

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

На правах рукописи

Эшмаков Родион Сергеевич

Нанокompозиты в системах $\text{MO}_x - \text{EO}_2 - \text{MnO}_y$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) для полупроводниковых газовых сенсоров

1.4.15. Химия твердого тела, 1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научный
руководитель:**

Румянцева Марина Николаевна
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Приходченко Петр Валерьевич
доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе

Лазорьяк Богдан Иосипович
доктор химических наук, профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией технологии функциональных материалов

Альмяшева Оксана Владимировна
доктор химических наук, чл.-корр. РАН, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», заведующая кафедрой физической химии

Защита диссертации состоится 17 ноября 2026 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.08 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru (Эшмаков Р.С., соискатель); klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.08).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4095/>

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного
совета МГУ.014.08, кандидат _____
химических наук

Е.С. Климашина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов находят широкое применение в задачах по рутинному контролю содержания загрязняющих и токсичных соединений в атмосфере на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК). В настоящее время также предпринимаются шаги по созданию на основе полупроводниковых сенсоров массовых и доступных медицинских приборов для автоматизированного мониторинга состояния пациентов и неинвазивной диагностики путем анализа концентрации в выдыхаемом воздухе молекул-биомаркеров, в том числе летучих органических соединений (ЛОС). Для решения практических задач важно обеспечить долгосрочное функционирование газовых сенсоров в условиях переменной влажности воздуха, что бросает вызов исследователям, занимающимся разработкой новых газочувствительных материалов: длительная работа при повышенных рабочих температурах зачастую приводит к дрейфу характеристик в силу недостаточной термической стабильности, а адсорбция присутствующих в анализируемой среде паров воды приводит к существенным изменениям сенсорных свойств из-за изменения состава поверхности чувствительного материала.

В силу совокупности электрофизических свойств, доступности и реакционной способности поверхности SnO_2 и WO_3 являются популярными полупроводниковыми оксидами n-типа для газовых сенсоров. В виде объемных материалов SnO_2 и WO_3 обладают посредственными газочувствительными характеристиками, особенно в условиях повышенной влажности воздуха. Усилия многих исследователей направлены на улучшение характеристик при помощи разных подходов – создание сложных наноструктур на основе SnO_2 или WO_3 , высокоомных тонких пленок, органо-неорганических композитов, композитов с благородными металлами. Идея настоящей работы заключается в улучшении сенсорных характеристик объемных SnO_2 и WO_3 за счет комбинированного применения двух модификаторов: стабилизатора параметров микроструктуры и катализатора. В рамках этой концепции в качестве стабилизаторов предложены SiO_2 и GeO_2 , роль которых заключается в ограничении размера частиц полупроводникового оксида при формировании кристаллической фазы за счет эффекта диффузионного торможения, что должно обеспечить сохранение высокой удельной площади поверхности образцов при высокотемпературном отжиге и, как следствие – привести к увеличению числа активных центров поверхности полупроводникового оксида для повышения сенсорного отклика в сухом и – особенно – во влажном воздухе. В роли катализатора вместо традиционно используемых благородных металлов предложены оксиды марганца MnO_2 или Mn_2O_3 , формирующие на поверхности частиц полупроводникового оксида дополнительные окислительные активные центры, которые способны повысить чувствительность по отношению к газам-восстановителям за счет

ускорения реакций, приводящих к возникновению сенсорного отклика (хемосорбция молекул детектируемого газа, десорбция продуктов окисления детектируемого газа). Совмещение двух модификаторов в одном композите позволит получить материалы с повышенной термической устойчивостью и чувствительностью при детектировании газов как в сухом, так и во влажном воздухе.

Хотя известны работы, посвященные изучению в качестве газочувствительных материалов двойных композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$, WO_3/MnO_x и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, WO_3/SiO_2 , а также тройных композитов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ с Au и Pd, не представлено детальных исследований влияния параметров синтеза на реализацию эффекта диффузионного торможения в композитах с полупроводниковыми оксидами и на их сенсорные свойства, не проводилось подробное изучение роли содержания, распределения и химического состояния каталитических оксидов Mn в формировании сенсорного отклика, не было рассмотрено применение GeO_2 в качестве стабилизирующего микроструктуру компонента.

Целью работы является установление закономерностей «параметры синтеза – состав – структура – свойства» в системах «полупроводник – стабилизатор – катализатор», необходимых для направленного синтеза материалов для полупроводниковых газовых сенсоров. Для достижения этой цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Синтез образцов в системах $\text{SnO}_2/\text{WO}_3 - \text{SiO}_2/\text{GeO}_2 - \text{MnO}_x$ методами химического осаждения и распылительного пиролиза в пламени (FSP);
2. Определение состава, распределения элементов, химического состояния Mn, параметров микроструктуры полученных образцов при помощи комплекса физико-химических методов;
3. Исследование сенсорных свойств синтезированных образцов при детектировании ЛОС, CO, NO, NH_3 , в том числе в условиях повышенной влажности воздуха (30 – 90% при 25°C);
4. Анализ влияния каталитического модификатора MnO_x на процессы, связанные с формированием сенсорного отклика композитов при взаимодействии с газовой фазой с привлечением *in situ* методов.

Научная новизна работы

Впервые установлены корреляции условий синтеза с химическим состоянием и распределением Mn, Si, Ge в композитах на основе SnO_2 и WO_3 , а также с параметрами микроструктуры, электрофизическими и газочувствительными свойствами. Разработаны способы пробоподготовки и анализа содержания Mn, Ge, Si и Sn в композитах в системах $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2/\text{GeO}_2 - \text{MnO}_x$. Установлены оптимальные отношения Mn:Sn, позволяющие обеспечить высокую чувствительность к ЛОС. Установлены процессы, ответственные за

формирование сенсорного отклика Мп-содержащих композитов. Выявлены эффекты совокупного влияния модификаторов на сенсорные свойства SnO_2 .

Практическая значимость работы заключается в определении условий синтеза, позволяющих получить газочувствительные композиты на основе SnO_2 и WO_3 , обладающие повышенной чувствительностью при детектировании газов-восстановителей в условиях влажного воздуха. Синтезированные композиты $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ и $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2/\text{MnO}_x$ представляют практический интерес для детектирования паров бензола на уровне предельно допустимых концентраций. Разработан способ анализа содержания и распределения марганца в композитах $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ (патент РФ 2851785, 1.12.2025).

Достоверность результатов работы обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств синтезированных образцов материалов, результаты которых согласуются друг с другом. Достоверность информации о сенсорных характеристиках синтезированных материалов подтверждена многократными воспроизводимыми *in situ* измерениями электропроводности, проведенными на микроэлектронных чипах с применением аттестованных газовых смесей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эффективная стабилизация микроструктуры SnO_2 или WO_3 оксидами кремния или германия за счет эффекта диффузионного торможения достигается при создании условий для одновременного формирования твердых фаз полупроводника и модификатора;
2. Формирование активных центров Mn(III)/Mn(IV) на поверхности полупроводника происходит при создании условий, препятствующих формированию сложных оксидов, содержащих Mn(II) ;
3. Установленные корреляции между составом, распределением элементов, параметрами микроструктуры и сенсорными свойствами композитов, связанные с формированием оксидов Mn(III)/Mn(IV) на поверхности кристаллических зерен полупроводникового оксида, и стабилизацией его микроструктуры за счет эффекта диффузионного торможения;
4. Введение двух модификаторов – стабилизатора микроструктуры и катализатора – обеспечивает совместный эффект в увеличении чувствительности при детектировании газов-восстановителей при первоначальном формировании композитов с аморфным SiO_2 или GeO_2 с последующей их модификацией MnO_x ;
5. Процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика синтезированных материалов при детектировании C_6H_6 , зависят от концентрации активных центров Mn(III)/Mn(IV) на поверхности полупроводникового оксида.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты научной деятельности автора в период с 2022 по 2026 гг. в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, синтезе рассматриваемых в работе образцов, проведении анализа полученных образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения; ИК спектроскопии в режимах пропускания, диффузного отражения и нарушенного полного внутреннего отражения; рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемого восстановления водородом, каталитической конверсии, световой микроскопии. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.х.н. Платонова В.Б. (рентгеновская дифракция), к.х.н. Шаталовой Т.Б. (термический анализ), к.ф.-м.н. Максимова С.В. (просвечивающая электронная микроскопия, ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» МГУ имени М.В. Ломоносова), м.н.с. Сапкова И.В. (сканирующая электронная микроскопия, физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова), к.ф.-м.н. Маслакова К.И. и вед. инж. Дворяка С.В. (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» МГУ имени М.В. Ломоносова), к.х.н. Графова О.Ю. (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИФХЭ РАН), к.х.н. Филатовой Д.Г. (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением), Колесник И.В. (УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения), к.х.н. Смирнова А.В. (порометрия); д.ф.-м.н. Константиновой Е.А. (спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова); д.х.н. Зайцева К.В. (спектроскопия ядерного магнитного резонанса); асп. Абдрашитовой И.В. (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой); инж. 1 кат. Филипповой Т.В. и асп. Болткова Е.Д. (рентгеновская дифракция); асп. Бузоверова М.Е. (рентгеноструктурный анализ, ИОНХ РАН); к.х.н. Елисеева А.А. (спектроскопия комбинационного рассеяния). Автор лично проводил обработку, анализ и интерпретацию всех полученных данных.

Работа выполнена в рамках грантов Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (075-15-2024-646), а также проектов РФН 22-73-10038-П, 25-13-00416, 22-73-10038, 22-13-00101.

Публикации и апробация работы

По теме работы опубликовано 7 статей в рецензируемых международных и российских научных журналах, зарегистрирован 1 патент на изобретение. Результаты исследований в

форме устных и стендовых докладов представлены на 9 конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2022 – 2025); Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2022 – 2025); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург – 2022, Санкт-Петербург – 2024).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 249 страницах, содержит 148 рисунков, 52 таблицы, 281 ссылка на литературные источники и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения.

Основное содержание работы

Во **введении** приведено обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

Обзор литературы включает информацию о кристаллической структуре, электронном строении, основных дефектах, электрофизических свойствах SnO_2 и WO_3 , принципах их работы в газовых сенсорах и взаимодействии с парами воды; обсуждается синтез и модификация этих оксидов стабилизаторами микроструктуры SiO_2 и GeO_2 и каталитическими добавками MnO_x . Рассмотрено совместное влияние модификаторов на газочувствительные свойства, обоснован их выбор и сформулированы **задачи** исследования.

