

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи



Ян Лили

Нанокристаллические материалы на основе WO₃ для газовых сенсоров

Специальность: 02.00.21- химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Румянцева М.Н.

к.х.н., доцент Марикуца А.В.

Москва 2020

Оглавление

Введение	5
1. Обзор литературы.....	10
1.1. Физико-химические свойства WO_3.....	10
1.1.1. Фазовая диаграмма системы W-O.....	10
1.1.2. Кристаллическая структура WO_3	12
1.1.3. Структура поверхности WO_3	14
1.1.4. Зонная структура	17
1.2. Физико-химические свойства паравольфрамата висмута (Bi_2WO_6).....	19
1.2.1. Диаграмма состояния системы « $Bi_2O_3 - WO_3$ »	19
1.2.2. Кристаллическая структура Bi_2WO_6	20
1.2.3. Электрофизические свойства Bi_2WO_6	23
1.3. Принципы работы газовых сенсоров резистивного типа.....	25
1.3.1. Основной механизм формирования сенсорного отклика	25
1.3.2. Механизмы проводимости в газочувствительных материалах.	30
1.3.3. Основные параметры полупроводниковых газовых сенсоров.....	32
1.4. WO_3 как материал для газовых сенсоров	34
1.4.1. Сенсорные свойства WO_3	35
1.4.2. Взаимодействие WO_3 с газами различной химической природы	37
1.5. Bi_2WO_6 как сенсорный материал	46
1.5.1. Сенсорные свойства Bi_2WO_6	46
1.5.2. Взаимодействие Bi_2WO_6 с газами различной химической природы	48
1.6. Постановка задачи	49
2. Экспериментальная часть	51
2.1. Синтез материалов.....	51
2.1.1. Синтез материалов на основе WO_3	51
2.1.2. Синтез нанокристаллического Bi_2WO_6	53
2.2. Методы исследования состава и микроструктуры материалов.....	55
2.2.1. Рентгеновская дифракция.....	55
2.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота	55
2.2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ	56
2.2.4. Электронная микроскопия и дифракция, рентгеноспектральный микроанализ	56
2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	57
2.3. Исследование активных центров на поверхности	57
2.3.1. ИК-Фурье спектроскопия поглощения.....	57
2.3.2. Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2).....	58
2.3.3. Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3).....	59
2.3.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.....	60
2.4. Изучение взаимодействия материалов с газовой фазой.....	60
2.4.1. Исследование сенсорных свойств.....	60
2.4.2. ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения.....	62
3. Результаты и обсуждение	63
3.1. Материалы на основе нанокристаллического WO_3	63
3.1.1. Фазовый состав, размер частиц и удельная площадь поверхности	63
3.1.2. Электронное состояние элементов	67

3.1.3. Активные центры на поверхности нанокристаллического WO_3	71
3.1.4. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического WO_3 с газами.....	78
3.2. Материалы на основе нанокристаллического Bi_2WO_6	110
3.2.1. Фазовый состав, размер частиц и удельная площадь поверхности	110
3.2.2. Электронное состояние элементов	112
3.2.3. Активные центры на поверхности материалов	115
3.2.4. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с газами.....	119
3.2.5. Заключение	132
Выводы	134
Список литературы	135

Список сокращений

ПДКр.з. – предельная допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

RH (relative humidity) – относительная влажность воздуха

VOCs (volatile organic compounds) – летучие органические соединения

DFT (density functional theory) – теория функционала плотности

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ОКР – область когерентного рассеяния

БЭТ – модель Брунауэра-Эммета-Теллера

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

HAADF – STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) – высокоугловая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) – энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ

FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy), ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ТПВ-Н₂ – термопрограммируемое восстановление водородом

ТПД-NH₃ – термопрограммируемая десорбция аммиака

DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) – инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

Введение

Актуальность работы

Химические сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов широко используются для мониторинга качества воздуха в жилых и производственных помещениях, контроля производственных выбросов токсичных и взрывоопасных веществ в атмосферу, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания. Принцип действия кондуктометрических полупроводниковых газовых сенсоров основан на высокой чувствительности электропроводности полупроводниковых оксидов к составу окружающей среды в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности.

Оксид вольфрама WO_3 является одним из наиболее изученных полупроводниковых оксидов в связи с его электрохромными и фотохромными свойствами. Использование оксида вольфрама в химических сенсорах основано на совокупности его фундаментальных химических и физических свойств. Оксид вольфрама (VI) является нестехиометрическим соединением, дефицит содержания кислорода в структуре реализуется за счет образования вакансий кислорода и катионов вольфрама в пониженных степенях окисления. Образующиеся дефекты формируют активные центры на поверхности, которые ответственны за высокую адсорбционную способность, а также определяют кислотные и окислительно-восстановительные свойства поверхности и реакционную способность материала во взаимодействии с газами различной химической природы.

Оксид вольфрама WO_3 наряду с диоксидом олова SnO_2 используется в качестве чувствительного материала коммерческих газовых сенсоров для детектирования O_3 , NO_x , NH_3 , а также H_2S . Основным недостатком химических сенсоров на основе полупроводниковых оксидов, в том числе оксида вольфрама, является их низкая селективность. Молекулы газов, близкие по окислительно-восстановительным свойствам (окислители – акцепторы электронов, восстановители – окисляющиеся на поверхности оксида хемосорбированным кислородом) вносят неразличимые вклады в формирование сенсорного сигнала. Учитывая, что химические сенсоры используются для анализа состояния окружающей среды сложного состава в присутствии большого числа нетоксичных примесей, проблема селективности является ключевой во всех сферах применения сенсоров. Одним из наиболее эффективных методов повышения селективности газовых сенсоров

является химическое модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов. Этот подход подразумевает направленное изменение адсорбционной и реакционной способности путем создания на поверхности WO_3 специфических активных центров. Реализуется это введением добавок: кластеров или наночастиц благородных металлов и их оксидов Au, PdO, RuO_2 . Несмотря на то, что первые газовые сенсоры на основе оксида цинка были созданы в Японии в 1964 г. (Т. Seyama), выбор модификатора до настоящего времени проводится методом проб и ошибок. Создание селективного сенсорного материала возможно только на основе результатов исследования влияния кластеров благородных металлов на концентрацию активных центров на поверхности высокодисперсного WO_3 . Сложность исследования активных центров вызвана, прежде всего, лабильностью поверхности высокодисперсного оксида вольфрама, исследование необходимо проводить с использованием методов *in situ* в реальных условиях, т.е. при контролируемой температуре в атмосфере, содержащей целевые газы. Результаты исследований концентрации активных центров на поверхности высокодисперсного WO_3 в зависимости от типа модификатора позволят дать практические рекомендации по выбору состава и условий получения высокодисперсного оксида вольфрама для селективных газовых сенсоров.

Целью работы является определение условий синтеза и получение высокодисперсных материалов на основе WO_3 , обладающих чувствительностью к основным загрязнителям воздуха, и установление закономерностей влияния каталитических добавок PdO_x и RuO_y на концентрацию активных центров и реакционную способность оксида вольфрама.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

- Определение условий получения высокодисперсных WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , а также вольфрамата висмута Bi_2WO_6 , с контролируемыми параметрами микроструктуры полупроводникового оксида и размерами кластеров модификаторов;

- Установление закономерностей изменения кристаллической структуры, микроструктуры, состава поверхности полученных материалов в зависимости от условий синтеза и термообработки;

- Определение влияния модификаторов (PdO_x и RuO_y) на концентрацию активных центров и реакционную способность WO_3 .

- Определение сенсорных свойств материалов WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , Bi_2WO_6 при детектировании NO_2 , CO, H_2S , NH_3 , летучих органических соединений (VOCs).

Научная новизна работы

Впервые определена концентрация активных центров на поверхности высокодисперсного оксида вольфрама, определено влияние каталитических добавок на состав поверхности WO_3 . Установлены корреляции между температурой обработки в ходе синтеза и параметрами микроструктуры, составом поверхности, преобладающей формой хемосорбированного кислорода на поверхности WO_3 . С использованием *in situ* ИК спектроскопии определены процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика высокодисперсного WO_3 по отношению к NO_2 и NO , WO_3/Pd и WO_3/Ru по отношению к CO и NH_3 .

Впервые определена концентрация активных центров на поверхности Bi_2WO_6 , установлено влияние условий синтеза (соотношения $Bi: W$, тип прекурсора вольфрама, термическая обработка) на состав поверхности и сенсорные свойства Bi_2WO_6 при детектировании NO_2 , CO , H_2S , NH_3 , летучих органических соединений (VOCs). С использованием *in situ* ИК спектроскопии определены процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика Bi_2WO_6 по отношению к этанолу.

Практическая значимость работы

Получены нанокристаллический WO_3 , модифицированные материалы WO_3/Pd и WO_3/Ru , представляющие практический интерес для детектирования оксидов азота (NO , NO_2), CO и NH_3 на уровне предельно допустимых концентраций.

Положения, выносимые на защиту

Методика воспроизводимого синтеза нанокристаллических WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , Bi_2WO_6 с контролируемыми параметрами микроструктуры.

Результаты комплексного исследования влияния условий синтеза на параметры микроструктуры, состав поверхности и электрофизические свойства нанокристаллических WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , Bi_2WO_6 .

Результаты исследования сенсорных свойств синтезированных материалов по отношению к неорганическим газам (NO , NO_2 , CO , NH_3 , H_2S) и органическим соединениям (этанолу, формальдегиду и ацетону) на уровне ПДКр.з.

Достоверность результатов работы

Использован комплекс взаимодополняющих методов при определении состава, структуры и свойств материалов. Информация о размере частиц материалов, полученная из

данных рентгеновской дифракции, подтверждена исследованиями методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследование состава материалов проведено методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала подтверждена многократными воспроизводимыми измерениями, проведёнными с использованием аттестованных газовых смесей.

Публикации и апробация работы

По теме работы опубликованы 3 научных статьи в рецензируемых научных журналах. Результаты работы были представлены на 7 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017-2020); 5th Euchems inorganic chemistry conference (EICC-5) (Москва, Россия, 2019), XVII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы» (Звенигород, 2018), 17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018 (Австрия, 2018).

Личный вклад автора

Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, проведённых непосредственно автором в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в период 2016 -2020 гг. Автором проведен анализ литературных данных, оптимизированы условия получения и выполнен синтез всех образцов. Лично автором выполнено определение удельной площади поверхности образцов; проведено исследование гидратно-гидроксильного слоя, кислотных и окислительных активных центров поверхности; исследованы газочувствительные свойства и механизм взаимодействия образцов с газами. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к.ф.-м.н. Козловского В. Ф. (рентгеновская дифракция), Др. Марии Батук (просвечивающая электронная микроскопия, университет г. Антверпен, Бельгия), к.х.н. Шаталовой Т. Б. (термический анализ), асп. Козлова Д.А. (СЭМ, ИОНХ РАН), к.ф.-м.н. Хмелевского Н.О. (РФЭС, Московский технологический университет «СТАНКИН»), д.ф.-м.н. Е.А. Константиновой (ЭПР, физический факультет МГУ). Автор лично проводил обработку, анализ и интерпретацию полученных данных.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 90 рисунков, 7 таблиц и 181 ссылку на литературные источники.

1. Обзор литературы

1.1. Физико-химические свойства WO_3

WO_3 является одним из наиболее привлекательных материалов для фотокатализа и фотоэлектрокатализа, поскольку область его оптического поглощения перекрывает около 12% диапазона солнечного спектра ($E_g = 2.5-2.8$ эВ), кроме того, WO_3 имеет большую длину дырочной диффузии около 150 нм (для сравнения, эта величина для $\alpha-Fe_2O_3$ составляет 2-4 нм), и более высокую подвижность электронов (примерно $12 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), по сравнению с TiO_2 ($0.3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [1][2]. Это позиционирует WO_3 как эффективный материал для электрохромных устройств и суперконденсаторов. Благодаря тому, что в WO_3 присутствуют катионы вольфрама в различных степенях окисления W^{6+} и W^{5+} , триоксид вольфрама имеет возможности для хранения/передачи заряда. Это определяет привлекательность WO_3 для разработки материалов для различных приложений, в том числе интеллектуальных окон и устройств для хранения энергии [3].

1.1.1. Фазовая диаграмма системы W-O

Равновесными твердыми фазами системы W-O при гидростатическом давлении 0.1 МПа (~ 1 атм) являются: (1) твердый раствор с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК), (αW); (2) оксид WO_2 с моноклинной структурой; (3) оксид $W_{18}O_{49}$ с моноклинной структурой; (4) оксид $W_{24}O_{68}$ с моноклинной структурой; (5) гомологический ряд оксидов W_nO_{3n-2} с моноклинной структурой; (6) гомологический ряд оксидов W_nO_{3n-1} с моноклинной структурой; и (7) оксид WO_3 , для которого известно, по меньшей мере, 11 полиморфных модификаций [4][5]. Было установлено, что с повышением температуры от -143 до $+1474$ °С структура кубических кристаллов WO_3 меняется в следующей последовательности: моноклинная, триклинная, моноклинная, орторомбическая и тетрагональная. Рассчитанная фазовая диаграмма системы W-O (рис. 1а) и детализация области от 73 до 75 ат. % О (рис. 1б) были построены авторами [4][5] на основе экспериментальных данных, представленных в работе [6]. Диаграммы отражают температурный диапазон стабильности для $W_{24}O_{68}$ и W_nO_{3n-1} , и предполагают сохранение низкотемпературных равновесий между WO_2 , $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$ (W_nO_{3n-2}) и WO_3 [4].

