkotsky G. F. Synthesis and structure of TiO<sub>2</sub> : MoO<sub>3</sub> gas sensing composite materials. *Dok. Nat. Akad. nauk Belarusi*. 2014. Vol. 58, No. 1. P. 75–80 (in Russ.)].

11. Boboriko N. E., Mychko D. I. Thermostimulated molecular alteration in sol-gel derived TiO<sub>2</sub> : MoO<sub>3</sub> composite materials // Vib. Spectrosc. 2014. Vol. 70. P. 36–41 [Boboriko N. E., Mychko D. I. Thermostimulated molecular alteration in sol-gel derived TiO<sub>2</sub> : MoO<sub>3</sub> composite materials. *Vibr. Spectrosc.* 2014. Vol. 70. P. 36–41 (in Engl.)].

12. Liangliang Zhua, Minghui Honga, Ghim Wei Hoa. Fabrication of wheat grain textured TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for enhanced solar H<sub>2</sub> generation and degradation performance // Nano Energy. 2015. Vol. 11. P. 28–37 [Liangliang Zhua, Minghui Honga, Ghim Wei Hoa. Fabrication of wheat grain textured TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for enhanced solar H<sub>2</sub> generation and degradation performance. *Nano Energy*. 2015. Vol. 11. P. 28–37 (in Engl.)].

13. Karunakaran C., Magesan P., Gomathisankar P., Vinayagamoorthy P. Absorption, photoluminescence and photoelectron transfer resistance of sol-gel synthesized core/shell CuO/TiO<sub>2</sub> nanoparticles // Optik. 2016. Vol. 127. P. 3013–3017 [Karunakaran C., Magesan P., Gomathisankar P., Vinayagamoorthy P. Absorption, photoluminescence and photoelectron transfer resistance of sol-gel synthesized core/shell CuO/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Optik*. 2016. Vol. 127. P. 3013–3017 (in Engl.)].

Статья поступила в редакцию 19.08.2016.

Received by editorial board 19.08.2016.