В **экспериментальной части** приведены подробные описания методик синтеза исследуемых образцов и прекурсоров, а также используемых методов анализа. Используемый как прекурсор $\text{Mn}(\text{асас})_3$ ($\text{асас}^- = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$) синтезировали по реакции MnSO_4 с KMnO_4 в присутствии Hасас и NH_3 в водной среде. Источник SnO_2 – $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ – получали по обменной реакции SnCl_4 с $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в среде безводной CH_3COOH , источник SiO_2 – $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ – по реакции SiCl_4 с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Моногидрат герматранола получали упариванием раствора GeO_2 в триэтаноламине с водой. Гексафенолят вольфрама – реакцией WCl_6 с расплавом фенола.

Образцы полупроводниковых материалов получали методами химического осаждения и распылительного пиролиза в пламени (FSP). Первым способом синтезировали SnO_2 , WO_3 и композиты $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, WO_3/SiO_2 . Методом FSP получали SnO_2 , композиты $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2$. Также модификатор MnO_x вводили в порошки SnO_2 , WO_3 и композиты с SiO_2 или GeO_2 путем пропитки раствором $\text{Mn}(\text{асас})_3$ с последующим отжигом. Температура постсинтетической обработки составляла 300°C и 600°C , время – от 24 до 72 ч.

Методы исследования

Для установления состава и/или распределения элементов в работе использованы: рентгеновская дифракция (РД), колебательная спектроскопия (КР, ИК), рентгеноспектральный микроанализ (EDX), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-эмиссионная и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС и МС ИСП), термогравиметрия (ТГА). Химическое состояние элементов определяли с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. При помощи низкотемпературной адсорбции азота (метод ВЕТ), порометрии (метод ВЈН), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) изучали параметры микроструктуры образцов. Активные центры поверхности исследовали методами термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂), термопрограммируемой десорбции Н₂О с МС и ТГ контролем, каталитической конверсии С₆Н₆, *in situ* ИК спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) в присутствии паров С₆Н₆. Сенсорные свойства изучали путем измерения электропроводности образцов *in situ* при взаимодействии с ЛОС (С1-органические соединения: СН₃ОН, НСНО, НСООН; С1-С4 RCOOH, С₆Н₆), СО, NO, NH₃ в сухом и влажном воздухе.

Результаты и обсуждение

SnO₂ и композиты SnO₂/MnO_x, полученные методом химического осаждения

Методом химического осаждения синтезированы образцы SnO₂ с температурой отжига 300 и 600°C, послужившие основной для двух серий композитов SnO₂/MnO_x, где модификатор – оксиды Mn – вводили методом пропитки раствором Mn(асас)₃ с последующим отжигом при, соответственно, 300°C ([Mn]/[Mn+Sn] = 1, 10 ат. %) и 600°C ([Mn]/[Mn+Sn] = 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 и 10 ат. %). При помощи РД и спектроскопии КР (Рис. 1) установлено, что в композитах SnO₂/MnO_x присутствует SnO₂ (касситерит) и MnO₂ на его поверхности. Формирование фазы MnO₂ за пределами температурного интервала стабильности объясняется его стабилизацией на поверхности частиц SnO₂, поскольку в отсутствие SnO₂ при разложении Mn(асас)₃ образуется Mn₅O₈ – при 300°C, Mn₂O₃ – при 600°C.

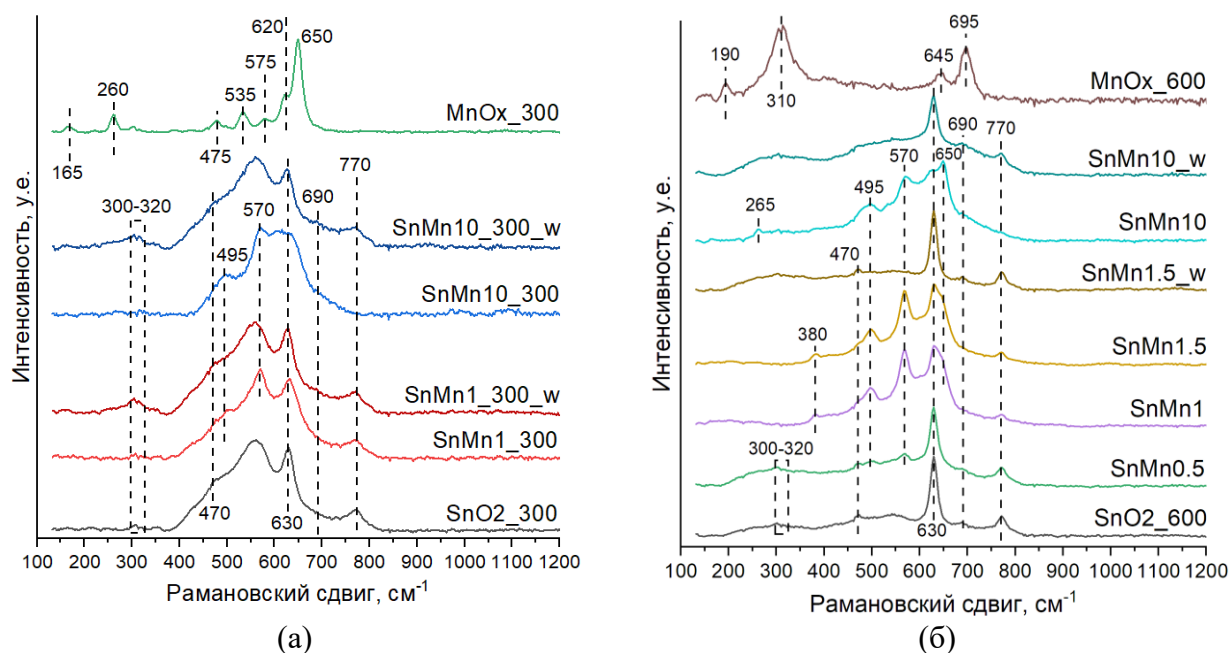


Рис. 1. Спектры КР образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_x$, полученных при температуре отжига а) 300°C , б) 600°C .

Также выявлено образование твердого раствора на основе SnO_2 , причем содержание Mn в составе кристаллической структуры SnO_2 тем выше, чем больше температура синтеза материала и общее содержание Mn (Рис. 2).

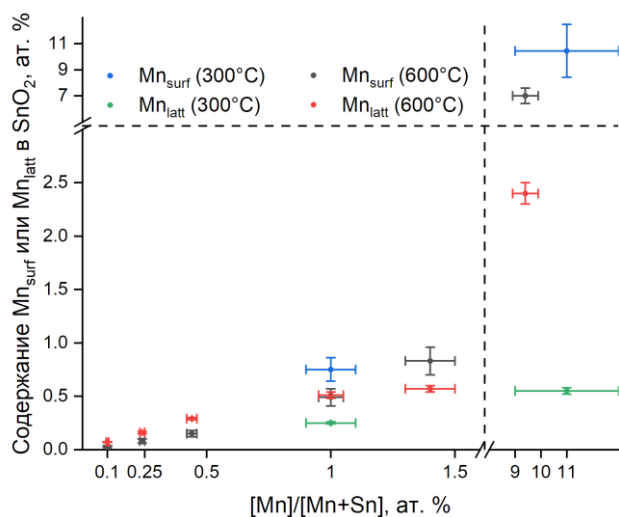


Рис. 2. Содержание и распределение Mn между поверхностной фазой MnO_x и твердым раствором $\text{SnO}_2:\text{Mn}^{n+}$ в образцах композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$.

Стабилизация распределения Mn при температуре 600°C достигается в течение 72 ч. Методами РФЭС и ЭПР (Рис. 3) установлено, что в объеме зерен SnO_2 присутствует Mn^{2+} в низкоспиновом (НС) состоянии. Необычное для координационной химии Mn НС состояние d^5 -катиона, вероятно, стабилизируется кристаллической структурой SnO_2 (стерический фактор).

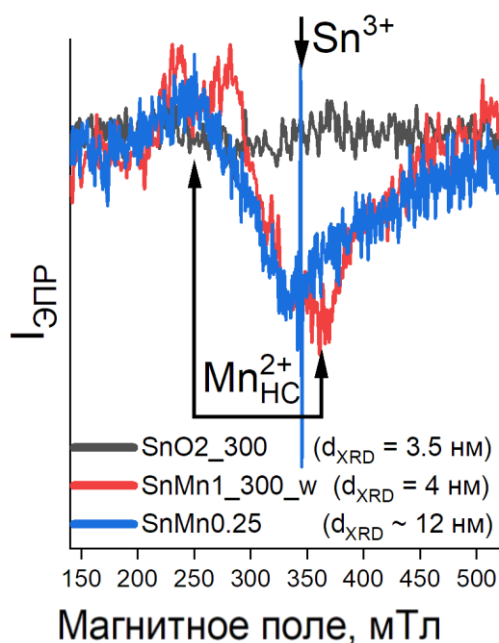


Рис. 3. Спектры ЭПР SnO_2 ($T_{\text{отж}}=300^\circ\text{C}$), SnMn0.25 ($T_{\text{отж}}=600^\circ\text{C}$), SnMn1_300_w (с протравленной поверхностью, $T_{\text{отж}}=300^\circ\text{C}$).

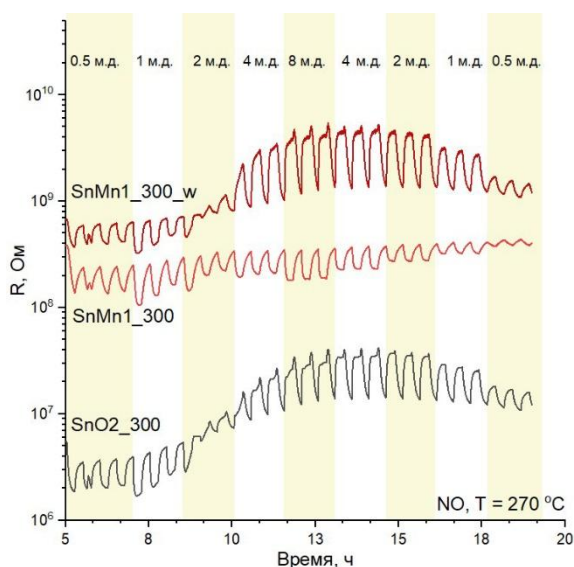


Рис. 4. Динамическое изменение сопротивления образцов SnO_2 _300, SnMn1_300 , SnMn1_300_w при детектировании 0.5-8 м.д. NO в сухом воздухе при температуре 270°C ($T_{\text{отж}}=300^\circ\text{C}$).