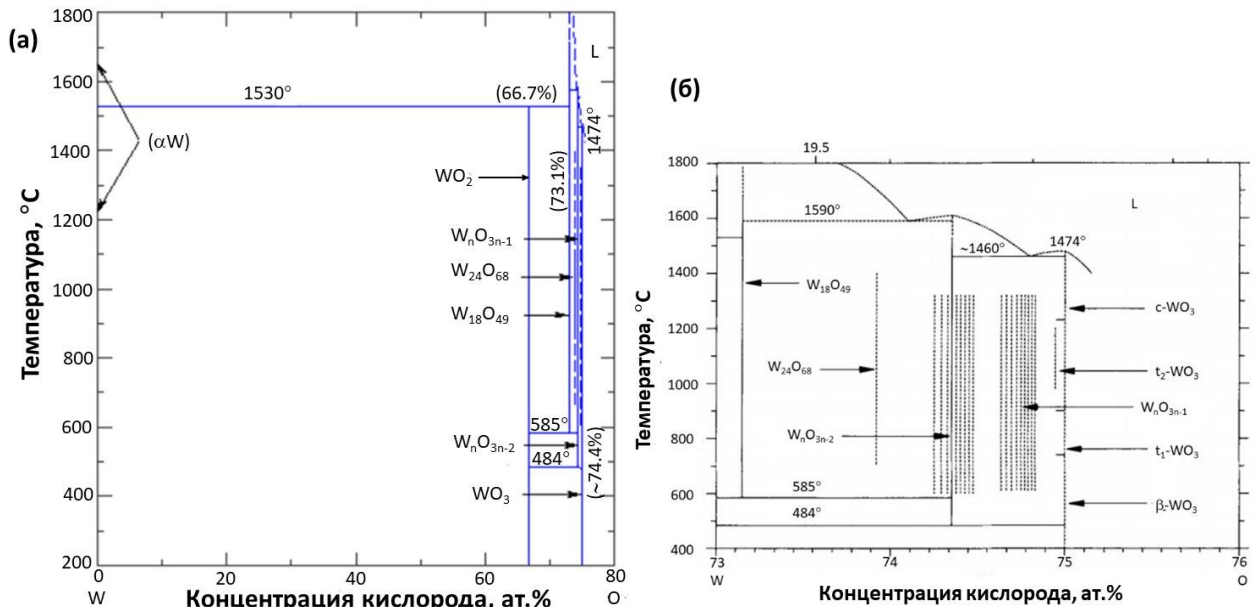


Рис. 1. (а) Фазовая диаграмма системы W-O [4][5]. (б) Фазовая диаграмма W-O при в диапазоне составов 73-75 ат. % O [4].

К настоящему времени нет определенности о протяженности области гомогенности WO_3 . Glemser и Sauer [7] предположили, что фаза WO_3 существует в диапазоне составов от WO_3 до $WO_{2.95}$. Hagg и Magneli [8] предположили возможность существования новой фазы состава $WO_{2.97}$. Askermann [9] показал, что триоксид вольфрама восстанавливается вблизи 1400 К в вакууме до состава около $WO_{2.96}$, который конгруэнтно испаряется.

В работе Askermask и Raun [10] исследовано сублимационное поведение системы вольфрам-кислород в диапазоне температур 1300-1600 К. Р-х проекция диаграммы W-O при 1450 К показана на рис. 2. Во всех случаях основными компонентами пара являются молекулы W_4O_{12} , W_3O_9 , W_3O_8 и W_2O_6 . Минимум давления отвечает конгруэнтно испаряющемуся составу $WO_{2.96}$, что является результатом преимущественной потери кислорода стехиометрического WO_3 в высоком вакууме. $WO_{2.96}$ является единственной фазой, которая конгруэнтно испаряется ниже 1550 К. Составы, испаряющиеся конгруэнтно при температурах выше 1550 К, в системе вольфрам-кислород не обнаружены.

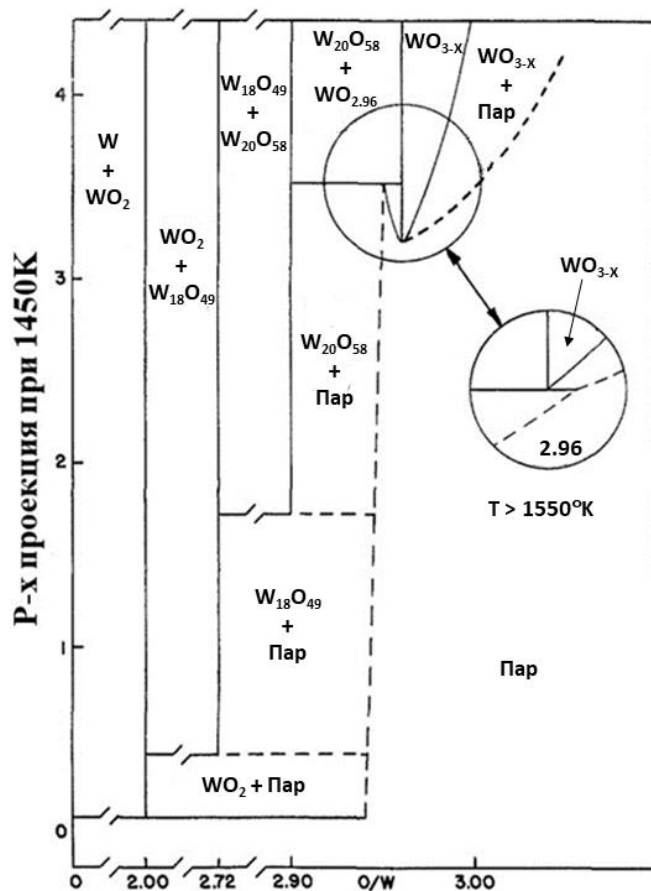


Рис. 2. P-x проекция системы W-O при 1450 К и выше 1550 К [10].

1.1.2. Кристаллическая структура WO_3

Кристаллическая структура всех полиморфных модификация оксида вольфрама (IV) содержит полиэдры $[WO_6]$ (рис. 3), в которых один атом вольфрама и шесть соседних атомов кислорода образуют почти идеальный правильный октаэдр [11]. Среднее расстояние между атомами вольфрама и кислорода составляет около 1.90 \AA во всех оксидах вольфрама, однако это значение может несколько изменяться в зависимости от типа структуры [12].

При повышении температуры наблюдается искажение октаэдров WO_6 , которое заключается в смещении атома W от центра октаэдра. В зависимости от температуры для триоксида вольфрама реализуется, по меньшей мере, пять различных структур, включая моноклинную II (ϵ - WO_3 , $< -43 \text{ }^\circ\text{C}$), триклинную (δ - WO_3 , от $-43 \text{ }^\circ\text{C}$ до $17 \text{ }^\circ\text{C}$), моноклинную I (γ - WO_3 , от $17 \text{ }^\circ\text{C}$ до $330 \text{ }^\circ\text{C}$), орторомбическую (β - WO_3 , от $330 \text{ }^\circ\text{C}$ до $740 \text{ }^\circ\text{C}$), тетрагональную (α - WO_3 , $> 740 \text{ }^\circ\text{C}$) фазы и “идеальную” кубическую (ζ - WO_3 , $> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) фазы [1], а также гексагональную (h - WO_3) (метастабильная, преобразуется в моноклинную структуру при $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Однако кубический WO_3 обычно не наблюдается экспериментально.

Подробно изображения этих структур в виде многогранников показаны на рис. 4.

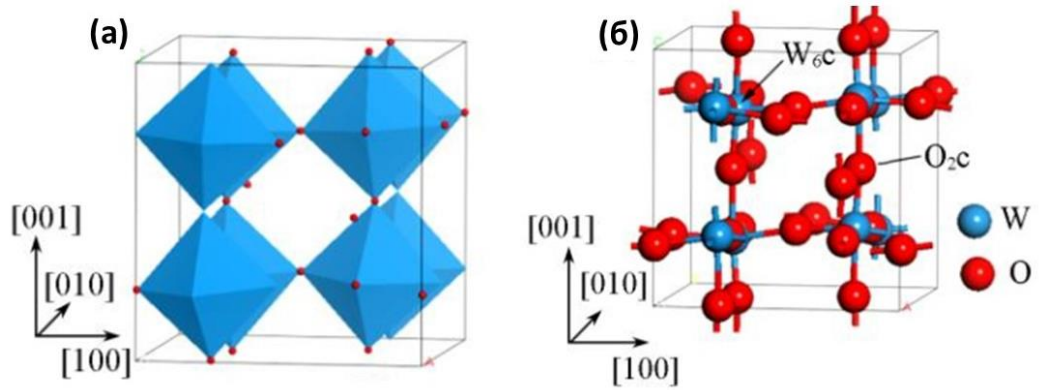


Рис. 3. Кристаллическая структура моноклинного WO_3 [11].

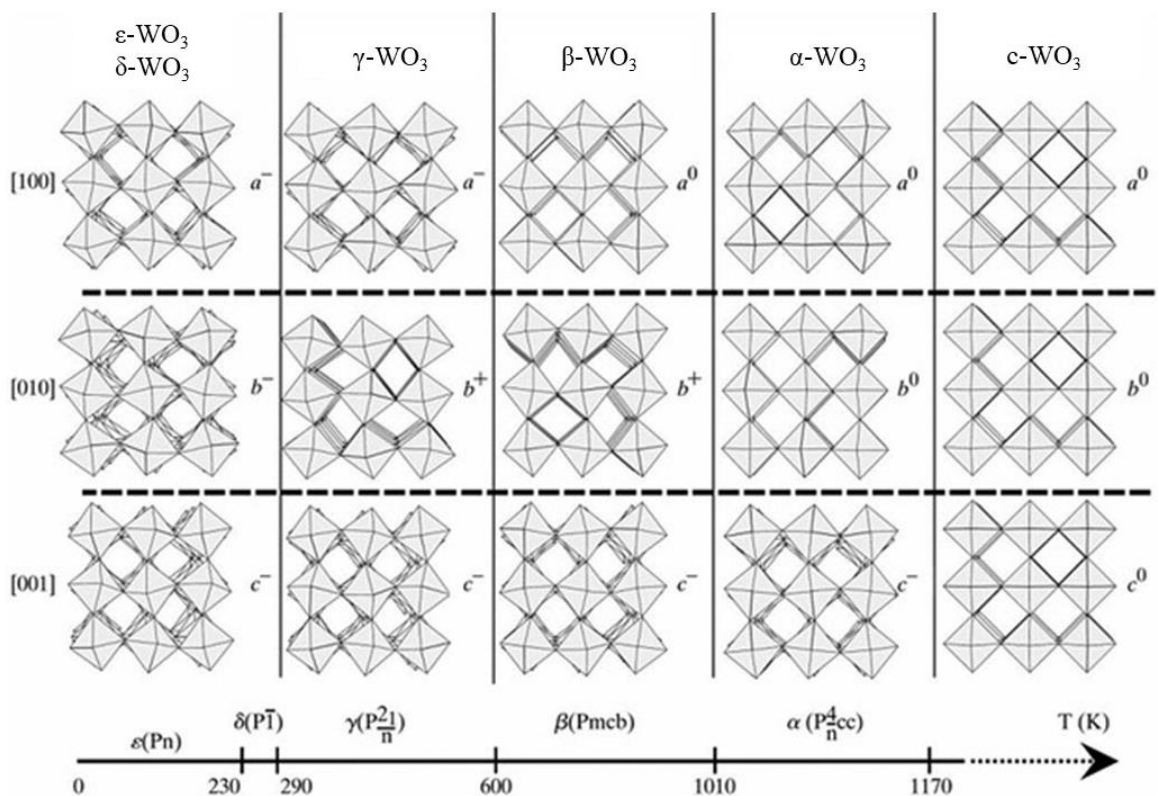


Рис. 4. Кристаллическая структура и температурные области существования различных фаз WO_3 [1].

Классификация фаз основана на углах наклона и направлении вращения октаэдров WO_6 по отношению к “идеальной” кубической структуре (тип ReO_3). Наиболее распространенной структурой WO_3 является моноклинная с пространственной группой $P21/n$. Основные параметры приведены в таблице 1. При комнатной температуре (RT) стабильный WO_3 существует в виде γ -моноклинной структуры, которую можно рассматривать как искажение простой кубической элементарной ячейки типа ReO_3 , путем наклона октаэдров WO_6 и смещения центрального атома W [14]. В этой структуре длины

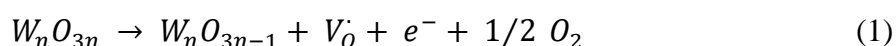
связей почти симметричны вдоль направления [100], тогда как наблюдается чередование длинных и коротких связей вдоль обоих направлений [010] и [001] [12][15].

Таблица 1. Параметры решетки для различных кристаллических фаз WO₃ [1][13].

Параметр решетки	ϵ -WO ₃	δ -WO ₃	γ -WO ₃	β -WO ₃	α -WO ₃	h-WO ₃
a (Å)	7.38	7.31	7.33	7.36	7.47	7.30
b (Å)	7.38	7.52	7.56	7.57	7.47	7.30
c (Å)	7.66	7.69	7.73	7.76	7.85	7.80
α (°)	88.73	89.85	90	90	90	90
β (°)	91.27	90.91	90.49	90	90	90
γ (°)	91.34	90.94	90	90	90	120

1.1.3. Структура поверхности WO₃

Известно, что каталитические процессы связаны с участием активных центров на поверхности, в качестве которых могут выступать координационно-ненасыщенные катионы вольфрама с координационным числом 5, анионы кислорода с координационным числом 1, а также вакансии кислорода [16][17]. Вакансии кислорода V_O являются преобладающими дефектами на поверхности WO₃, поскольку кислород легко удаляется в условиях восстановления [18]. Образование вакансий кислорода на поверхности WO₃ может быть описано следующей схемой:



Ионизация вакансий кислорода обеспечивает увеличение концентрации электронов в зоне проводимости WO₃ и определяет электронный тип проводимости триоксида вольфрама.

Энтальпия образования V_O уменьшается при низком содержании кислорода в газовой фазе. Кроме того, восстановление поверхности WO₃ может быть усилено путем ионной или электронной бомбардировки [16]. В результате восстановления поверхности и удаления терминальных атомов кислорода, вольфрам может переходить в более низкие степени окисления, т. е. W(IV), W(V) [19]. Примерами наиболее известных нестехиометрических соединений WO_x являются W₂₀O₅₈, W₁₈O₄₉ и W₂₄O₆₈.