После отжига при 600°C удельная площадь поверхности образцов ($\sim 25 \text{ м}^2/\text{г}$) в ~ 4 раза меньше, а размер кристаллитов ($\sim 15 \text{ нм}$) в ~ 3 раза больше, чем при 300°C ; при этом доступен более подходящий для детектирования ЛОС температурный диапазон. Введение MnO_x не изменяет морфологию SnO_2 , но создает поверхностные окислительные центры. Ускорение окисления газов-восстановителей и десорбции продуктов позволяет избежать инверсии отклика к NO (Рис. 4) и увеличить сигнал к CO и ЛОС в 2–6 раз (Рис. 5).

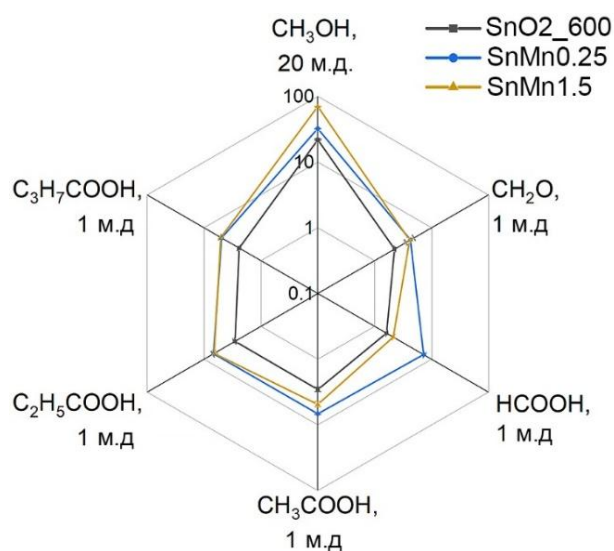


Рис. 5. Максимальные значения сенсорного отклика SnO_2 и композитов SnMn0.25 , SnMn1.5 ($T_{\text{отж}}=600^\circ\text{C}$) при детектировании C1-C4 карбоновых кислот и C1 ЛОС.

При изучении сенсорных свойств к C1 ЛОС и ряду C1-C4 карбоновых кислот выявлено, что оптимальная чувствительность достигается при использовании относительно малых количеств модификатора (0.25-1.5 ат. %), причем рациональное увеличение содержания Mn позволяет улучшить воспроизводимость отклика, а также повысить сигнал при детектировании газов, обладающих большой теплотой сгорания – маркером восстановительных свойств. Подробное исследование взаимодействия паров C_6H_6 с поверхностью композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ при помощи метода DRIFTS в сочетании с

определением сенсорных свойств и каталитической конверсии C_6H_6 , подтвердило решающую роль поверхностной фазы MnO_2 в направлении реакции либо по пути глубокого окисления с образованием карбоксилатов $RCOO^-$ и карбонатов CO_3^{2-} без участия кислорода SnO_2 (катализ при высоких содержаниях Mn), либо по пути окислительной хемосорбции в форме фенолятов PhO^- на активных центрах $Mn(IV)$ (Рис. 6, 7) с последующим окислением хемосорбированным кислородом поверхности SnO_2 , которое приводит к формированию электрического сигнала.

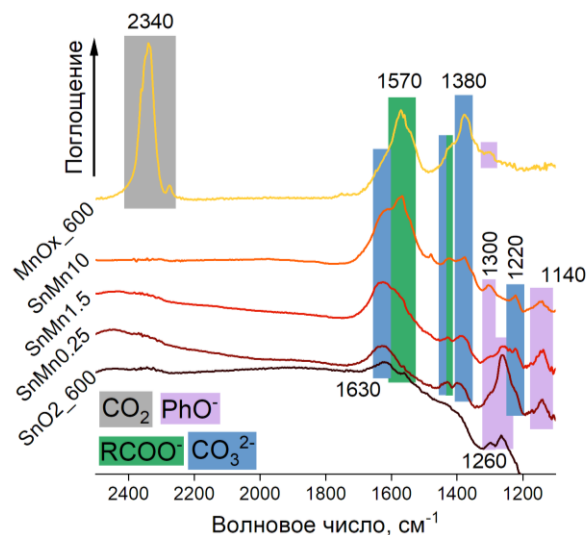


Рис. 6. DRIFT спектры образцов в системе $SnO_2 - MnO_x$ ($T_{отж} = 600^\circ C$) при $25^\circ C$ (45 м.д. C_6H_6 , начальная температура $500^\circ C$).

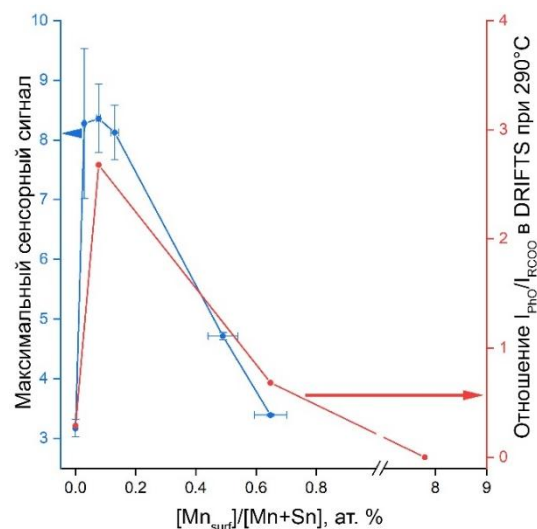


Рис. 7. Корреляция между величиной сенсорного сигнала в системе $SnO_2 - MnO_x$ и отношением интенсивностей I_{PhO^-}/I_{RCOO^-} в DRIFT спектрах при $290^\circ C$ в присутствии 45 м.д. C_6H_6 .

Таким образом, рост отклика SnO_2/MnO_x при детектировании C_6H_6 связан с облегчением первичной адсорбции анализта, ускорением его полного окисления и десорбции продуктов. Выбор содержания MnO_x позволяет управлять чувствительностью и селективностью к ЛОС.

WO_3 и композиты WO_3/MnO_x , синтезированные методом химического осаждения

WO_3 получен химическим осаждением и отжигом при $600^\circ C$. Пропиткой раствором $Mn(acac)_3$ и отжигом при той же температуре синтезирована серия композитов с содержанием Mn 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 и 10 ат. %, а отжигом смеси $Mn(acac)_3$ и $W(OC_6H_5)_6$ — модельный образец с 50 ат. % Mn. РД и КР выявили фазы $\gamma-WO_3$ и $MnWO_4$ типа вольфрамита (Рис. 8). Отсутствие твердых растворов на основе WO_3 и фаз MnO_x объясняется высокой кислотностью WO_3 (5.0 против 3.5 для SnO_2 по шкале Сандерсона).

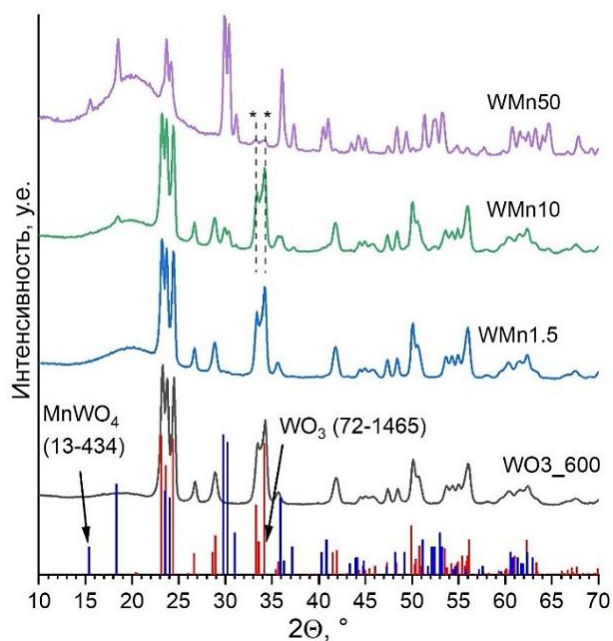


Рис. 8. Соотнесенные с PDF2 карточками WO_3 (72-1465), MnWO_4 (13-434) дифрактограммы WO_3 и композитов WO_3/MnO_x с содержанием Mn 1.5-50 ат. %.

Синтезированные образцы характеризуются небольшой удельной площадью поверхности $6 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой агрегированностью, причем введение модификатора не оказало существенного влияния на морфологию образцов. В композитах фаза MnWO_4 образует отдельные кристаллические зерна, что подтверждено при помощи электронной микроскопии и спектроскопии EDX. Показано, что образование фазы MnWO_4 практически не оказывает влияния на электрофизические и сенсорные свойства WO_3 при детектировании ЛОС, CO, NO и NH_3 (Рис. 9). Это связано с тем, что в образцах весь Mn присутствует в форме ионов Mn(II), которые не обладают выраженной каталитической активностью и не являются окислительными

центрами поверхности. Фаза MnWO_4 проявляет себя как инертная примесь.

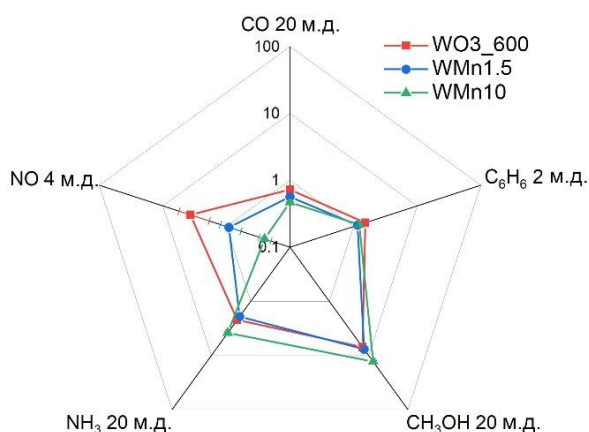


Рис. 9. Максимальные значения сенсорного отклика образцов в системе $\text{WO}_3 - \text{MnO}_x$ при детектировании CO, NO, C_6H_6 , CH_3OH , NH_3

По сравнению с синтезированными образцами SnO_2 и композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ WO_3 отличается повышенной чувствительностью по отношению к NO и NH_3 , что делает его перспективной платформой для разработки сенсоров, селективных по отношению к азотсодержащим газам.

Образцы в системе $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$, полученные методом химического осаждения

Образцы SnO_2 , SiO_2 и композитов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ с содержанием Si 15 ат. %

синтезированы химическим осаждением и отжигом при 600°C в течение 24 ч. Источником SnO_2 служили сухой гель оловянной кислоты или кислота, свежесожденная из $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$; SiO_2 вводили с помощью ТЭОС или $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Применение $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ расширяет возможности управления микроструктурой композитов. По данным РД и спектроскопии КР, SiO_2 рентгеноаморфен, SnO_2 имеет структуру касситерита. Морфология образцов зависит от прекурсоров и способа их введения.

Так, синтез аморфного SiO_2 по реакции раствора $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в CH_3COOH со смесью $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ приводил к получению образца с удельной площадью поверхности $600 \text{ м}^2/\text{г}$ с широким распределением пор по размеру, в то время как в результате взаимодействия твердого $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ с той же смесью получали плотный микропористый материал с удельной площадью поверхности только $230 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано с разными скоростями протекающих при образовании геля кремниевой кислоты процессов в двух выбранных способах синтеза. Формирование геля кремниевой кислоты из раствора ТЭОС в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ происходит только в сольвотермальных условиях и приводит к получению мезопористого материала с удельной площадью поверхности $730 \text{ м}^2/\text{г}$ и узким мономодальным распределением пор по размеру.

Выбор прекурсора не оказал значимого влияния на параметры микроструктуры SnO_2 : синтезированный по реакции раствора $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в CH_3COOH со смесью $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ образец обладал схожими размером частиц (10 нм), поровой структурой и величиной удельной площади поверхности ($18 \text{ м}^2/\text{г}$) с образцом SnO_2 , полученным путем химического осаждения из водного раствора $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. обсуждение композитов $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$).

Напротив, выбор прекурсоров и условий синтеза композитов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ имеет определяющее значение для распределения элементов и морфологии материалов. Совокупностью методов РД и электронной микроскопии показано, что размер частиц SnO_2 в образцах композитов значительно меньше (3–5 нм) по сравнению с образцом немодифицированного SnO_2 (10 нм) вследствие эффекта диффузионного торможения роста кристаллитов (Рис. 10).

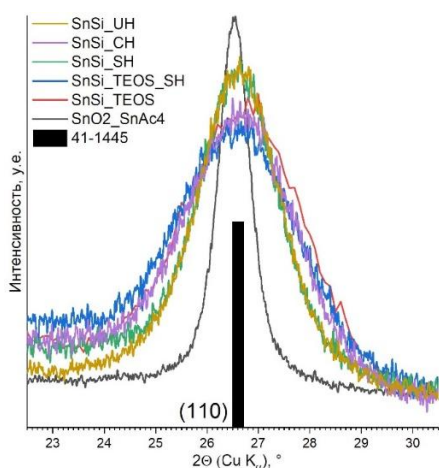


Рис. 10. Вид пика (110) SnO_2 в дифрактограммах полученных образцов.

При помощи спектроскопии EDX с ПЭМ установлено, что использование ТЭОС при синтезе композитов приводит к образованию агломератов аморфного SiO_2 на поверхности частиц SnO_2 , в то время как при синтезе с $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ выраженного эффекта модификации поверхности SnO_2 выявлено не было. Для получения композитов с развитой поверхностью и поровой структурой необходимо достижение высокой степени однородности распределения элементов при формировании смеси гелей кремниевой и оловянной кислот, что достигнуто за счет применения в синтезе $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. При использовании ТЭОС применение свежесозданной из $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ оловянной кислоты

вместо сухого геля обеспечило увеличение удельной площади поверхности со $140 \text{ м}^2/\text{г}$ до $160 \text{ м}^2/\text{г}$, размеров и объема пор – в 2 раза. Мезопористые материалы с широким распределением

пор по размеру и удельной площадью поверхности до $165 \text{ м}^2/\text{г}$ образуются при совместном осаждении из раствора $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в CH_3COOH или при смешении гелей кремниевой и оловянной кислот после аналогичного отдельного гидролиза.

С ростом размеров и объема пор в SiO_2 и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ наблюдается тенденция к увеличению адсорбционной емкости и прочности связывания воды. Эти характеристики коррелируют с откликом к 2 м.д. C_6H_6 (Рис. 11): при влажности 30–90% (25°C) образцы с высокой адсорбционной емкостью дают сигнал до 10 раз выше, чем SnO_2 , за счет большего количества активных центров. В сухом воздухе недостаток высокоактивных окислительных центров приводит к отравлению продуктами окисления и ухудшению воспроизводимости отклика.

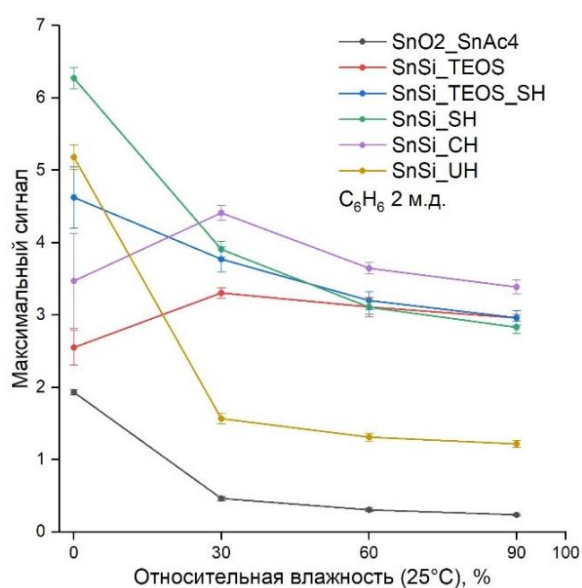


Рис. 11. Зависимость максимальной величины сенсорного отклика образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ при детектировании 2 м.д. C_6H_6 от влажности воздуха.

Композиты WO_3/SiO_2 , полученные методом химического осаждения

Серия композитов WO_3/SiO_2 с содержанием $[\text{Si}]/[\text{Si}+\text{W}] = 5, 15$ и 25 ат. % была синтезирована методом сольватермальной обработки $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором ТЭОС в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ с последующим постсинтетическим отжигом при 600°C в течение 24 ч. Согласно данным РД и спектроскопии КР в образцах присутствует одна кристаллическая фаза $\gamma\text{-WO}_3$. Методами ИК спектроскопии и СЭМ показано присутствие в образцах аморфного SiO_2 , находящегося как на поверхности зерен WO_3 , так и в форме свободной фазы (Рис. 12).

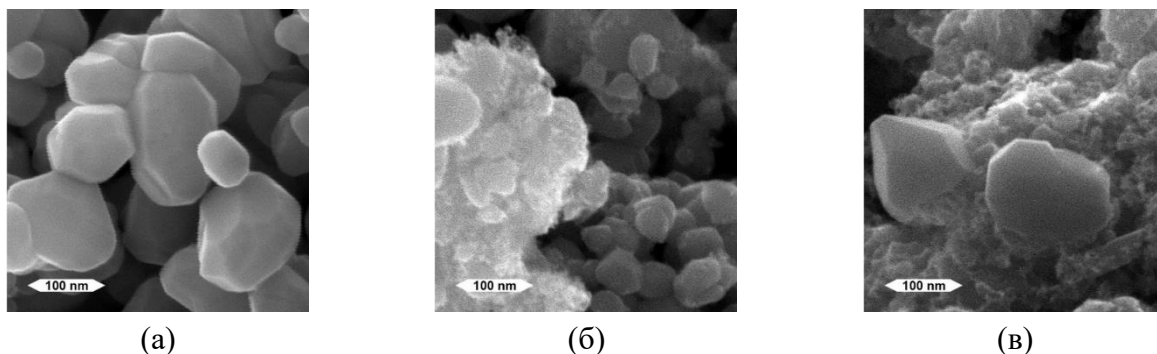


Рис. 12. Изображения СЭМ образцов а) WO_3 , б) WO_3/SiO_2 (15 ат. % Si), в) WO_3/SiO_2 (25 ат. % Si).

Показано, что наблюдаемые изменения микроstructures: рост удельной площади поверхности до $40 \text{ м}^2/\text{г}$ ($[\text{Si}]/[\text{W}+\text{Si}] = 25 \text{ ат. \%}$), повышение объема пор, связаны с присутствием фазы аморфного SiO_2 в образцах, поскольку размер кристаллитов фазы WO_3 ($23 \pm 2 \text{ нм}$) не изменяется при введении модификатора (Рис. 13).

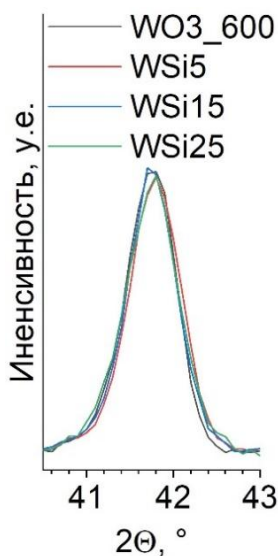


Рис. 13. Дифракционный пик в области 40.5-43° образцов WO_3 и композитов WO_3/SiO_2 .

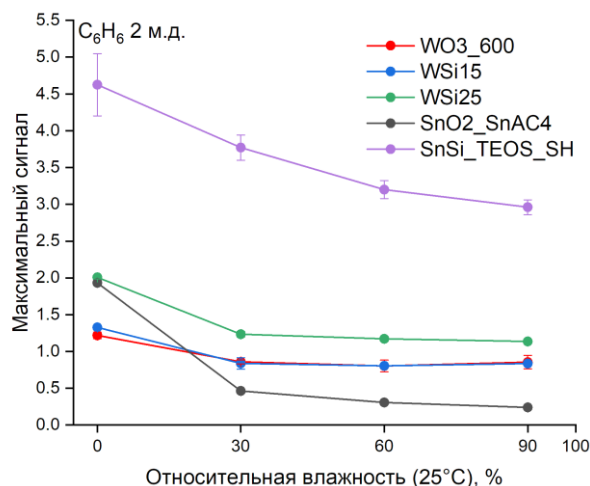


Рис. 14. Зависимость максимальной величины сенсорного отклика образцов в системах $\text{SnO}_2/\text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ при детектировании 2 м.д. C_6H_6 от влажности воздуха.