Для γ -моноклинной фазы термодинамически стабильной является поверхность (001) [20]. Как показано на рис. 5а, структура WO₃ может быть аппроксимирована как кубическая сеть октаэдров с общими вершинами. При этом в направлении [001] плоскости WO₂²⁺ чередуются с плоскостями O²⁻; таким образом, обрыв кристаллической структуры на любой

из этих плоскостей должен привести к образованию высокоэнергетической полярной поверхности. Для снижения энергии происходит реконструкция поверхности, в ходе которой неполярная поверхность формируется путем замыкания кристалла полуплоскостью атомов O [17]. Атомы кислорода покрывают каждый второй катион W в базовой плоскости WO₂, что приводит к структуре c(2 × 2) [21], изображенной на рис. 5б.

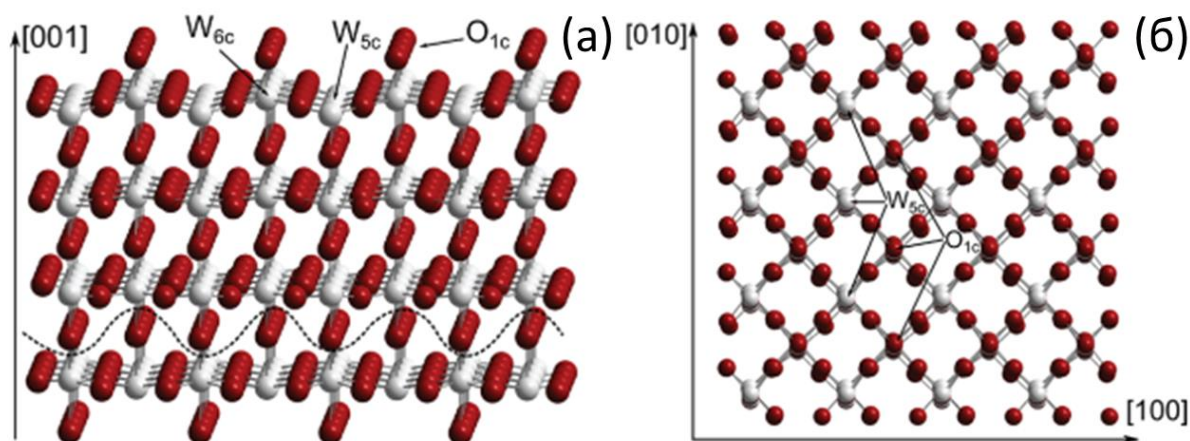


Рис. 5. (а) Поверхность (001) γ -WO₃ с реконструкцией c(2×2). (б) Вид сверху на поверхность (001). Атомы вольфрама изображены серым цветом, а атомы кислорода – красным [23].

Такая поверхность является термодинамически предпочтительной [22]. Эта поверхность характеризуется атомами кислорода с координационным числом 1 (O_{1c}), расположенными над атомами вольфрама с координационным числом 6 (W_{6c}), а также наличием атомов вольфрама с координационным числом 5 (W_{5c}), которые являются предпочтительными центрами адсорбции. Эти атомы выделены на рис. 5 [23].

Как показано на рис. 6, поверхность c(2×2), образуется, если половина терминальных атомов кислорода удаляется для получения стабильной, нейтральной по заряду поверхности. Формально терминальные атомы кислорода связаны только с каждым вторым катионом W. Однако такая поверхность считается полностью окисленной, и все ионы W находятся в степени окисления +6 [15]. При частичном удалении кислорода формируются восстановленные поверхности p(2×1) и (1×1). Поверхность (1×1) не содержит терминальных атомов кислорода, и все ионы W находятся в пониженной степени окисления +5 [25]. В зависимости от условий восстановления может быть получен ряд (n×2) поверхностей [16].

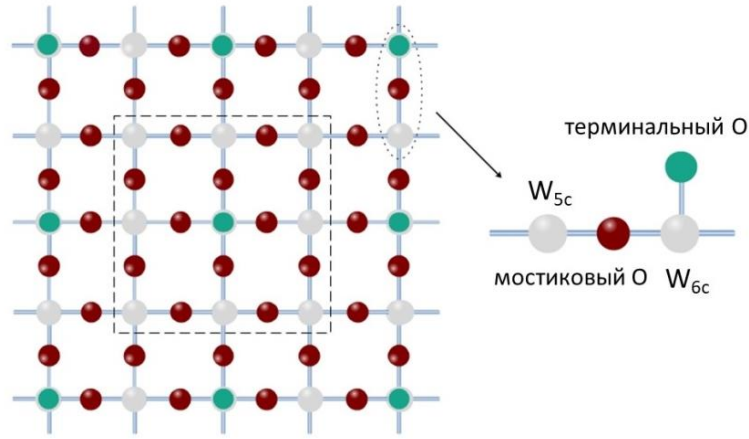


Рис. 6. Модель поверхности (001) WO_3 с реконструкцией $c(2 \times 2)$ [24].

В случае моноклинной кристаллической структуры WO_3 , объемная вакансия кислорода может быть создана в цепочке $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-$ вдоль осей x , y или z , как показано на рис. 7. Вследствие различных расстояний между атомами вольфрама и кислорода вдоль осей x , y или z , разрыв цепочек $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-$ приводит к различному распределению электронной плотности [26].

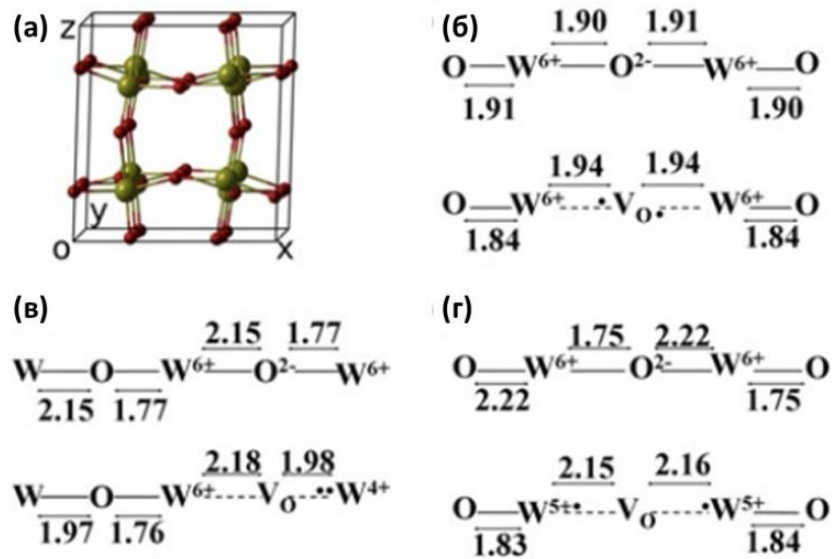


Рис. 7. (а) Модель моноклинной элементарной ячейки WO_3 . Цепочки $-\text{W}-\text{O}-\text{W}-$ в направлениях x , y и z с кислородной вакансией и без нее показаны на рис. 7(б), (в) и (г) соответственно. Расстояние указано в единицах \AA [26].

При формировании вакансии кислорода V_O в цепочке $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-$ вдоль направления x , плотность заряда в основном локализована на вакансии. Такой дефект может быть схематично описан как $\text{W}^{6+}/\text{V}_\text{O}(2e^-)/\text{W}^{6+}$. При низкой концентрации таких дефектов (до 2%) WO_{3-x} сохраняет полупроводниковые свойства. Однако, более высокая концентрация V_O (4%) оказывает сильное влияние на электронную структуру WO_{3-x} , что приводит к появлению

металлических свойств. При образовании вакансии кислорода в направлении y основное состояние V_O является триплетным, соответствующая спиновая плотность на двух соседних атомах W асимметрична (1.40 и 0.23 e^-), что указывает на образование пар W^{4+}/W^{6+} , которые могут быть схематично представлены как $W^{4+}/V_O(0e^-)/W^{6+}$. В этом случае при повышении концентрации вакансий также происходит переход полупроводник – металл. Когда V_O создается в цепочке $-O-W-O-W-O-$ вдоль перпендикулярного направления z , спиновая плотность оказывается симметрично локализована на двух координационно-ненасыщенных атомах W ($W^{5+}/V_O(0e^-)/W^{5+}$) (рис. 7). С повышением концентрации вакансий триоксид вольфрама сохраняет полупроводниковые свойства.

1.1.4. Зонная структура

WO_3 является широкозонным полупроводником n -типа. Валентная зона образована заполненными $2p$ орбиталями кислорода $O2p$, зона проводимости образована свободными $5d$ орбиталями вольфрама $W5d$ [27]. Изменение кристаллической структуры WO_3 сопровождается изменением ширины запрещенной зоны E_g , поскольку изменяется энергия состояний $W5d$. Аморфный WO_3 , который характеризуется наибольшим искажением кристаллической структуры, обычно демонстрирует относительно большие значения E_g порядка ≈ 3.25 эВ, в то время как для объемного WO_3 с моноклинной кристаллической структурой эта величина составляет 2.6-3.0 эВ при комнатной температуре. Ширина прямой запрещенной зоны, рассчитанная методом B3LYP, составляет 3.13 эВ (рис. 8), что лишь немного завышено по сравнению с экспериментальным значением [28].

В нанокристаллическом WO_3 величина E_g увеличивается с уменьшением размера зерна. Например, для пленок WO_3 с размером частиц 9 нм $E_g = 3.25$ эВ, увеличение размера частиц до 50 нм приводит к уменьшению E_g до 2.92 эВ. Увеличение E_g с уменьшением размера кристаллических зерен WO_3 связано с квантово-размерными эффектами, которые могут быть подразделены на сильный и слабый [27][29]. Сильный квантоворазмерный эффект возникает, когда размер кристалла становится меньше, чем радиус экситона Бора для данного материала (≈ 3 нм для WO_3 [30]). Это приводит к прямому изменению волновой функции электрона, что значительно изменяет E_g . Слабый квантоворазмерный эффект возникает, когда размер кристалла больше радиуса экситона Бора. Из-за кулоновского

эффекта это приводит к косвенному возмущению волновой функции электрона и приводит к более тонкому изменению энергии запрещенной зоны [29].

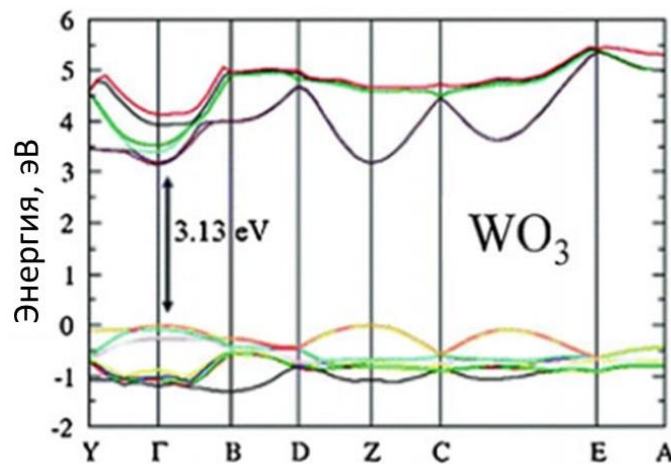


Рис. 8. Зонная структура γ -моноклинной фазы WO_3 [27].

Для полупроводников n-типа проводимости электропроводность зависит от концентрации свободных электронов в зоне проводимости и их подвижности. Концентрация свободных электронов в таких материалах как WO_3 , в основном, определяется концентрацией собственных дефектов, таких как кислородные вакансии [31]. Электропроводность монокристалла WO_3 меняется от 10 до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в зависимости от отклонения состава от стехиометрического [32].

Концентрация носителей заряда и их подвижность в WO_3 зависят от температуры, размера частиц, типа кристаллической структуры, присутствия модификаторов [33]. Так, для аморфных пленок WO_3 , полученных методом магнетронного распыления, при повышении температуры от 100 до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрация носителей заряда увеличивается от $5 \cdot 10^{11}$ до $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, при этом подвижность уменьшается от 140 до $20 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Кристаллизация пленок в результате отжига при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации носителей заряда до $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и увеличению их подвижности до $100 - 220 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. В целом, электропроводность кристаллических пленок WO_3 оказывается примерно в 50 раз ниже, чем электропроводность аморфных пленок при той же температуре [34].

1.2. Физико-химические свойства паравольфрамата висмута (Bi_2WO_6)

1.2.1. Диаграмма состояния системы « $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ »

Фазовые соотношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ исследовали от 500 до 1100 °С (рис. 9) [35]. Было установлено существование четырех промежуточных фаз ($7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$, $7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$, и $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$). Фаза $7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$ имеет тетрагональную кристаллическую ячейку с параметрами $a_0 = 5.52$ и $c_0 = 17.39$ Å, которая переходит в структуру fcc (гранцентрированную кубическую) при 784°С. Фазы $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$ кристаллизуются в ромбической структуре с параметрами $a_0 = 5.45$, $b_0 = 5.46$, $c_0 = 16.42$ и $a_0 = 5.42$, $b_0 = 5.41$, $c_0 = 23.7$ Å, соответственно. Фаза $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$ плавится при 1080°С и претерпевает фазовый переход при 960 °С. В области составов, обогащенных Bi_2O_3 , обнаружена перитектическая точка, отвечающая температуре 965 °С и общему составу системы ≈ 10 мол. % WO_3 . Фазовые соотношения в области, обогащенной WO_3 , относительно просты. Обнаружены точки эвтектики между $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$ и между $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$ и WO_3 , отвечающие 905 °С и 64 мол. % WO_3 и 907 °С и 70 мол. % WO_3 , соответственно. Фаза $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$ является наиболее тугоплавким вольфраматом Bi в системе.