Формирование SiO_2 в условиях синтеза нанокompозитов WO_3/SiO_2 не приводит к торможению роста кристаллитов WO_3 из-за большого размера кристаллитов прекурсора $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Повышение отклика WO_3/SiO_2 к C_6H_6 в сухом и влажном воздухе, вероятно, связано с изменением активных центров при модификации поверхности полупроводника фрагментами SiO_2 . Эффект выражен слабее, чем в случае $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, поскольку удельная площадь поверхности и число центров WO_3 не увеличиваются. При влажности воздуха 30–90% отклик WO_3/SiO_2 и WO_3 снижается, но в меньшей степени, чем у немодифицированного SnO_2 (Рис. 14).

Таким образом, влияние аморфного SiO_2 на поверхность следует отличать от стабилизации размера кристаллитов, которая требует соответствующего выбора прекурсоров.

Тройные композиты $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ с разным порядком введения модификаторов

Тройные композиты с $[\text{Si}]/[\text{Si}+\text{Sn}] = 15 \text{ ат. \%}$ и $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0.25$ и $1.5 \text{ ат. \%}$ получены двумя способами: сольватермальной обработкой $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ раствором ТЭОС в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ с отжигом при 600°C 24 ч; пропиткой SnSi_TEOS раствором $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с отжигом при 600°C 72 ч. Введение SiO_2 в $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ не уменьшает размер кристаллитов SnO_2 и не обеспечивает соответствующего роста поверхности. Введение MnO_x в $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ также не меняет микроstructure. Однако методами РФА ПВО, КР, ЭПР и УФ-видимой спектроскопии выявлено влияние SiO_2 на распределение и состояние Mn.

Интенсивные поверхностные моды SnO_2 ($500\text{--}600\text{ см}^{-1}$) в спектрах КР указывают на формирование высокодефектного приповерхностного слоя, доля которого максимальна при малом размере частиц. Высокая концентрация дефектов повышает растворимость Mn и способствует образованию $\text{SnO}_2\cdot\text{Mn}^{3+}_{\text{вс}}$, что подтверждается УФ-видимыми спектрами (Рис. 15) и отсутствием ЭПР-сигнала, характерным для некрамеровских ионов высокоспинового (ВС) Mn^{3+} . Фрагменты SiO_2 препятствуют стабилизации фазы MnO_2 поверхностью SnO_2 (Рис. 16), что характерно для $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ и сохраняется при последующем введении SiO_2 .

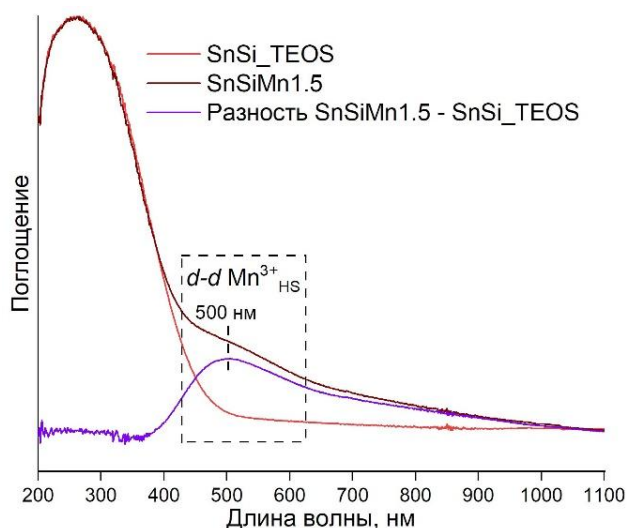


Рис. 15. Нормированные по полосе поглощения SnO_2 спектры диффузного отражения и разностные спектры образцов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$.

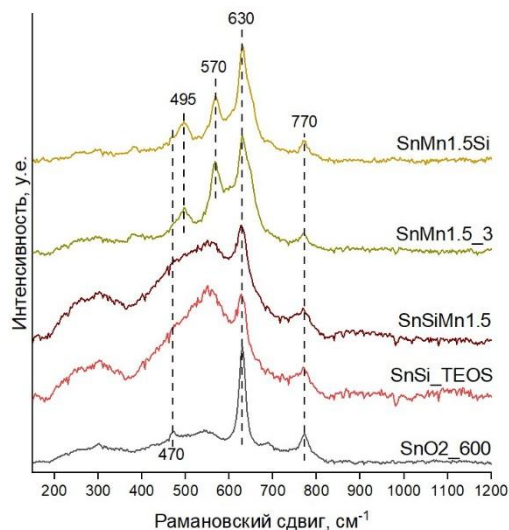


Рис. 16. Спектры КР (водная иммерсия) образцов в системах $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_x$. Пики при 495 и 570 см^{-1} относятся к гидратированной фазе MnO_2 с мотивом рамсделлита.

Наибольший эффект достигается при введении MnO_x в предварительно сформированный $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. Такие тройные композиты превосходят двойные системы по отклику к CO и C_6H_6 (Рис. 17, Рис. 18) в сухом и влажном воздухе и по стабильности характеристик. Увеличение числа активных центров SnO_2 повышает чувствительность во влажном воздухе, а центры Mn(III)/Mn(IV) усиливают окислительную активность. При обратном порядке введения SiO_2 экранирует активные центры, не увеличивая их число, и снижает проводимость, затрудняя считывание сигнала.

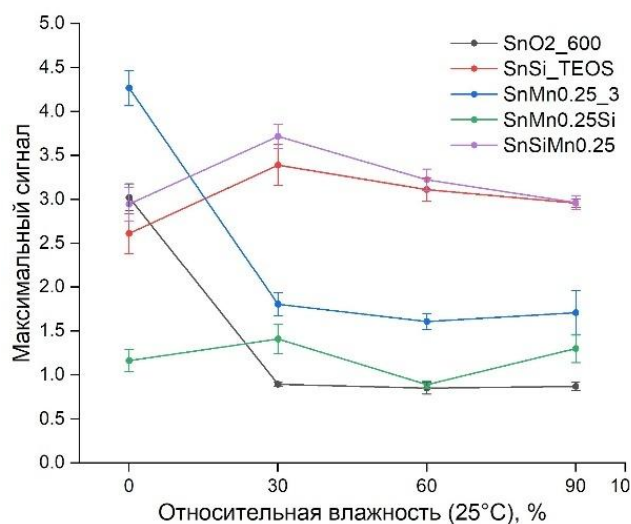


Рис. 17. Максимальные величины сенсорного отклика образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_x$ при детектировании 2 м.д. C_6H_6 в зависимости от влажности воздуха.

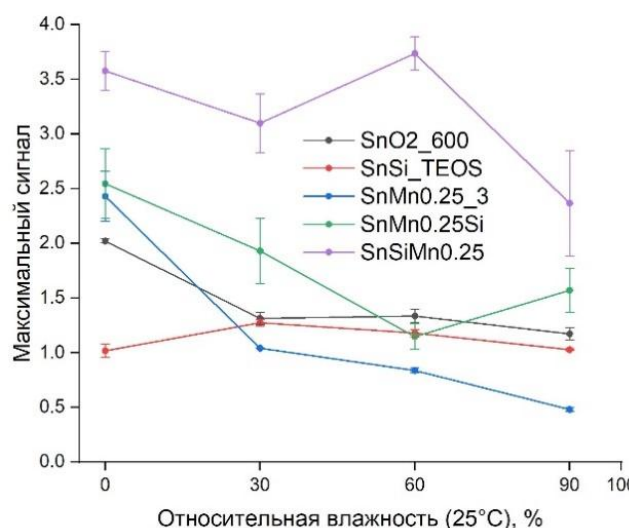


Рис. 18. Максимальные величины сенсорного отклика образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_x$ при детектировании 20 м.д. CO в зависимости от влажности воздуха.

Композиты $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$, синтезированные методом FSP

Методом FSP с применением в качестве прекурсоров 2-этилгексаноата Sn(II) и Mn(асас)_3 при совместном пиролизе получена серия образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_x$ с содержанием $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0, 0.5, 1, 1.5, 10, 50$ и 100 ат. %. Показано, что непосредственно в ходе синтеза образуются пористые порошки с высокой удельной площадью поверхности $\sim 70\text{--}110$ $\text{м}^2/\text{г}$, фазовый состав которых зависит от общего содержания Mn. По данным РД и спектроскопии КР во всех оловосодержащих образцах присутствует SnO_2 (касситерит), образец оксида Mn соответствует шпинели Mn_3O_4 . В композитах $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ присутствуют поверхностная фаза MnO_2 и неуставленная фаза, представляющая собой сложный оксид $\text{MnO} \cdot x\text{SnO}_2$ (Рис. 19).

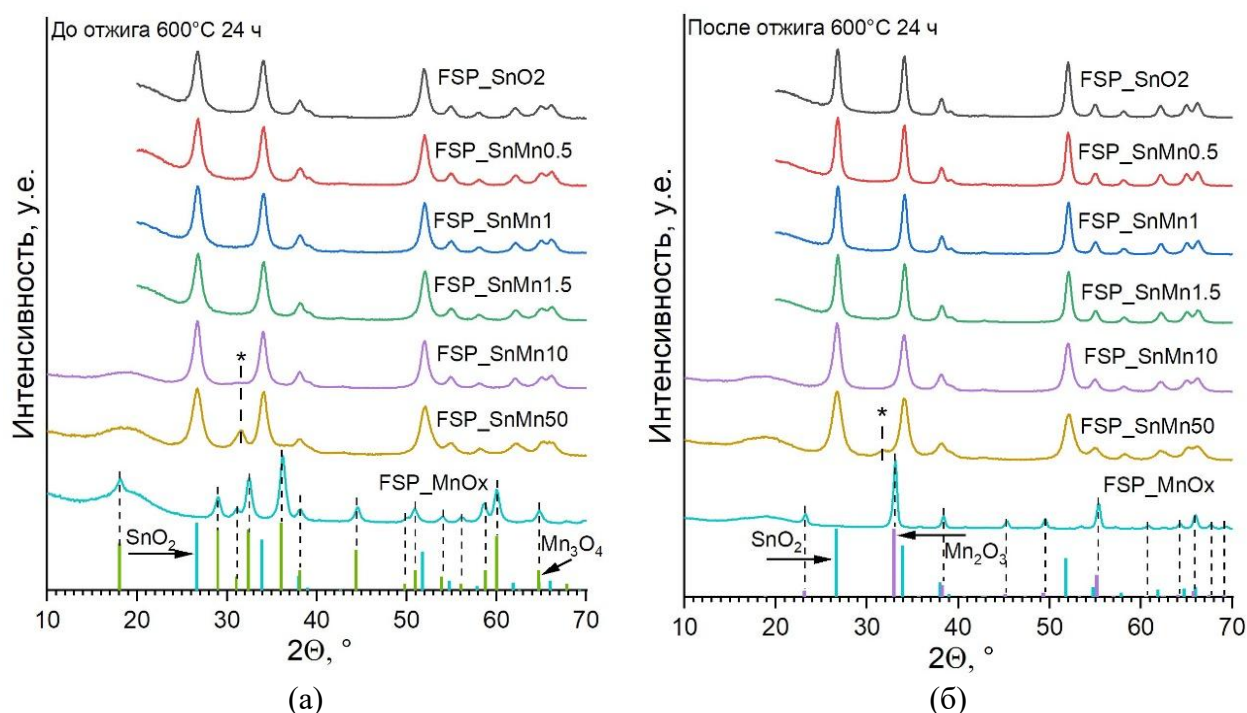


Рис. 19. Дифрактограммы образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_x$, полученных методом FSP, а) до отжига; б) после отжига (600°C 24 ч.). Символом «*» отмечен дифракционный пик оксида $\text{MnO} \cdot x\text{SnO}_2$.