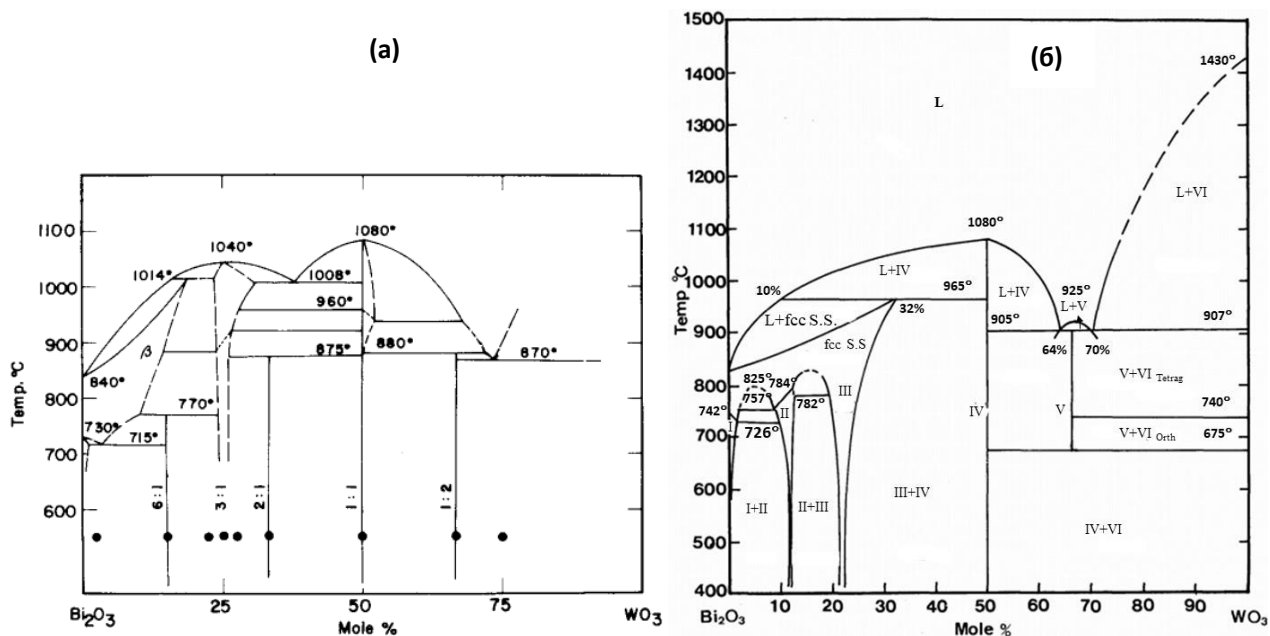


Рис. 9. (а) Фазовые соотношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [36]. (б) Равновесная фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [35]. I, Bi_2O_3 ; II, $7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$; III, $7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$; IV, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{WO}_3$; V, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$; VI, WO_3 ; L, жидкая фаза.

1.2.2. Кристаллическая структура Bi_2WO_6

Bi_2WO_6 является первым членом семейства слоистых перовскитов Ауривиллиуса с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ ($n=1$) [37]. Bi_2WO_6 имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $P2_1ab$ [38] при комнатной температуре и атмосферном давлении. Как показано на рис. 10, кристалл Bi_2WO_6 состоит из чередующихся флюоритоподобных слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, образующих пирамиды, и перовскитоподобных слоев $(\text{WO}_4)^{2-}$, лежащих перпендикулярно длинной оси $[010]$ [39]. Для Bi_2WO_6 блок перовскита состоит из бесконечного двумерного массива октаэдров WO_6 , связанных вершинами, толщиной в один октаэдрический слой [38]. В слое $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ атомы O образуют плоскую квадратную сетку, а атомы Bi располагаются в шахматном порядке над и под квадратами $[\text{O}_4]$, образуя квадратно-пирамидальные полиэдры $[\text{BiO}_4]$. Неподелённые электронные пары в двух слоях $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ направляются в слой $(\text{WO}_4)^{2-}$ асимметричным образом, вызывая наклон октаэдра WO_6 , наблюдаемый в структуре Bi_2WO_6 [40].

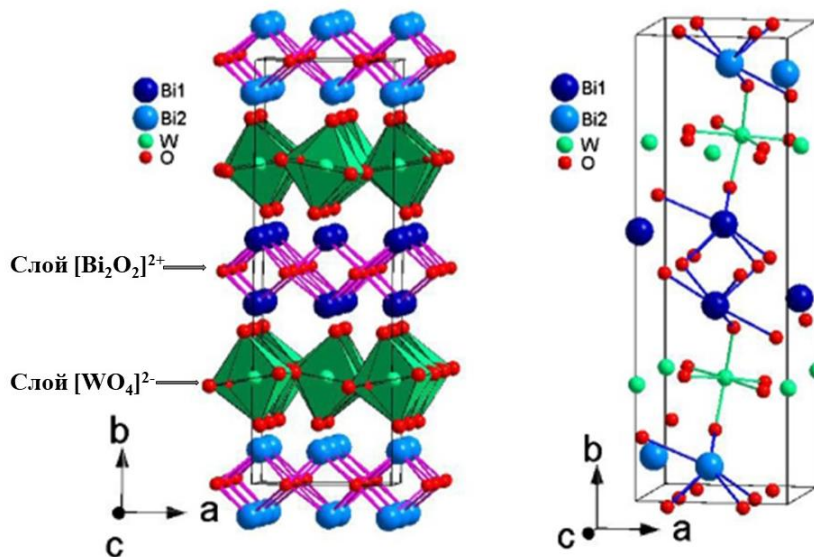


Рис. 10. Кристаллическая структура Bi_2WO_6 , образованная чередующимися слоями $(\text{WO}_4)^{2-}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ [40].

Вольфрамат висмута Bi_2WO_6 , в зависимости от температуры, может существовать в трёх модификациях (рис. 11) [41]. При комнатной температуре Bi_2WO_6 обладает ромбической сингонией с пространственной группой $P2_1ab$. Эта полярная пространственная группа является подгруппой идеализированной высокотемпературной тетрагональной структуры $I4/mmm$ и возникает в результате понижения симметрии посредством последовательного наклона октаэдров WO_6 вокруг осей a и c [37].

При нагреве Bi_2WO_6 происходит второй структурный фазовый переход при температуре около $660\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. В работе Watanabe [42] фазовые переходы Bi_2WO_6 были исследованы методами рентгеновской дифракции и дифференциально-термического анализа (DTA). Было показано, что фазовые переходы имеют очень малую энтальпию и характеризуются малым изменением размеров кристаллов. Knight [43] подробно изучил данную фазу и установил, что Bi_2WO_6 в этом температурном диапазоне принимает орторомбическую пространственную группу $B2cb$ и сохраняет структуру Ауривиллиуса. Этот фазовый переход связан с исчезающим наклоном октаэдров WO_6 относительно оси c .

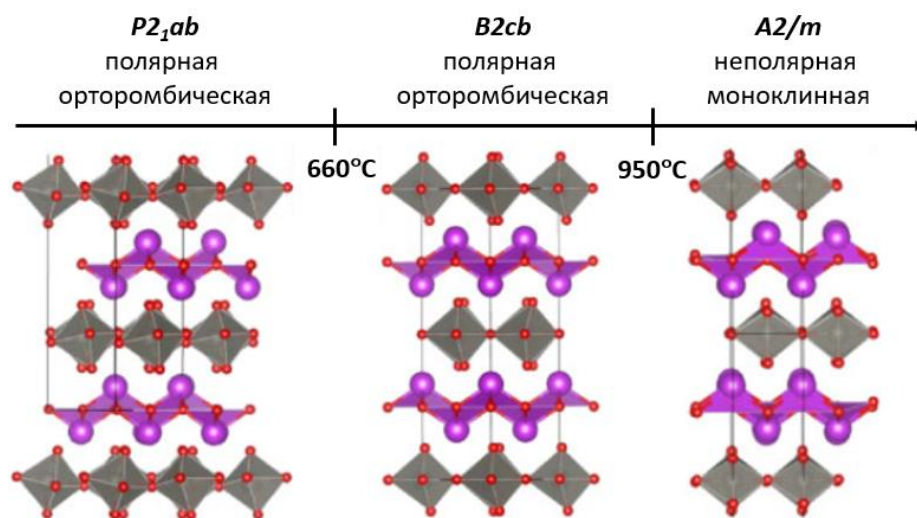


Рис. 11. Кристаллическая структура Bi_2WO_6 при разных температурах [44].

Структура $B2cb$ может сохраняться до температуры $960\text{ }^\circ\text{C}$, затем происходит переход к параэлектрической моноклинной структуре $A2/m$. Структура этой высокотемпературной моноклинной фазы содержит слои WO_4 , образованными октаэдрами WO_6 , имеющими общие края и углы, а флюоритоподобные слои Bi_2O_2 остаются практически неизменными. Этот тип сегнетоэлектрического-параэлектрического перехода в фазу $A2/m$ является неожиданным и довольно уникальным среди фаз Ауривиллиуса, так как соединения обычно превращаются в centrosymmetric tetragonal structure $I4/mmm$ при высоких температурах [44].

В соответствии с кристаллической структурой, Bi_2WO_6 на поверхности может иметь различные типы терминальных атомов, в результате может образоваться Bi -терминальная поверхность, O -терминальная поверхность O1 (из октаэдров WO_6 и слоя Bi_2O_2), копланарная W-O терминальная поверхность и O -терминальная поверхность O2 (из слоя Bi_2O_2) (рис. 12).

Методом DFT была рассчитана энергия этих поверхностей с учетом и без учета ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между слоями Bi_2O_2 и WO_6 [45]. Результаты показали, что энергия O-терминальных поверхностей O1 и O2 намного ниже, чем копланарной W-O поверхности и Bi-терминальной поверхности. Это указывает на то, что монокристаллы Bi_2WO_6 с O-терминальной поверхностью более термодинамически стабильны. По результатам РФЭС на поверхности O1 фактически присутствуют два типа атомов O, т.е. O-атом из октаэдров WO_6 и O-атом из слоев Bi_2O_2 . В отличие от этого, поверхность O2 имеет только один тип атомов O, которые принадлежат слою Bi_2O_2 .

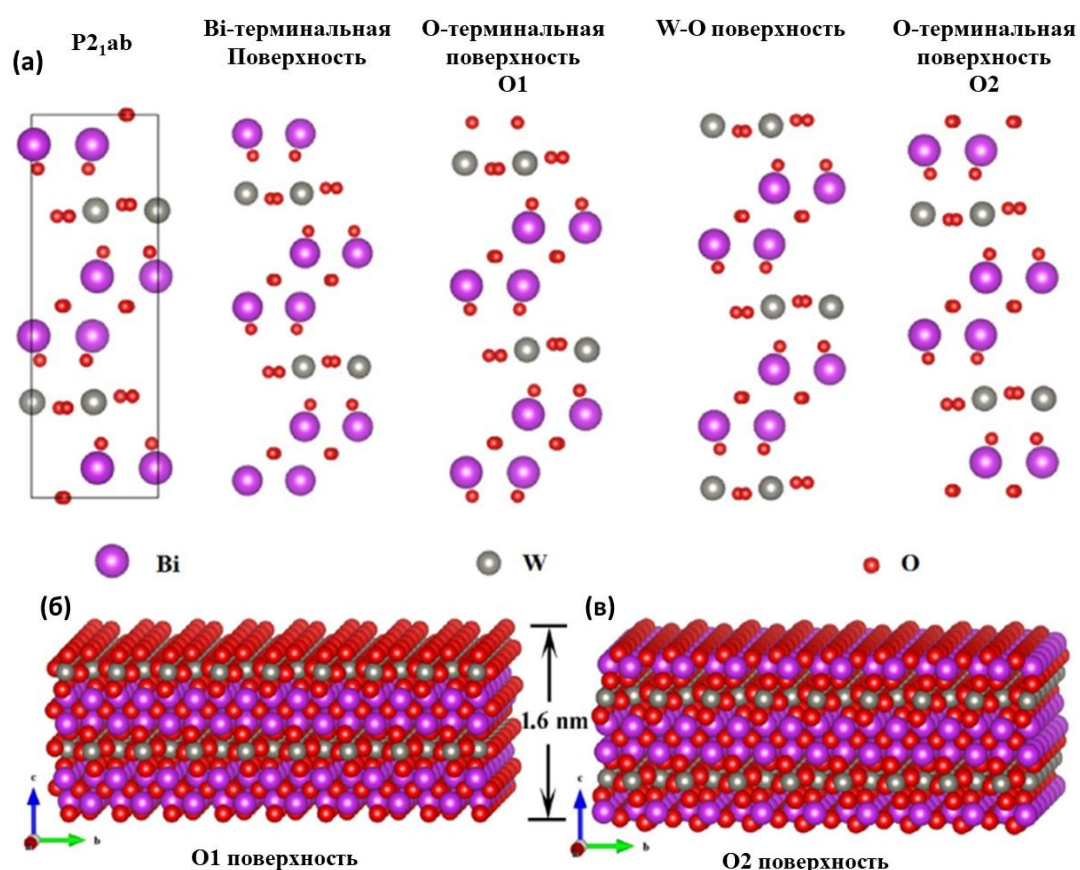


Рис. 12. (а) Изображение различных терминальных поверхностей Bi_2WO_6 ; Кристаллическая структура с O1 поверхностью (б) и с O2 поверхностью (в) в кристаллической ячейке [45].

Возможность образования кислородных вакансий в кристаллической структуре Bi_2WO_6 также была исследована методами численного моделирования. На рис. 13 показана модель кристаллической структуры Bi_2WO_6 и представлены три различных положения вакансий кислорода (V1, V2, V3). Энергия образования дефектов и усредненные заряды на атомах Bi, W и O в структуре Bi_2WO_6 с различными кислородными вакансиями рассчитывались методом DFT. Было обнаружено, что энергия образования вакансий кислорода

увеличивается в ряду $V2 < V1 < V3$. Это означает, что положение $V2$, отвечающее удалению кислорода, принадлежащего одновременно октаэдру WO_6 и слою Bi_2O_2 , является предпочтительным для образования кислородных вакансий.

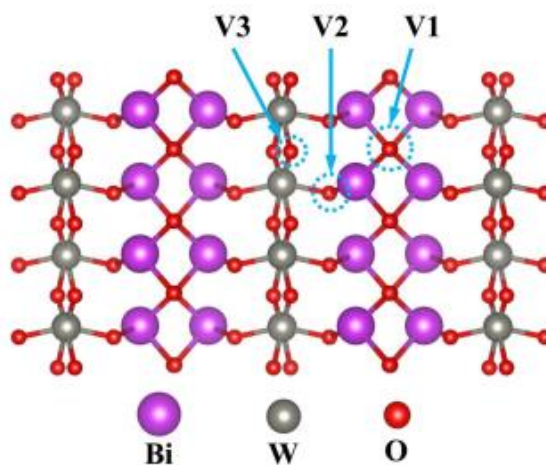


Рис. 13. Модель кристаллической структуры Bi_2WO_6 ; $V1$, $V2$, $V3$ представляют собой различные позиции вакансий кислорода [46].

1.2.3. Электрофизические свойства Bi_2WO_6

В последнее время Bi_2WO_6 широко изучается с точки зрения потенциального применения. Материалы на основе этого соединения с высокой остаточной поляризацией порядка $50 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ и температурой Кюри $940 \text{ }^\circ\text{C}$ [47], являются важными кандидатами для развития сегнетоэлектрических запоминающих устройств. Благодаря высокой ионной проводимости кислорода, до $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [48], эти материалы также представляют интерес для твердооксидных топливных элементов. Кроме того, превосходные фотокаталитические свойства Bi_2WO_6 обусловили его широкое использование при разложении токсичных веществ и инактивации бактерий [49]. В последнее время Bi_2WO_6 привлекает большой интерес для применения в газовых сенсорах, благодаря стабильности и высокой селективности по отношению к специфическим газам [50].

Полупроводниковые свойства Bi_2WO_6 обусловлены большим количеством дефектов, преобладающими из которых являются вакансии кислорода. Они могут образовываться в слоях W-O-W, Bi-O-Bi или между слоями (Bi-O-W). Когда кислородная вакансия образуется в слое W-O-W или Bi-O-W, два электрона захватываются катионами W^{6+} , которые

восстанавливаются до W^{5+} . Yoneda [44] также рассчитал энергии образования дефекта V_O в координации W-O-Bi и Bi-O-Bi в Bi_2WO_6 из первых принципов на основе теории функционала плотности (DFT). Установлено, что различия энергий образования, по сравнению с таковыми в координации W-O-W, очень малы (в пределах 0.02 эВ), то есть координированные дефекты V_O также очень легко формируются в процессе роста. При образовании кислородной вакансии в координации Bi-O-Bi освобожденные электроны захватываются катионами Bi^{3+} , которые восстанавливаются до Bi^{2+} . Образование большего количества кислородных вакансий может быть достигнуто с помощью щелочного травления [51] и механохимической активации [52]. Использование щелочного травления также привело к увеличению концентрации гидроксильных групп на поверхности Bi_2WO_6 [51].

Согласно [53][54][55], Bi_2WO_6 является полупроводником n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.53-2.92$ эВ. Анализ плотности состояний показал, что валентная зона Bi_2WO_6 образована 6s орбиталями Bi и 2p орбиталями кислорода, а зона проводимости сформирована 5d орбиталями W и 6p орбиталями Bi [51]. В реальных образцах Bi_2WO_6 величина E_g зависит от концентрации вакансий кислорода в кристаллической структуре. Увеличение концентрации вакансий кислорода приводит к увеличению концентрации носителей заряда и одновременно к уменьшению ширины запрещенной зоны Bi_2WO_6 [56]. Расчет электронной структуры показывает, что Bi_2WO_6 представляет собой непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.595$ эВ [51].

Nithya с соавторами [57] синтезировали кристаллический Bi_2WO_6 со сферической формой частиц акустико-химическим методом. Полученный материал обладает проводимостью $3.9 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. По мнению Yanovskii [58] электропроводность Bi_2WO_6 в температурном диапазоне 400-700 °C при парциальных давлениях кислорода от 1 до 10^{-1} атм является ионной, а при $P_{(O_2)} = 10^{-2}$ до 10^{-5} атм переходит к электронному типу. Максимумы диэлектрической проницаемости наблюдаются при фазовых переходах около температур 930 и 960 °C. Shi с соавторами [52] проводили исследования электрофизических свойств Bi_2WO_6 на воздухе в интервале температур 300-800 °C методом спектроскопии импеданса. Показано, что при повышении температуры ионная проводимость увеличивается. Величина энергии активации проводимости составила

113.37 кДж/моль. Максимальное значение ионной проводимости составило 2.11×10^{-3} Ом⁻¹·см⁻¹ при 800 °С.

1.3. Принципы работы газовых сенсоров резистивного типа

Среди доступных методов анализа состава воздуха, газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов обладают рядом уникальных преимуществ, таких как высокая чувствительность, миниатюрность, низкая стоимость, простота измерения, простота изготовления. По этим причинам они являются одними из наиболее распространенных типов газовых датчиков.

Формирование отклика сенсоров резистивного типа обусловлено превращениями детектируемого газа на поверхности полупроводниковых оксидов, которые происходят с участием электронов зоны проводимости полупроводника, приводя к изменению сопротивления чувствительного слоя [57]. Изменения проводимости полупроводников при взаимодействии с газами были описаны Brattein [60] и Heiland [61] в начале 1950-х годов. Затем Bielanski [62] и Seiyama [63] показали непосредственную возможность использования полупроводниковых оксидов металлов для детектирования различных газов. За последние несколько лет полупроводниковые газовые сенсоры стали одной из основных технологий для коммерческих и промышленных систем обнаружения газов.

1.3.1. Основной механизм формирования сенсорного отклика

Процесс формирования отклика полупроводникового сенсора включает в себя: (i) распознавание целевого газа через взаимодействие твердое тело – газ (включающее адсорбцию и реакции на поверхности полупроводника), которое приводит к изменению электронного состояния поверхности оксида (функция рецептора) и (ii) преобразование этого изменения в увеличение или уменьшение электрического сопротивления полупроводника (функция преобразователя) (рис. 14) [64][65]. Например, в присутствии газов-восстановителей (CO, H₂, NH₃, H₂S, углеводородов, летучих органических соединений) наблюдается увеличение электропроводности полупроводников n-типа проводимости и уменьшение электропроводности полупроводников p-типа проводимости. В присутствии газов-окислителей (O₂, O₃, NO₂, Cl₂), напротив, происходит уменьшение

электропроводности полупроводников n-типа и увеличение электропроводности полупроводников p-типа.

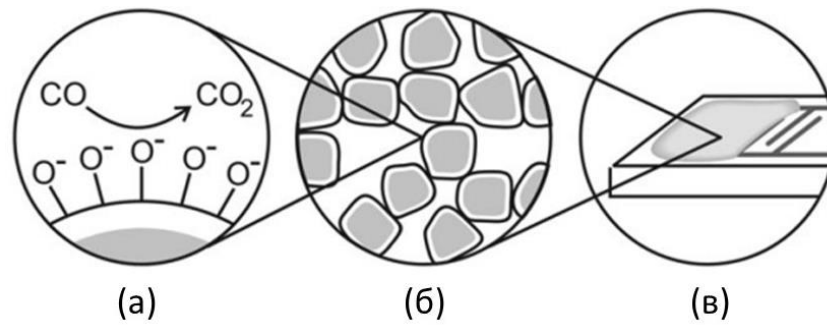


Рис. 14. Рецепторная и преобразовательная функция полупроводникового газового сенсора: а) поверхность, обеспечивающая функцию рецептора, б) микроструктура чувствительного слоя, обеспечивающая функцию преобразователя, и в) сенсорный элемент, позволяющий обнаруживать изменение выходного сопротивления чувствительного слоя, нанесенного на микроэлектрод [64][65].

В теории газовой чувствительности наиболее широко используется модель ионсорбции кислорода, поскольку она может объяснить изменение электропроводности газочувствительных материалов во многих практических приложениях. Эта модель основана на том факте, что измерения концентрации различных газов чаще всего проводятся в атмосфере, содержащей кислород.

Основными носителями заряда в полупроводнике n-типа являются электроны. В отсутствие паров воды (например, в сухом синтетическом воздухе) кислород адсорбируется на поверхности оксида металла. Вследствие того, что молекула кислорода имеет достаточно высокое сродство к электрону, адсорбция кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов происходит с образованием хемосорбированных молекул или атомов, формирующих акцепторные энергетические уровни, которые лежат ниже Ферми E_F (рис. 15), Электроны, необходимые для этого процесса, поступают в зону проводимости полупроводника в результате ионизации собственных дефектов – вакансий кислорода.



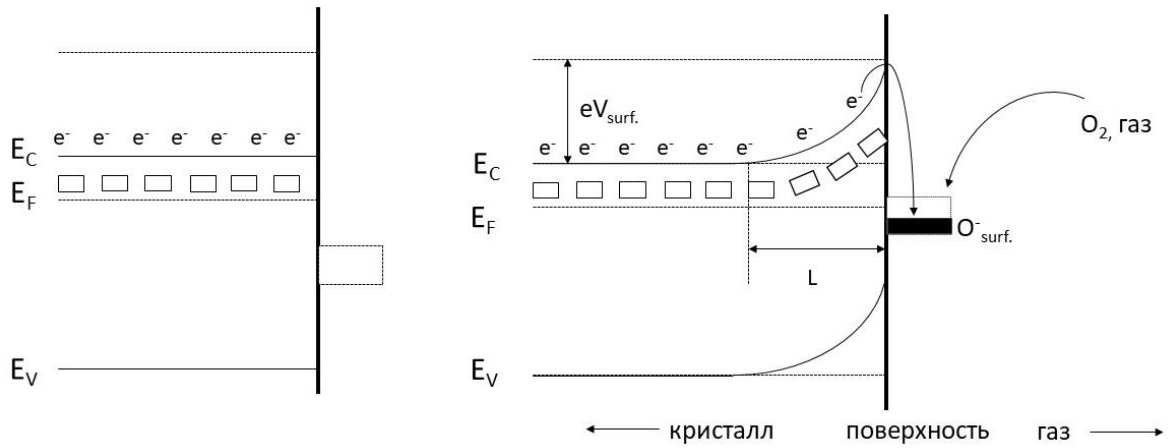


Рис. 15. Упрощенная модель, иллюстрирующая изгиб зон в широкозонном полупроводнике n-типа после хемосорбции кислорода на поверхности материала. E_C - зона проводимости, E_V - валентная зона, E_F - уровень Ферми, L - ширина обедненного слоя, eV_s - потенциальный барьер [65][66].

Захват электронов из зоны проводимости хемосорбированным кислородом приводит к снижению концентрации свободных электронов в приповерхностной области, то есть к формированию слоя, обедненного электронами, по сравнению с объемом полупроводника. Наличие отрицательного поверхностного заряда формирует потенциальный барьер eV_s от 0.5 до 1.0 эВ, что приводит к изгибу зон (рис. 15). Высота поверхностного барьера (eV_s) зависит от поверхностного заряда Q_s , который определяется количеством и типом адсорбированного кислорода.

$$eV_s = Q_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 \cdot n_d = e^2 n_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 \cdot n_d \quad (4)$$

где n_s - концентрации занятых поверхностных состояний, ε - диэлектрическая проницаемость, ε_0 - диэлектрическая проницаемость в вакууме, n_d - концентрация донорных состояний.

Толщина обедненного слоя L определяется длиной Дебая L_D для данного полупроводника и высотой потенциального барьера eV_s :

$$L = L_D \cdot (2eV_s/kT)^{1/2} \quad (5)$$

$$L_D = (\varepsilon\varepsilon_0 \cdot kT/e^2 \cdot n_d)^{1/2} \quad (6)$$

где kT - тепловая энергия, e - заряд электрона, n_d - концентрация носителей заряда в объеме полупроводника.

Взаимодействие хемосорбированного кислорода с газами-восстановителями приводит к уменьшению его концентрации на поверхности полупроводникового оксида и

уменьшению изгиба зон, приводя к увеличению проводимости (в случае полупроводника n-типа). На рис. 16 показано изменение толщины обедненного слоя и зонной структуры поликристаллического полупроводникового оксида n-типа при адсорбции кислорода (рис. 16а) и при взаимодействии с газом-восстановителем CO (рис. 16б) и газом-окислителем NO₂ (рис. 16в). При окислении CO (или другого газа-восстановителя) происходит уменьшение концентрации хемосорбированного кислорода. При этом высвобождаются электроны, которые были локализованы на ионах кислорода. Это сопровождается уменьшением толщины обедненного слоя и снижением поверхностного барьера, что приводит к увеличению проводимости чувствительного слоя.

Напротив, газы-окислители обладают более высоким сродством к электрону, чем кислород. В присутствии газов-окислителей происходит их адсорбция на поверхности полупроводникового оксида, причем образуются поверхностные состояния с меньшей энергией, чем в случае хемосорбированных анионов кислорода. Следовательно, концентрация электронов в приповерхностном слое полупроводника дополнительно понижается, что приводит к увеличению толщины слоя пространственного заряда и высоты барьера Шоттки, соответственно. Это приводит к снижению проводимости чувствительного слоя (в случае полупроводника n-типа).