Постсинтетическая обработка полученных материалов при 600°C в течение 24 ч приводит к сокращению удельной площади поверхности образцов до $3\times$ и увеличению размера кристаллитов до $\sim 1.5\times$. В образцах с содержанием Мп 10 и 50 ат. % влияние отжига незначительно благодаря эффекту диффузионного торможения и стабилизации микроструктуры SnO_2 Мп-содержащими фазами на поверхности частиц SnO_2 (Рис. 20)

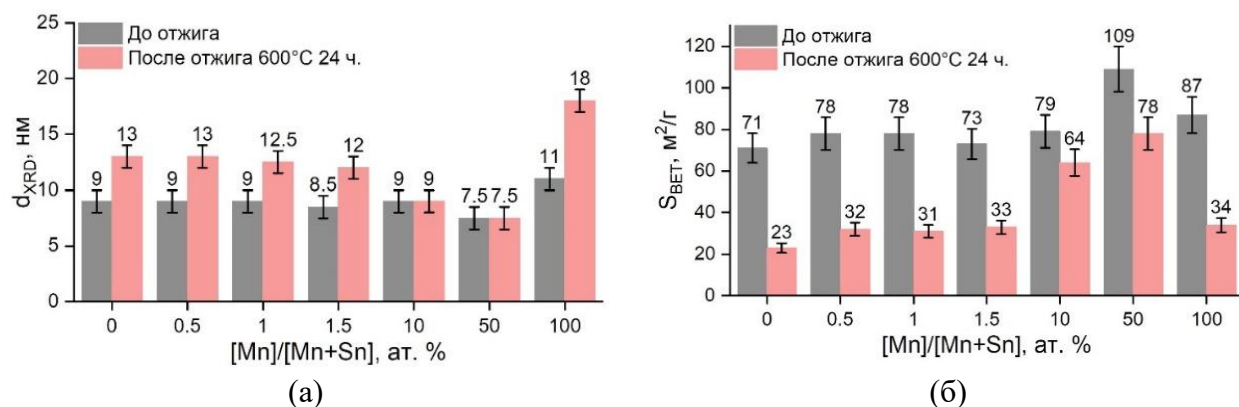


Рис. 20. Параметры микроструктуры образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_x$, полученных методом FSP, до и после отжига (600°C , 24 ч): а) размер области когерентного рассеяния d_{XRD} , б) удельная площадь поверхности S_{BET} .

Методами ЭПР и УФ-видимой спектроскопии выявлено, что в композитах состава $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0.5 - 1.5$ ат. % практически весь Мп входит в состав либо твердого раствора $\text{SnO}_2:\text{Mn}^{3+}_{\text{вс}}$, либо неизвестной фазы $\text{MnO} \cdot x\text{SnO}_2$, в которой Мп(II) находится в ВС состоянии (Рис. 21).

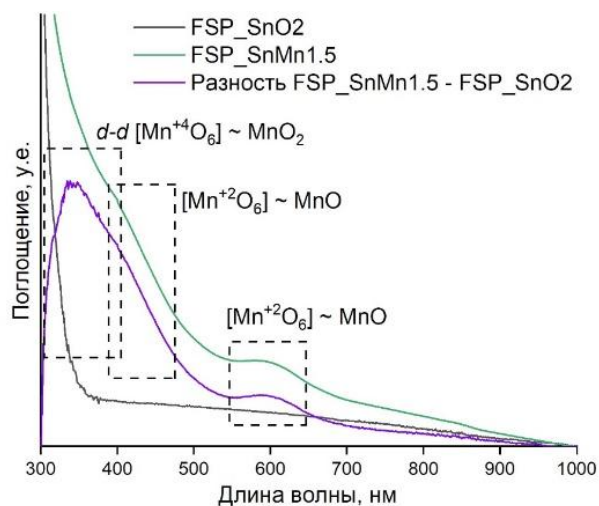


Рис. 21. Нормированные по полосе поглощения SnO_2 спектры диффузного отражения и разностные спектры образцов FSP_SnO2 и FSP_SnMn1.5.

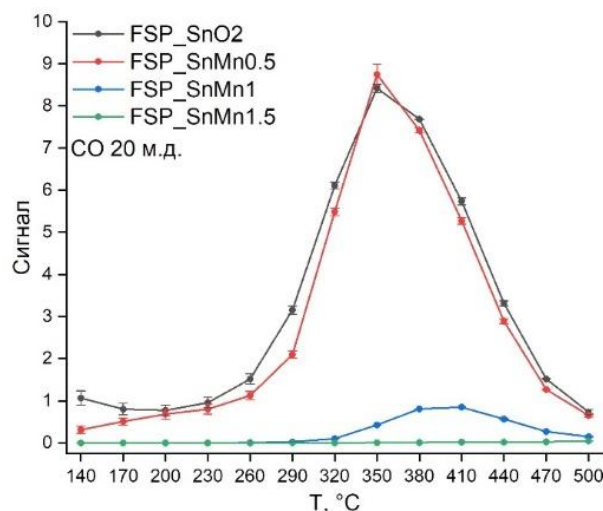


Рис. 22. Температурная зависимость сенсорного отклика образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_x$ при детектировании 20 м.д. CO в сухом воздухе.

В силу этого полученные композиты $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ обладают тем более высоким электрическим сопротивлением, чем больше модификатора содержат, но их сенсорные свойства при детектировании 20 м.д. газа-восстановителя CO в сухом воздухе не превосходят характеристики немодифицированного SnO_2 (Рис. 22). Это наблюдение подчеркивает влияние химического состояния и распределения Mn в композитах $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ и подтверждает, что за улучшение сенсорных характеристик SnO_2 отвечает поверхностная фаза MnO_2 , но не образование твердых растворов или фаз, содержащих ионы Mn(II).

Образцы в системах $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2/\text{GeO}_2 - \text{MnO}_x$, синтезированные методом FSP

Методом FSP при совместном пиролизе прекурсоров синтезированы двойные композиты $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ ($[\text{Si}]/[\text{Si}+\text{Sn}] = 26.5$ ат. %) и $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2$ ($[\text{Ge}]/[\text{Ge}+\text{Sn}] = 14$ ат. %), постсинтетическую обработку которых проводили при 600°C в течение 24 ч. На основе полученных образцов методом пропитки раствором $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и отжига при 600°C в течение 72 ч. получены тройные композиты с содержанием $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0.25$ и 1.5 ат. %. Также синтезированы референсные образцы SiO_2 , GeO_2 и композита $\text{SnO}_2/\text{MnO}_x$ с содержанием $[\text{Mn}]/[\text{Mn}+\text{Sn}] = 0.25$ %. Показано, что получаемый по методу FSP SiO_2 характеризуется меньшей удельной площадью поверхности ($230 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с получаемым из ТЭОС в сольвотермальных условиях, но обладает пористой микроструктурой и является рентгеноаморфным (Рис. 23, а). В то же время GeO_2 претерпевает кристаллизацию в структуре α -кварца при постсинтетическом отжиге с образованием частиц микронных размеров по данным СЭМ.

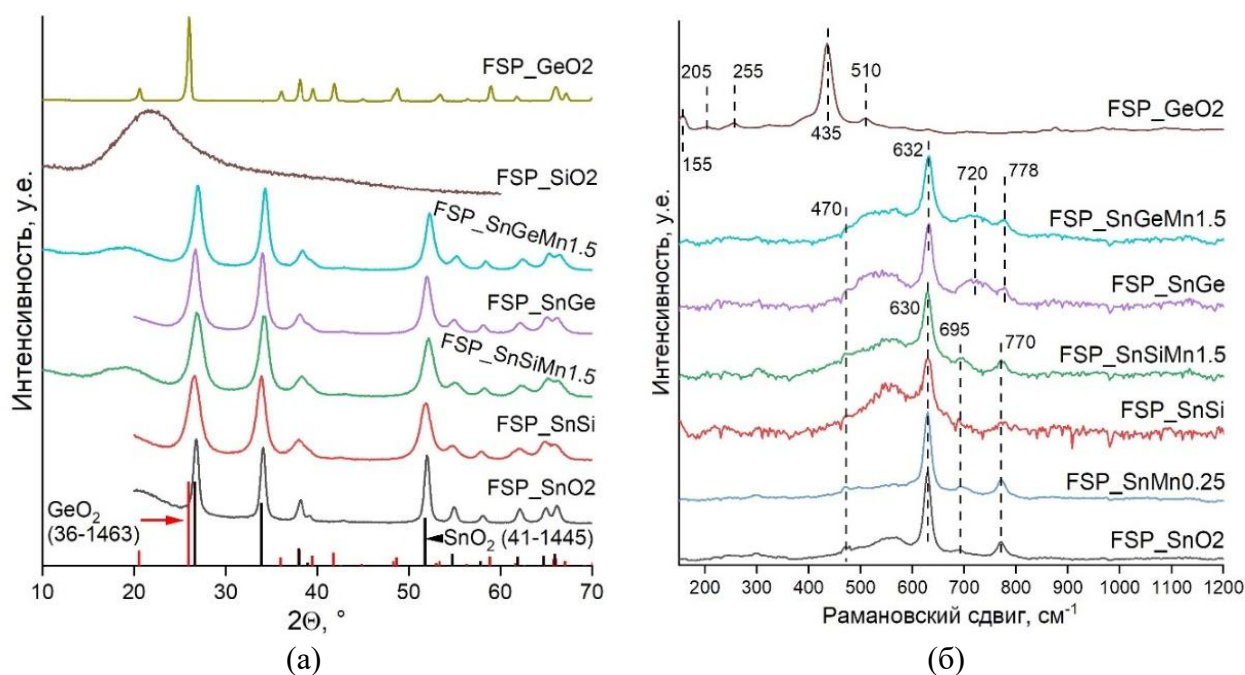


Рис. 23. а) Дифрактограммы, соотнесенные с карточками PDF2 SnO_2 (41-1445) и GeO_2 (36-1463); б) спектры КР (водная иммерсия) образцов в системах $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2/\text{GeO}_2 - \text{MnO}_x$, полученных методом FSP.

Несмотря на это, модификация как аморфным SiO_2 , так и аморфным GeO_2 приводит к уменьшению размеров частиц SnO_2 до 7-8 нм и увеличению удельной площади поверхности SnO_2 в схожей степени (Рис. 24), хотя получаемые в сольвотермальных условиях композиты $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ при меньшем содержании SiO_2 обладают меньшим размером частиц. Это может быть обусловлено более высокой температурой при формировании твердой фазы в FSP синтезе.

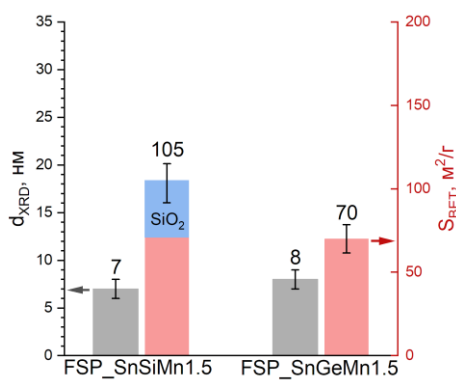


Рис. 24. Размер частиц и величина удельной площади поверхности тройных композитов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ и $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2/\text{MnO}_x$.

Формирование композитов сопряжено с модификацией поверхности частиц SnO_2 фрагментами SiO_2 и GeO_2 . Методом спектроскопии КР показано, что GeO_2 в композитах присутствует в рутилоподобной форме, состоящей из октаэдров $[\text{Ge}^{+4}\text{O}_6]$, а также в виде твердого раствора замещения на основе SnO_2 – на что указывает сдвиг мод SnO_2 A_{1g} ($630 \rightarrow 632 \text{ cm}^{-1}$) и B_{2g} ($770 \rightarrow 778 \text{ cm}^{-1}$) (Рис. 23, б). Распределение Ge по поверхности частиц SnO_2 более однородно по сравнению с распределением Si, что выявлено при исследовании методом ПЭМ с EDX.

Установлено, что при формировании тройных композитов модификация поверхности SnO_2 фрагментами SiO_2 и GeO_2 препятствует образованию фазы MnO_2 на поверхности, что согласуется с результатами исследования

образцов $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$, полученных на основе синтезированного в сольвотермальных условиях композита $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. По-видимому, в этих материалах Mn присутствует в форме Mn_2O_3 , на что указывают полученные спектры диффузного отражения в УФ-видимой области (Рис. 25).

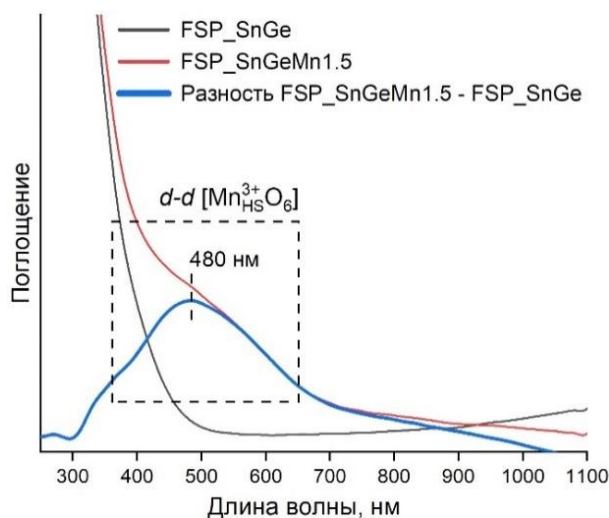


Рис. 25. Нормированные по полосе поглощения SnO_2 спектры диффузного отражения и разностные спектры образцов $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2$ и $\text{SnO}_2/\text{GeO}_2/\text{MnO}_x$ (1.5 ат. % Mn).

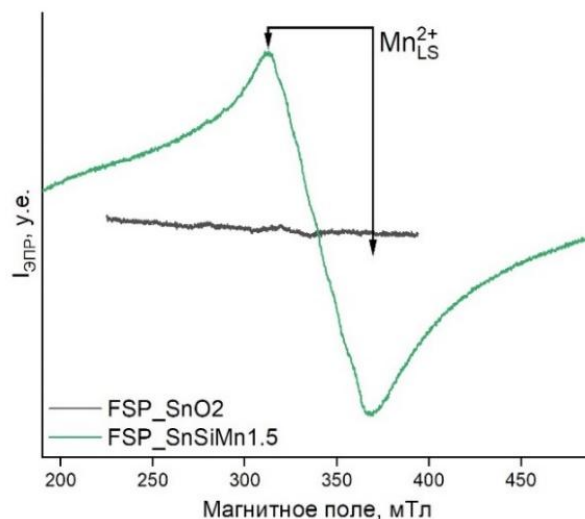


Рис. 26. Спектры ЭПР образцов SnO_2 и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{MnO}_x$ (1.5 ат. % Mn).

Введение MnO_x в полученный методом FSP $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ приводит к образованию твердого раствора $\text{SnO}_2:\text{Mn}^{2+}_{\text{HS}}$, что подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии и ЭПР (Рис. 26). В композитах с GeO_2 образуется $\text{SnO}_2:\text{Mn}^{3+}_{\text{VS}}$, как и в материалах на основе сольвотермального $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. Следовательно, стабилизация несферического иона ВС Mn^{3+} определяется высокой дефектностью SnO_2 , обусловленной малым размером частиц либо искажением структуры при образовании твердого раствора замещения.

По данным ТГ анализа десорбции воды с МС контролем, выбор SiO_2 или GeO_2 не влияет на количество и прочность связывания воды, но изменяет сенсорные свойства (Рис. 27). Развитая аморфная фаза SiO_2 в верхнем слое толстой пленки может поглощать и фильтровать пары воды, повышая отклик во влажном воздухе. Для GeO_2 аналогичная фаза и такой эффект не наблюдаются. В сухом воздухе тройные композиты с GeO_2 дают больший отклик, чем содержащие SiO_2 , поскольку каталитические центры Mn^{3+} в большей степени сосредоточены на поверхности SnO_2 .

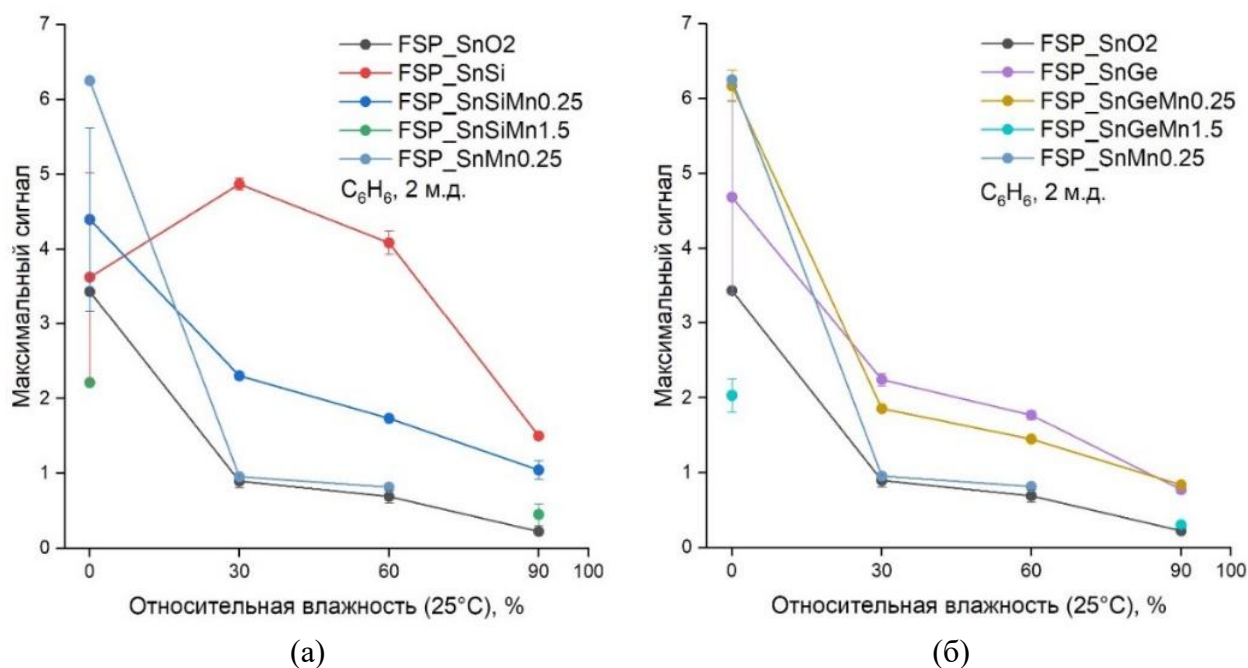


Рис. 27. Зависимости величины максимального сенсорного отклика по отношению к 2 м.д. C_6H_6 от относительной влажности воздуха (при 25°C) для образцов в системах а) $SnO_2 - SiO_2 - MnO_x$; б) $SnO_2 - GeO_2 - MnO_x$.

Композиты с GeO_2 имеют меньшую величину электрического сопротивления, чем SnO_2/SiO_2 , что облегчает введение других модификаторов, снижающих проводимость. Отклик во влажном воздухе зависит как от поверхности и поровой структуры SnO_2 , так и от фильтрующего действия пористой аморфной фазы SiO_2 . Ее статистическое распределение в толстых пленках ухудшает другие сенсорные характеристики, особенно в сухом воздухе. Поэтому перспективны двухслойные гетероструктуры на основе $SnO_2/GeO_2/MnO_x$ и отдельного пористого слоя SiO_2 .