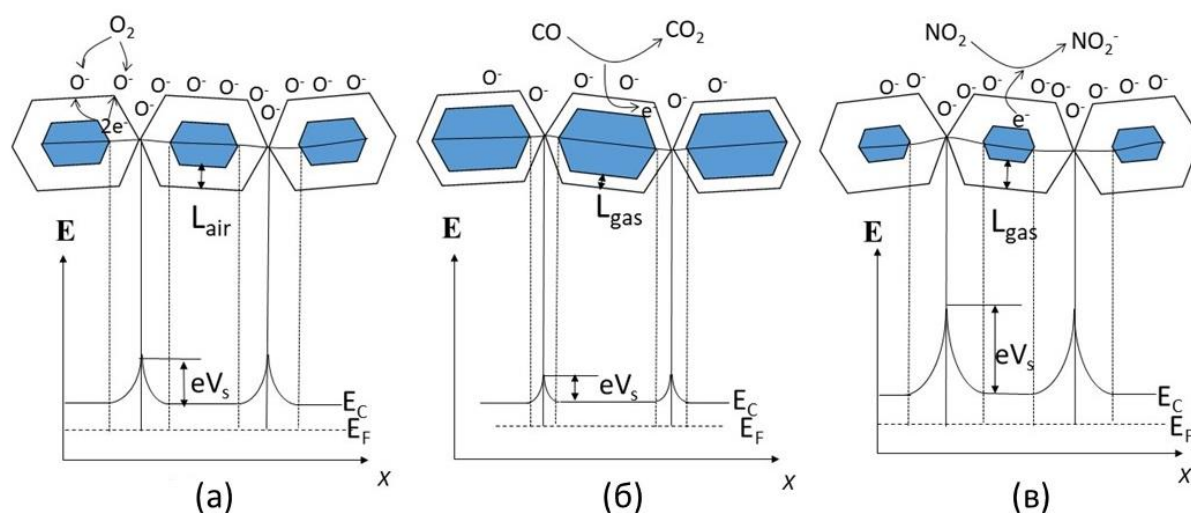


Рис. 16. Изменение толщины обедненного слоя и зонной структуры поликристаллического полупроводникового оксида, а) при адсорбции кислорода, б) при взаимодействии с газом-восстановителем CO, в) при взаимодействии с газом-окислителем NO₂ [65][67].

Чувствительность к изменению высоты энергетического барьера при взаимодействии оксидов металлов с газами зависит от размера частиц полупроводника. Схема, показанная

на рис. 16, может быть использована только для полупроводниковых оксидов металлов n-типа, для которых удвоенная толщина обедненного слоя меньше размера частиц полупроводника.

Различия в размерах между удвоенной толщиной обедненного слоя (L) и размером частиц (d) позволяет выделить три различных случая (рис. 17) [68]. Когда размеры частиц достаточно велики ($d \gg 2L$), проводимость материала существенно зависит от подвижности носителей заряда внутри частиц. В этих условиях небольшие изменения потенциального барьера, вызванные поверхностными эффектами, обусловленными взаимодействием с молекулами газа, не влияют на общую проводимость материала, что приводит к снижению чувствительности. Когда размеры частиц близки к удвоенной толщине обедненного слоя ($d > 2L$), небольшие изменения L в результате реакций на поверхности частиц приводят к значительным изменениям проводимости.

При $d < 2L$ область слоя пространственного заряда распространяется на весь объем частицы, и кристаллиты почти полностью обеднены подвижными носителями заряда. Энергетические зоны становятся практически плоскими по всей системе контактирующих кристаллических частиц, что приводит к исчезновению барьеров для межкристаллического переноса заряда, и общая проводимость чувствительного слоя контролируется поверхностной проводимостью. Небольшие изменения концентрации электронов в результате поверхностных реакций, вызовут большие изменения проводимости всей структуры, обеспечивая высокую чувствительность к изменению состава газовой фазы [69].

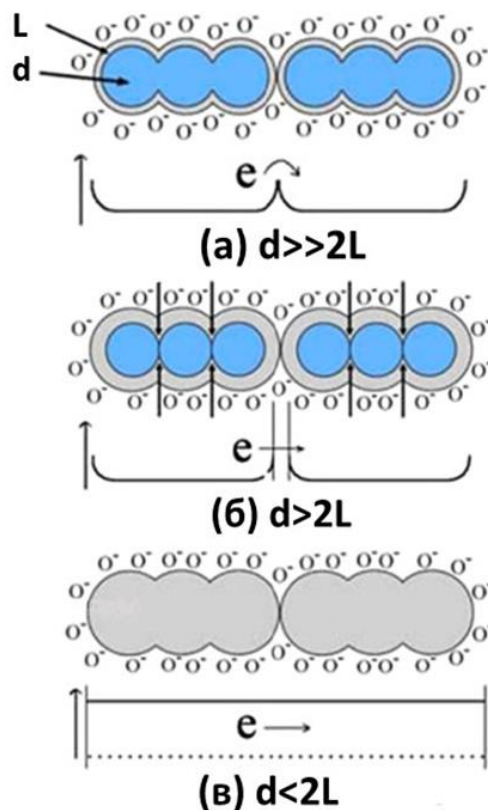


Рис. 17. Схематическая модель влияния размера кристаллитов, по сравнению с толщиной обедненного слоя, на электропроводность полупроводникового оксида [68].

1.3.2. Механизмы проводимости в газочувствительных материалах.

Как показал Weisz [70], доля молекулярных или атомарных ионов хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводникового оксида может составлять не более 1% от общего числа поверхностных состояний. Таким образом, изменение $<1\%$ покрытия поверхности не может вызвать существенное изменение общего сопротивления чувствительного слоя. Поэтому поверхностный барьер, формирующийся при межкристаллитном контакте, должен играть важную роль в достижении высокой чувствительности сенсора.

Межкристаллитный контакт обычно имеет более высокое сопротивление, чем объем кристаллитов. Суммарная проводимость пористой среды осуществляется путем транспорта носителей через структурные неоднородности, включающие объем зерна с низким сопротивлением, последовательно соединенные с межзеренными контактами с высоким сопротивлением. Для осуществления проводимости, чтобы перейти от одного зерна к другому, электроны должны преодолеть межзеренный контактный барьер. В этом случае

сопротивление сенсора можно записать как:

$$G = G_0 \exp(-eV_s/kT) \quad (7)$$

В общем случае межкристаллитные контакты можно подразделить на три случая, которые дают различные зависимости проводимости от парциальных давлений кислорода и детектируемых газов [71]:

- а. механизм объемной проводимости (открытые перешейки)
- б. механизм поверхностных ловушек (закрытые перешейки)
- в. механизм барьерной проводимости (барьер Шоттки)

Эти случаи можно различить, сравнив ширину h перешейков, формирующихся в области межкристаллитного контакта, с длиной Дебая для данного полупроводника.

Если $h > 2L_D$, то электропроводность зависит от толщины обедненного слоя и энергии активации проводимости $(E_C - E_F)e$:

$$G \propto L \exp[-(E_C - E_F)_b/kT] \quad (8)$$

В этом случае чувствительность к изменению состава газовой фазы может быть достигнута только за счет изменения эффективной толщины обедненного слоя в перешейке. Такой механизм объемной проводимости реализуется в случае сильно спеченных кристаллитов и пленок с толщиной выше $2L_D$, как показано на рис. 18а.

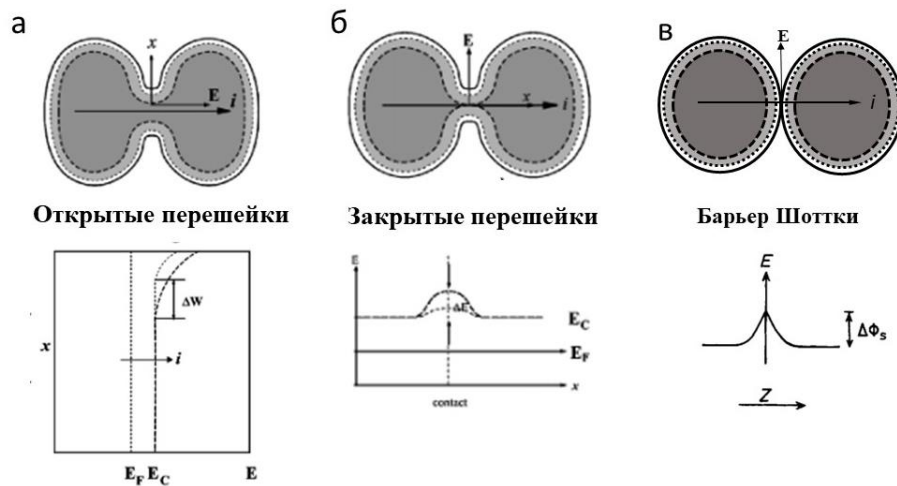


Рис. 18. Модель проводимости в поликристаллическом полупроводнике в зависимости от ширины перешейков между кристаллитами: а) – механизм объемной проводимости, б) – механизм поверхностных ловушек, в) – механизм барьерной проводимости [71][72].

В случае $h < 2L_D$, два приповерхностных обедненных слоя перекрываются, оставляя канал протекания с более высоким сопротивлением, как показано на рис. 18б. Эта ситуация

реализуется в слабо спеченной керамике, в тонких пленках с толщиной менее $2L_D$ и в нанокристаллитах. Проводимость определяется активацией электронов из поверхностных состояний к краю зоны проводимости на поверхности:

$$G \propto \exp[-(E_c - E_s)_s/kT] \quad (9)$$

где $(E_c - E_s)_s$ соответствует разности между краем зоны проводимости на поверхности и уровнем энергии поверхностного состояния, представляя собой энергию активации проводимости. Чувствительность таких материалов обусловлена модуляцией энергии зоны проводимости на поверхности, возникающей в результате прямого изменения плотности поверхностных состояний при протекании поверхностных реакций [73].

Когда керамические частицы диаметром более $2L_D$ контактируют друг с другом без образования перешейков, как показано на рис. 18в, можно ожидать возникновения барьерной проводимости, ограниченной высотой поверхностного барьера Шоттки [74]:

$$G \propto \exp[-eV_s/kT] \quad (10)$$

где eV_s - высота поверхностного барьера, соответствующая энергии активации проводимости.

Однако очевидно, что реальные материалы будут включать в себя более одного типа межкристаллитных контактов, что приведет к сочетанию разных механизмов проводимости.

1.3.3. Основные параметры полупроводниковых газовых сенсоров

Тип реакции, которая происходит между поверхностью оксида металла и тестовыми газами, имеет решающее значение для формирования сенсорного отклика материалов на основе полупроводниковых оксидов металлов. Помимо этого, на величину отклика оказывают влияние многие факторы, в том числе, состав, микроструктура и состояние поверхности чувствительного слоя, а также температура и влажность [75]. Температура является одним из основных параметров, влияющих на чувствительность материала. Помимо влияния на тип и концентрацию адсорбированных частиц кислорода, температура изменяет кинетику процессов адсорбции/десорбции кислорода и детектируемых газов. Это означает, что в общем случае, температура максимального отклика сенсора зависит от энергии активации для адсорбции детектируемых молекул [76]. Как будет показано ниже, эта стратегия может быть использована для настройки преимущественной

чувствительности сенсоров к заданному целевому газу.

Качество газового сенсора, очевидно, зависит от величины его отклика на изменение состава газовой фазы, скорости, с которой достигается устойчивый равновесный отклик, минимальное изменение концентрации целевого газа, которое может быть обнаружено, и перекрестной чувствительности к другим газам. Параметрами, характеризующими качество газового сенсора, являются величина сигнала, чувствительность, нижний предел обнаружения, время отклика/релаксации сигнала и селективность. В случае полупроводниковых газовых сенсоров в качестве измеряемых параметров обычно выбирают сопротивление R или проводимость G чувствительного слоя. Для большинства применений фоновым газом является синтетический воздух с определенной влажностью (которая обычно выражается в относительных единицах, relative humidity, RH).

Сенсорный сигнал показывает связь между сопротивлением сенсора R_{gas} (или проводимости G_{gas}) в присутствии детектируемого газа и значением R_{air} (или G_{air}) в фоновом газе (рис. 19). Для газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов используют два способа расчета сенсорного сигнала S :

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad \text{когда } R_{gas} > R_{air} \quad (11)$$

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad \text{когда } R_{gas} < R_{air} \quad (12)$$

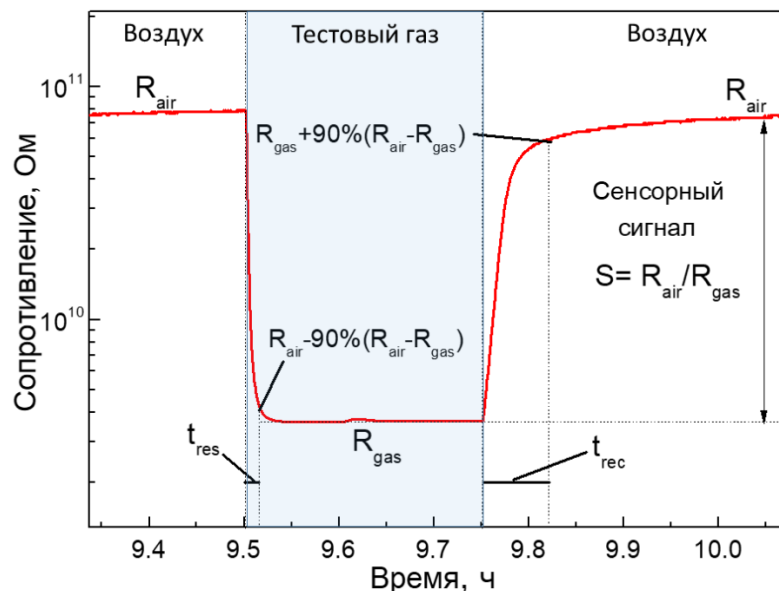


Рис. 19. Динамическое изменение сопротивления сенсора на основе полупроводника n-типа при детектировании газа-восстановителя.

Чувствительность описывает изменение отклика сенсора (R_{gas} или G_{gas}), вызванное

определенным изменением концентрации газа. Чем выше чувствительность, тем значительнее изменение отклика сенсора (R_{gas} или G_{gas}), инициируемое небольшим изменением концентрации газа.

Предел обнаружения – это самая низкая концентрация целевого газа, которая может быть обнаружена данным сенсором. Эта величина связывает отклик сенсора (R_{gas} или G_{gas}) со статистическими флуктуациями значений в фоновом газе (R_{air} или G_{air}). Минимальный отклик сенсора, который может быть надежно зарегистрирован, обычно выбирается как утроенное значение стандартного отклонения величины R_{air} или G_{air} , которое считается шумом измерения.

Селективность – параметр для оценки способности сенсора избирательно реагировать на целевой газ, когда он присутствует в анализируемой среде вместе с другими газами (интерферентами).