Закключение

Стабилизация микроструктуры за счет диффузионного торможения требует однородного распределения элементов до образования агломерированных кристаллических фаз; наиболее эффективны соосаждение прекурсоров и совместный распылительный пиролиз в пламени. При синтезе композитов со стабилизатором формирование второй аморфной фазы с высокой удельной поверхностью (как SiO_2) не определяет однозначно величину сенсорного сигнала. Присутствие такой фазы снижает скорость процессов при взаимодействии с газами, препятствует образованию окислительных активных центров при введении катализатора и повышает электрическое сопротивление композитов, но, в то же время обеспечивает повышение сенсорного отклика при детектировании газов во влажном воздухе. В связи с этим GeO_2 как стабилизатор микроструктуры является оптимальным, а аморфную фазу SiO_2 предпочтительно формировать в виде фильтрующего слоя поверх проводящего.

Каталитическое действие оксидов Mn связано с поверхностными центрами Mn(III)/Mn(IV); фазы, содержащие Mn(II), не повышают реакционную способность и газовую чувствительность. На поверхности SnO₂ стабилизируются MnO₂/MnOOH, тогда как присутствие стабилизаторов SiO₂ или GeO₂ приводит к образованию Mn₂O₃ типа биксбиита. Дефектность SnO₂, обусловленная малым размером частиц или замещением Sn меньшим катионом Ge, способствует образованию твердых растворов ВС Mn³⁺; менее дефектная структура, нетолерантная к искажениям Ян-Теллера, стабилизирует НС Mn²⁺. Рост дефектности SnO₂ повышает растворимость MnO_x и определяет содержание поверхностной каталитической фазы, которая обеспечивает окислительную адсорбцию ЛОС. Однако избыток MnO_x подавляет отклик: окисление протекает без участия активных центров SnO₂.

Исследование также выявило ограниченную применимость ряда «золотых стандартов» физико-химического анализа: метод РФЭС является малоинформативным для определения состояния Mn из-за деструктивного действия условий эксперимента, сочетание УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения и ЭПР позволило получить более надёжные и интерпретируемые данные; РД не дала информации о состоянии модификаторов в композитах. Наиболее информативным методом для исследования фазового состава оказалась спектроскопия КР, позволившая выявить рентгеноаморфные фазы и кристаллические фазы в количестве ниже предела обнаружения для дифрактометрии.

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что эффективная стабилизация микроструктуры SnO₂ или WO₃ оксидами кремния или германия за счет эффекта диффузионного торможения достигается при создании условий для одновременного формирования твердых фаз полупроводника и модификатора. Показано, что использование метода соосаждения из раствора смеси тетраацетатов олова и кремния позволяет обеспечить наибольшую величину удельной площади поверхности (165 м²/г против 18 м²/г для немодифицированного SnO₂) при наименьшем размере кристаллитов SnO₂ (3.5 нм против 10 нм для немодифицированного SnO₂) при постсинтетическом высокотемпературном отжиге (600°C).
2. Показано, что формирование активных центров Mn(III)/Mn(IV) на поверхности полупроводника происходит в условиях, препятствующих формированию сложных оксидов, содержащих Mn(II). При модификации WO₃ методом пропитки и отжига при 600°C образуется фаза MnWO₄ типа вольфрамита. Модификация аналогичным способом SnO₂ приводит к формированию твердого раствора SnO₂:Mnⁿ⁺ и фазы MnO₂ на поверхности, композитов SnO₂/SiO₂ и SnO₂/GeO₂ – SnO₂:Mnⁿ⁺ и фазы Mn₂O₃. Состав твердого раствора SnO₂:Mnⁿ⁺ зависит от дефектности SnO₂: при малом размере частиц (до ~3 нм) или при наличии дефектов замещения Ge_{Sn}^x катионы олова замещаются ионами ВС

Mn^{3+} , в противном случае – ионами $HC\ Mn^{2+}$. При использовании метода FSP с совместным сжиганием прекурсоров Sn и Mn происходит преимущественное образование содержащей катионы $BC\ Mn^{2+}$ фазы смешанного оксида $MnO \cdot xSnO_2$.

3. Установлены корреляции между составом, распределением элементов, параметрами микроструктуры и сенсорными свойствами материалов: формирование оксидов $Mn(III)/Mn(IV)$ на поверхности кристаллических зерен полупроводникового оксида является необходимым условием для увеличения чувствительности при детектировании газов-восстановителей – летучих органических соединений, CO , NO , NH_3 (до 2.5 раз относительно немодифицированного SnO_2), в то время как образование сложных оксидов, содержащих $Mn(II)$, не приводит к повышению чувствительности; модификация полупроводникового оксида SiO_2 или GeO_2 обеспечивает стабилизацию микроструктуры за счет эффекта диффузионного торможения и приводит к повышению сенсорного отклика при детектировании газов-восстановителей во влажном воздухе (до 10 раз относительно немодифицированного SnO_2).
4. Установлено, что комбинированное применение модификаторов позволяет получить преимущества обоих в том случае, когда модификатор-катализатор вводится после модификатора-стабилизатора микроструктуры: материалы $SnO_2/SiO_2/MnO_x$ и $SnO_2/GeO_2/MnO_x$ сочетают повышенный сенсорный отклик композитов SnO_2/MnO_x в сухом воздухе с улучшенной чувствительностью двойных композитов SnO_2/SiO_2 – во влажном воздухе. При этом содержащие GeO_2 образцы по величине проводимости значительно превосходят композиты с SiO_2 , что упрощает создание газоанализаторов на их основе.
5. Выявлено, что процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика синтезированных материалов при детектировании бензола, зависят от концентрации активных центров $Mn(III)/Mn(IV)$ на поверхности полупроводникового оксида: при содержании Mn до 1.5 ат. % центры $Mn(III)/Mn(IV)$ обеспечивают окислительную адсорбцию бензола с образованием фенолятов, которые затем окисляются хемосорбированным кислородом на поверхности SnO_2 , что приводит к изменению электропроводности материала. При содержании $Mn > 10$ ат. % реакция окисления проходит на окислительных центрах MnO_2 без участия хемосорбированного кислорода на поверхности SnO_2 , что подавляет сенсорный отклик.

Основные публикации по теме диссертации

Основные результаты работы изложены в следующих статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия:

1. *Р. С. Эшмаков, И. В. Пролубщиков, В. П. Зломанов.* Синтез и термическая устойчивость ацетилацетоната Mn(III) // *Журнал неорганической химии.* – 2023. – Т. 68, №1. – С. 56–66. EDN: GUVRKК. Импакт-фактор 1.2 (JIF); 11 п.л., вклад автора – 60%;
2. *R. S. Eshmakov, D. G. Filatova, E. A. Konstantinova, M. N. Rumyantseva.* Effect of manganese distribution on sensor properties of SnO₂/MnO_x nanocomposites // *Nanomaterials.* – 2023. – Vol. 13 №9. – P. 1437, EDN: FAMKJT. Импакт-фактор 4.8 (JIF); 21 п.л., вклад автора – 60%;
3. *R. Eshmakov, A. V. Sherstobitov, D. Filatova, E. Konstantinova, M. Rumyantseva.* SnO₂/MnO_x composite systems as VOCs sensors: Influence of manganese chemical state and distribution on functional performances // *Materials Chemistry and Physics.* – 2024. – Vol. 328. – P. 129992, EDN: MOPHRC. Импакт-фактор 5.2 (JIF); 12 п.л., вклад автора – 60%;
4. *Р. С. Эшмаков, А. В. Шерстобитов, Д. Г. Филатова, М. Н. Румянцева.* Изучение распределения Mn между поверхностной сегрегацией MnO_x и кристаллической структурой SnO₂ в нанокompозитах SnO₂/MnO_x методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2025. – Т. 91, №12. – С. 14–19, DOI: 10.26896/1028-6861-2025-91-12-14-19. Импакт-фактор 0.2 (SJR); 6 п.л., вклад автора – 60%;
5. *R. Eshmakov, E. Vedeniapin, A. Sherstobitov, V. Platonov, I. Sapkov, D. Kurtina, M. Rumyantseva.* Mn-modified SnO₂ and WO₃ as materials for gas sensors: The “composition–structure–properties” relationship // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2025. – Vol. 95, №2. – P. 481–490, DOI: 10.1134/S1070363225140026. Импакт-фактор 1.0 (JIF); 10 п.л., вклад автора – 60%;
6. *Р. С. Эшмаков, Е. С. Веденяпин, С. А. Талалаев, А. В. Шерстобитов, Д. С. Глазков, В. Б. Платонов, А. В. Смирнов, С. В. Максимов, И. В. Сапков, М. Н. Румянцева.* Нанокompозиты SnO₂/SiO₂ и WO₃/SiO₂: роль аморфного SiO₂ в стабилизации микроструктуры и формировании сенсорного отклика при детектировании паров бензола // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2026. – Т. 75, №6. – С. 1728–1751, DOI: 10.1007/s11172-026-5022-2. Импакт-фактор 1.6 (JIF); 14 п.л., вклад автора – 60%;
7. *R. Eshmakov, A. Sherstobitov, V. Platonov, A. Smirnov, A. Eliseev, M. Rumyantseva.* Role of MnO_x in Modulating the Reactivity and Sensor Behavior of SnO₂/MnO_x Nanocomposites in Benzene Detection // *J. Phys. Chem. C.* – 2026. – Vol. 130, №33. – P. 11603–11617, EDN: 10.1021/acs.jpcc.6c03612. Импакт-фактор 3.4 (JIF); 15 п.л. вклад автора – 60%;
8. *М.Н. Румянцева, Д.Г. Филатова, А.В. Шерстобитов, Р.С. Эшмаков.* Способ определения легирующей добавки Mn для изучения его распределения в полупроводниковых материалах на основе диоксида олова. // Патент РФ 2851785, 1.12.2025. EDN: FXMMMQ; 8 п.л., вклад автора – 60%.

Благодарности

Автор отдельно благодарит за содействие при выполнении работы студентов химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова Шерстобитова А.В., Гусеву М.А., Глазкова Д.С., Веденяпина Е.С., Талалаева С.А. и Бруцкую М.А. Автор благодарит научного руководителя – д.х.н. проф. Румянцеву Марину Николаевну, а также коллег по лаборатории НИЛ ХФПСМ за поддержку и терпение.