Время отклика и время релаксации сигнала являются динамическими характеристиками сенсора. Идеальный датчик должен немедленно реагировать на входной сигнал (изменение концентрации целевого газа) и восстанавливать свое исходное состояние после снятия входного сигнала (удалении целевого газа из анализируемой среды). Однако на практике всегда требуется некоторое время для перехода к конечному значению R_{gas} или G_{gas} (время отклика) или к базовому значению R_{air} или G_{air} (время релаксации сигнала). Время отклика t_{res} определяется как время, необходимое для изменения 90% отклика датчика после введения детектируемого газа в атмосферу. Время релаксации сигнала (t_{rec}) – это время, необходимое для 90% изменения R или G после удаления детектируемого газа из атмосферы (рис. 19).

Стабильность – параметр, который количественно описывает изменение отклика сенсора во времени. Для идеального датчика стабильность будет равна 100% в то время как для реальных сенсоров значения стабильности будут находиться в диапазоне от 0 до 100%.

1.4. WO₃ как материал для газовых сенсоров

Наряду с оксидом олова (SnO₂), триоксид вольфрама (WO₃) является одним из наиболее часто применяемых материалов для изготовления полупроводниковых газовых сенсоров; именно эти два материала используются в коммерческих приборах, причем первый, в

большей степени, для обнаружения газов-восстановителей, а второй - для детектирования газов-окислителей (акцепторов электронов) [77]. Первая работа, посвященная использованию WO_3 для газовых сенсоров, была опубликована Shaver в 1967 году [78]. В работе были получены тонкие пленки $\gamma-WO_3$, модифицированные Pt, с повышенной чувствительностью по отношению к водороду и другим водородсодержащим газам N_2H_4 , NH_3 и H_2S . Дальнейшие исследования и разработки газовых датчиков на основе WO_3 были выполнены Barrett, Miura и Akiyama [79]. Barrett и соавторы [80] разработали газовые сенсоры на основе WO_3 , синтезированного путем разложения паравольфрамата аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$. Было показано, что газовый сенсор на основе WO_3 чувствителен к H_2S при концентрациях до 50 ppm. В то же время Miura и соавторы [81] предложили использовать Pt-модифицированный WO_3 в качестве электрода для протонпроводящих амперометрических сенсоров. В 1991 году Akiyama и его коллеги [82] обнаружили, что полупроводниковый сенсор на основе WO_3 обладает высокой чувствительностью по отношению к NO и NO_2 .

WO_3 обычно используется в датчиках для детектирования NO_2 из-за высокой концентрации электронов, способствующей хемосорбции молекул газов – электронных акцепторов. С другой стороны, из-за высокой кислотности поверхности оксид вольфрама широко используется для обнаружения аммиака. Перспективным применением сенсоров на основе WO_3 является мониторинг оксидов азота и летучих органических соединений для проведения анализа выдыхаемого воздуха для медицинской диагностики [83]. Для изменения функциональных свойств сенсоров на основе WO_3 используют химическое модифицирование. Для этого в WO_3 вводят другие элементы или соединения, формируя композиционные материалы или легированные/активированные материалы. В качестве легирующих добавок используют Cu [84], благородные металлы [85], Ta [86], In [87] и Cr [88] и др. Оксиды металлов, такие как TiO_2 [89], MoO_3 [90], SnO_2 [91] и др., добавляют к WO_3 для образования композитных материалов.

1.4.1. Сенсорные свойства WO_3

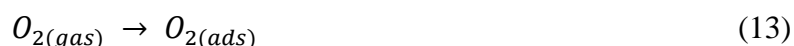
1.4.1.1. Взаимодействие WO_3 с O_2

Молекулярный кислород O_2 , присутствующий в атмосферном воздухе, при

взаимодействии с поверхностью полупроводникового оксида выступает в качестве акцептора электрона и переходит в различные хемосорбированные ионные формы (O_2^- , O^- или O^{2-}) [92]. Это оказывает влияние на взаимодействие поверхности полупроводника с другими газами, появляющимися в газовой фазе.

Отклонение состава триоксида вольфрама от стехиометрического, которое может быть выражено как $WO_{3-\delta}$, связано с восстановлением части катионов W^{6+} до W^{5+} . Возникновение таких донорных состояний, обеспечивающих наличие слабосвязанных электронов, облегчает хемосорбцию атмосферного кислорода [93].

Кислород, адсорбированный на поверхности материала, влияет на проводимость сенсора на основе WO_3 . Тип и концентрация образующихся форм хемосорбированного кислорода зависит от размера частиц, удельной площади поверхности материала и рабочей температуры сенсора. С повышением температуры кислород, адсорбированный на поверхности WO_3 , претерпевает следующие превращения [93]:



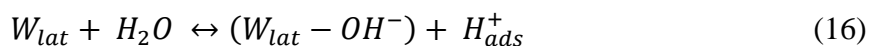
Считается, что образование хемосорбированного кислорода (O_2^- , O^- или O^{2-}) на поверхности WO_3 является начальной стадией его взаимодействия с газовой фазой [94]. Кислород локализует электроны из зоны проводимости полупроводника, что приводит к снижению проводимости последнего. При низкой температуре молекулярные ионы O_2^- (100-150 °C) являются преобладающей формой хемосорбированного кислорода, при более высоких температурах преобладающими формами являются O^- (150-400 °C) и O^{2-} (выше 400 °C), в то время как доля O_2^- быстро уменьшается [95].



Уравнение (15) описывает процесс адсорбции кислорода на поверхности оксидов металлов в условиях дефицита кислорода. При этом происходит заполнение вакансий кислорода в структуре оксида, которое сопровождается захватом одного или двух электронов. Таким образом, хемосорбция молекул кислорода снижает концентрацию свободных электронов, что приводит к снижению проводимости полупроводника n-типа, а также к уменьшению числа активных центров, доступных для последующей адсорбции молекул из газовой фазы.

1.4.1.2. Взаимодействие WO_3 с H_2O

Помимо адсорбированного кислорода, на поверхности WO_3 присутствуют гидроксильные группы OH , которые образуются в результате адсорбции паров воды. Процесс хемосорбции воды на поверхности WO_3 является сложным. В обобщенном виде процесс может быть описан следующей реакцией:



катион вольфрама W_{lat} представляет собой кислотный центр Льюиса, который может образовывать ковалентную связь с OH ; H_{ads}^+ представляет собой адсорбированный ион водорода, который является кислотным центром Бренстеда [96]. OH , O_{2ads}^- и O_{ads} являются основными центрами на поверхности материалов при низкой температуре [97][98].

1.4.2. Взаимодействие WO_3 с газами различной химической природы

1.4.2.1. Взаимодействие WO_3 с оксидами азота (NO_x)

Оксиды азота (NO_x) являются одними из основных загрязняющих веществ в воздухе, молекулы оксидов азота оказывают негативное влияние на дыхательную систему человека, а также способствуют образованию кислотных дождей и фотохимического смога. Молекула NO_2 имеет угловую форму, длина связи N-O составляет 1.19 Å. Строение NO_2 описывают с помощью двух резонансных форм (рис. 20).

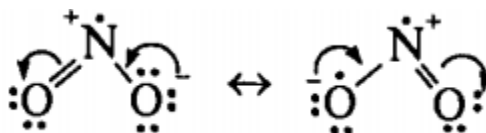


Рис. 20. Строение молекулы NO_2 .

Атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации, одну из гибридных sp^2 -орбиталей занимает неспаренный электрон. Молекула NO_2 обладает большим сродством к электрону (2.3 эВ [99]) и может быть локализована на поверхностных активных центрах через атом кислорода O, атом азота N или через два атома (O и N) [100]. Как и в случае O_2 , предпочтительными центрами адсорбции NO_2 на поверхности оксидов являются вакансии кислорода [101]. Однако, NO_2 является более сильным акцептором электронов. Стандартный окислительно – восстановительный потенциал пары NO_2/NO_2^- составляет 0.87

В, что существенно превышает стандартный электронный потенциал пары O_2/O_2^- (-0.16 В относительно стандартного водородного электрода [102]). Энергия сродства к электрону в случае NO_2 (2.3 эВ) выше, чем у молекулы O_2 (0.45 эВ) [103]. Таким образом, хемосорбция NO_2 на поверхности полупроводниковых оксидов n-типа и локализация электронов адсорбатом является энергетически более предпочтительной, чем хемосорбция O_2 . Диоксид азота в воздухе всегда обнаруживается как газ-окислитель, присутствие которого сопровождается увеличением сопротивления полупроводниковых оксидов n-типа [94].

Предполагается, что взаимодействие поверхности WO_3 с NO_2 включает два процесса: основной процесс – адсорбция NO_2 через один из атомов кислорода на поверхности, который приводит к отрицательно заряженному состоянию на поверхности; а более слабый процесс – заполнение вакансии кислорода одним атомом кислорода NO_2 , в результате чего образуется молекула NO и один решеточный анион кислорода [104][105].

При адсорбции на поверхности полупроводниковых оксидов диоксид азота выступает в роли акцептора электронов с образованием NO_2^- . Это приводит к увеличению толщины обедненного слоя и к увеличению потенциального барьера между зернами в соответствии с следующим уравнением (рис. 21) [104]:

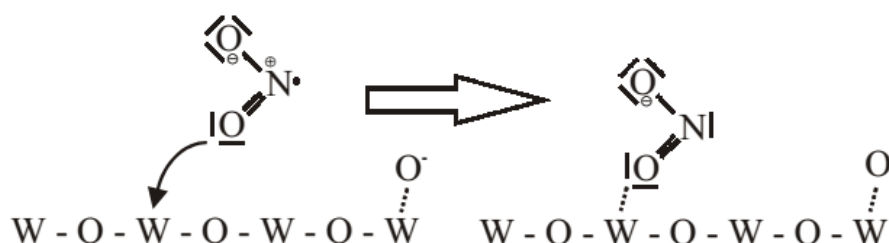
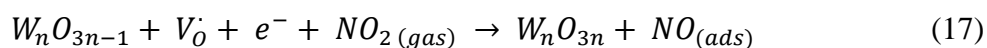
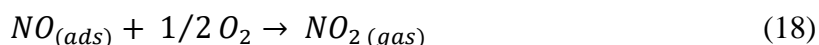


Рис. 21. Адсорбция NO_2 на поверхности WO_3 [104].

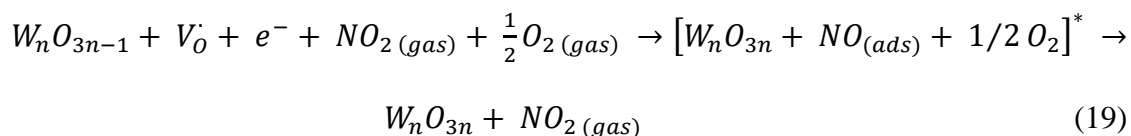
При адсорбции на активном центре, в качестве которого выступает вакансия кислорода на поверхности (001) WO_3 , NO_2 диссоциирует на атом кислорода, который заполняет вакансию кислорода, и молекулу NO , которая впоследствии адсорбируется на атоме вольфрама с координационным числом 4 ($W4c$) (рис. 22).



Частично NO окисляется в NO_2 кислородом воздуха:



а общая реакция может быть записана как [107]:



Таким образом, поверхность WO_3 частично окисляется за счет уменьшения концентрации кислородных вакансий.

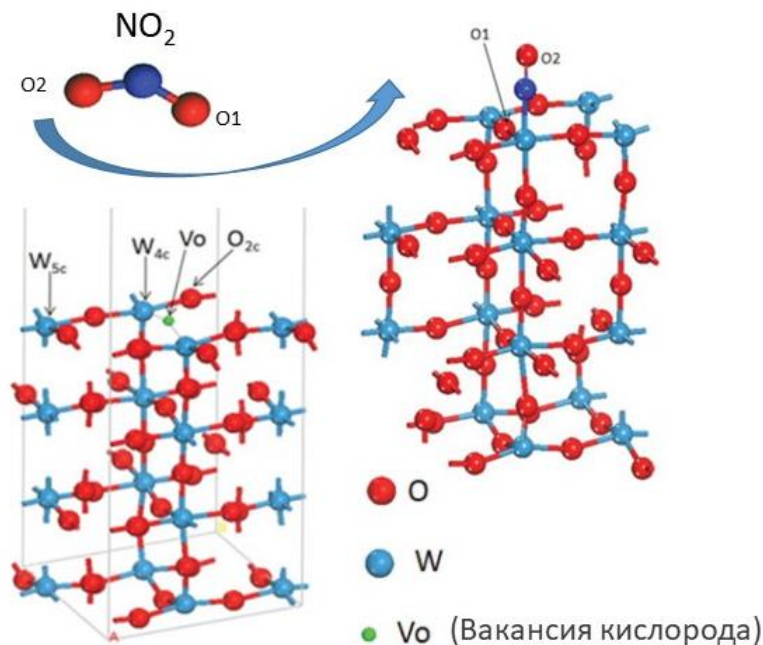
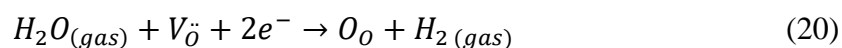


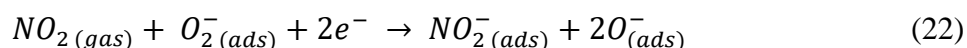
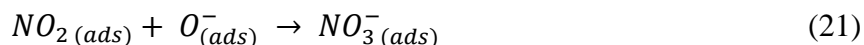
Рис. 22. Включение кислорода из NO_2 в кислородную вакансию WO_3 [106].

Во влажной среде также возможно окисление поверхности WO_3 парами воды, адсорбция которых происходит на вакансиях кислорода, в соответствии со следующим уравнением [105]:



Таким образом, NO_2 и H_2O конкурируют за одни и те же адсорбционные места (вакансии кислорода). Это может привести к снижению сенсорного сигнала при детектировании NO_2 во влажном воздухе.

Помимо описанных выше процессов могут происходить следующие реакции [108]:

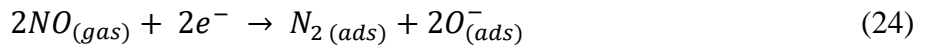


Молекула NO линейная, длина связи N-O составляет 1.15 Å, энергия связи 627 кДж/моль. Неспаренный электрон на 2π молекулярной орбитали обуславливает парамагнетизм молекулы. Электронная плотность на атоме кислорода выше, поэтому

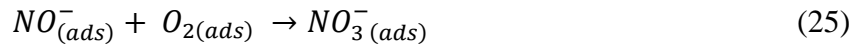
молекула полярная, дипольный момент $\mu = 0.15$ Д.

В большинстве работ показано, что при взаимодействии с поверхностью полупроводниковых оксидов n-типа NO ведет себя как газ-окислитель. Это объясняется накоплением отрицательного заряда на поверхности материала вследствие хемосорбции NO в виде молекулярных ионов (NO^-) и/или продуктов его диссоциации на O^- и N_2 [94].

Молекулы NO реагируют с активными центрами на поверхности полупроводниковых оксидов, замещая некоторые из адсорбированных ионов кислорода. При локализации электронов из зоны проводимости на хемосорбированных частицах NO увеличивается толщина обедненного слоя, что вызывает увеличение сопротивления сенсора. Основные процессы могут быть описаны следующими реакциями [109]:



В присутствии кислорода вероятной реакцией также является образование нитратных ионов [110]:



Кроме этого, NO может реагировать с ионом W^{6+} с образованием связи W^{5+} -NO [111]:



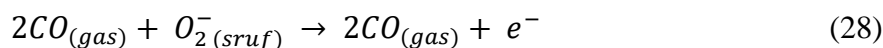
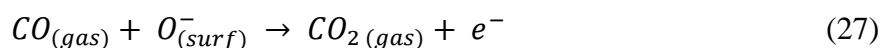
Однако стандартный электронный потенциал пары NO/NO^- (-0.76 В) ниже, чем пары O_2/O_2^- (-0.16 В) [101]. NO имеет более низкое сродство к электрону (0.03 эВ), чем O_2 (0.45 эВ) [103]. Таким образом, NO является более слабым акцептором электронов, чем O_2 , и маловероятно, что NO может вытеснить кислород в конкурентной адсорбции на поверхности полупроводниковых оксидов n-типа.

Другое объяснение увеличения сопротивления полупроводниковых оксидов n-типа в присутствии NO заключается в том, что NO легко окисляется до NO_2 в присутствии кислорода, и уже NO_2 обнаруживается в качестве детектируемого газа. Для определения, какой именно процесс отвечает за формирование сенсорного сигнала WO_3 при детектировании NO, следует учитывать следующие параметры: (i) концентрацию кислородных вакансий на поверхности (т. е. стехиометрию чувствительного слоя WO_3); (ii) парциальное давление O_2 в атмосфере [94].

1.4.2.2. Взаимодействие WO₃ с CO

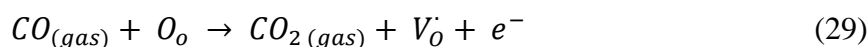
Молекула CO имеет линейное строение с длиной связи 1.12 Å. Молекула CO имеет тройную связь, донорные свойства молекул CO обусловлены наличием неподеленных пар электронов. Молекула CO не содержит неспаренных электронов, т. е. является диамагнитной. Дипольный момент молекулы составляет $\mu = 0.11$ Д, на атоме углерода появляется небольшой отрицательный заряд.

Известно, что обнаружение CO сенсорами на основе SnO₂ происходит в результате процессов поверхностного окисления хемосорбированными ионами кислорода:



Однако эти реакции могут протекать только при повышенных температурах [112].

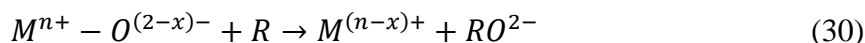
Исследование Hübner [18] указывает на то, что в отличие от SnO₂, для WO₃ более вероятной причиной появления сенсорного отклика является восстановление решеточных ионов кислорода. Восстановление WO₃ может быть описано следующей реакцией:



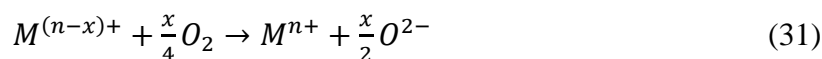
Следовательно, увеличение концентрации и ионизация донорных дефектов - кислородных вакансий определяет снижение сопротивления WO₃ в присутствии CO.

Взаимодействие CO с WO₃ можно описать в рамках механизма Марса-Ван Кревелена, который включает реакцию газа-восстановителя с лабильной формой решеточного аниона кислорода O²⁻ и процесс последующего окисления восстановленного оксида в ходе диссоциативной адсорбции кислорода:

1. Окисление молекулы газа-восстановителя и восстановление оксида металла:



2. Повторное окисление восстановленного оксида металла:



Возможность реализации механизма Марса – Ван Кревелена определяется кислотностью поверхности оксида металла и энергией связи металл-кислород. Повышение температуры способствует протеканию реакции (30).

Однако, из-за невысокой селективности, слабого сенсорного отклика и высокой

рабочей температуры сенсоры на основе WO_3 ограниченно используются для обнаружения CO . Для улучшения сенсорных свойств WO_3 обычно проводят модификацию его поверхности каталитически активными примесями, например, кластерами благородных металлов. В этом случае полупроводниковый оксид выступает в качестве преобразователя для электрического отклика, а добавки благородных металлов являются активными центрами для хемосорбции кислорода, гидроксильных групп и целевого газа.

Согласно литературным данным [111], модифицирование поверхности диоксида олова кластерами PdO_x способствует увеличению сенсорного отклика по отношению к CO при комнатной температуре. Существует несколько объяснений сенсibiliзирующего эффекта при введении добавок PdO_x (рис. 23).

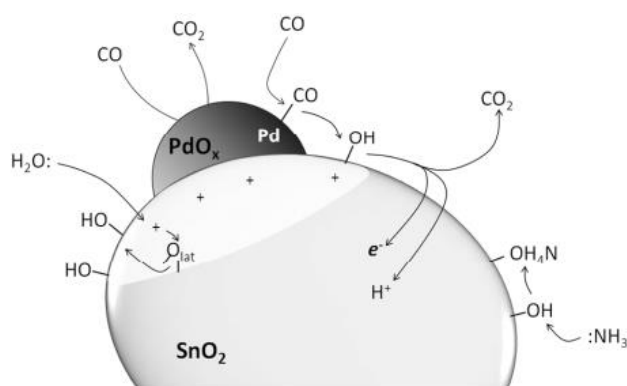
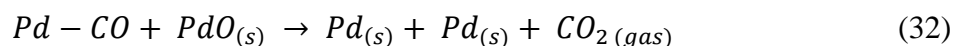


Рис. 23. Качественная модель взаимодействия SnO_2/Pd с CO [113].

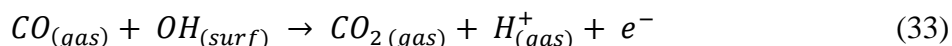
Кластеры PdO_x/Pd повышают чувствительность полупроводниковых оксидов металлов по отношению к CO и уменьшают оптимальную рабочую температуру (вплоть до комнатной в случае SnO_2), что связано с образованием новых активных центров. Эти центры специфическим образом хемосорбируют молекулы CO при низких температурах. Эти активные центры включают частично окисленные атомы Pd в составе кластеров PdO/Pd :



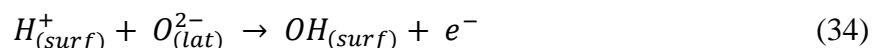
Действие PdO/Pd может быть вызвано окислением CO при комнатной температуре, в результате чего PdO частично восстанавливается и возрастает доля нульвалентного Pd [114]. PdO является полупроводником p-типа, работа выхода электрона для которого составляет $W_F \sim 6$ эВ, а SnO_2 - полупроводником n-типа с работой выхода электрона $W_F = 4.7$ эВ. Для металлического Pd работа выхода электрона (4.8 эВ) близка к соответствующему значению для SnO_2 [114]. На воздухе, в кластерах PdO_x большая часть атомов палладия находится в окисленном состоянии Pd^{2+} . Соотношение величин работы выхода электрона для PdO и

SnO₂ обеспечивает формирование энергетического барьера на границе PdO_x/SnO₂, что приводит к увеличению сопротивления диоксида олова. В присутствии CO происходит восстановление PdO до Pd, в результате которого потенциальный барьер на границе PdO_x/SnO₂ уменьшается, что приводит к увеличению проводимости чувствительного материала [115].

Недавно было показано [112], что гидроксильные группы на поверхности нанокристаллического SnO₂/Pd играют важную роль во взаимодействии с CO:



Высвобожденные ионы H⁺ при взаимодействии с кислородом кристаллической структуры SnO₂ могут регенерировать гидроксильную группу:



Введение кластеров PdO/Pd приводит к увеличению концентрации гидроксильных групп на поверхности SnO₂ [114]. Процесс окисления CO с участием поверхностных групп становится доминирующим при низких температурах, обеспечивая высокую чувствительность SnO₂/Pd к CO при комнатной температуре [116].

1.4.2.3. Взаимодействие WO₃ с NH₃

Молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине, длины связей N-H равны 1.02 Å, валентный угол H-N-H – 107.3°, межатомные расстояния H-H – 1.62 Å. Молекулярные орбитали образуются из четырех sp³ - гибридованных внешних орбиталей N и трех орбиталей атомов H. Электронная плотность в молекуле NH₃ смещена в сторону атома азота вследствие большой электроотрицательности атома N (рис. 24).

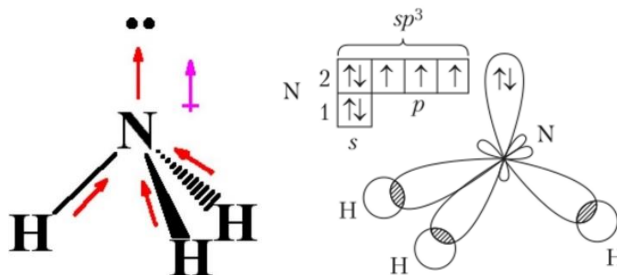


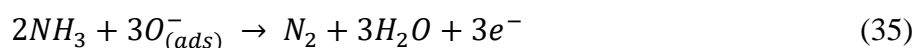
Рис. 24. Строение молекулы NH₃.

Неподелённая пара электронов атома азота обеспечивает донорные свойства молекулы

NH₃. Это позволяет использовать аммиак в качестве зондовой молекулы для изучения кислотности поверхности оксидов металлов.

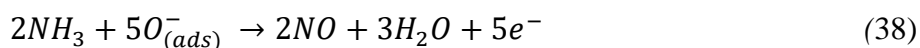
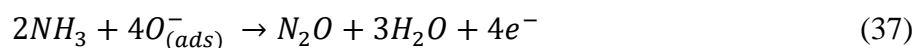
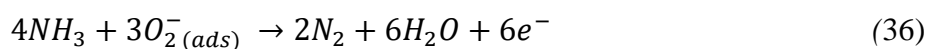
Адсорбция NH₃ на поверхности WO₃ исследована методом DFT для изучения механизма формирования сенсорного отклика [117]. Согласно полученным данным, наиболее энергетически выгодной является образование связи между атомом N в молекуле NH₃ и атомом кислорода с координационным числом 1 (O1c) на поверхности (002) WO₃. Адсорбция NH₃ приводит к изменению энергии Ферми от -2.27 эВ до -1.19 эВ. При этом происходит перенос электронной плотности с молекулы NH₃ на WO₃. Установлено, что процессом взаимодействия управляют два механизма - индуцированная адсорбцией реконструкция поверхности и перенос заряда, приводящий к изменению электронной структуры поверхности, что, в свою очередь, вызывает изменение сопротивления. Когда молекула NH₃ адсорбируется на поверхности WO₃, сопротивление газочувствительного слоя изменяется вследствие совместного действия этих двух процессов [117].

WO₃ имеет высокую кислотность поверхности, поэтому триоксид вольфрама является перспективным материалом для детектирования аммиака. При взаимодействии WO₃ с NH₃ концентрация носителей заряда увеличивается вследствие уменьшения концентрации хемосорбированного кислорода в соответствии со следующим уравнением:



Рост концентрации носителей заряда приводит к уменьшению сопротивления [118].

Кроме этого, при окислении NH₃ возможны другие реакции с хемосорбированным кислородом на поверхности материала:



Большинством авторов наиболее вероятными считаются реакции (35) и (36) [119].

Улучшение сенсорной чувствительности и селективности полупроводниковых оксидов металлов по отношению к аммиаку может быть достигнуто путем введения подходящего катализатора. Установлено, что активными катализаторами окисления аммиака являются благородные металлы, в том числе Pt, Pd, Ru, Ir, Ag [120].

Катализаторы на основе рутения имеют самую высокую активность в реакциях с участием NH_3 (рис. 25). Авторы [121] изучили разложение и окисление аммиака на поверхности RuO_2 (110) в зависимости от парциального давления кислорода, и предположили, что механизм этих процессов включает хемосорбцию NH_3 и последовательное удаление атомов водорода. В присутствии кислорода хемосорбированные частицы O_{xads}^{n-} связываются с водородом с образованием группы OH и H_2O , что способствует высвобождению N_2 при более низких температурах.

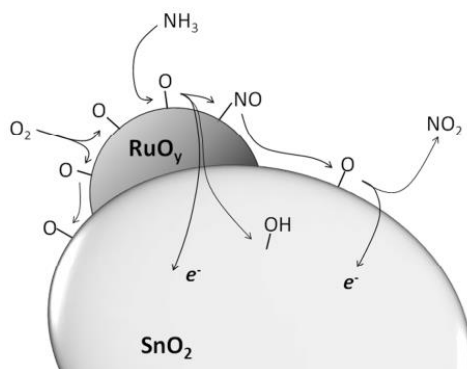


Рис. 25. Качественная модель взаимодействия SnO_2/Ru с NH_3 [113].

Согласно исследованию [122], поверхность (110) стехиометрического RuO_2 обладает высокой окислительной активностью во взаимодействии с NH_3 . Эта поверхность обладает многочисленными вакансиями кислорода и содержит координационно-ненасыщенные атомы $\text{Ru}_{\text{-cus}}$. Как показано на рис. 26, молекулы NH_3 ($\text{NH}_{3\text{-cus}}$) и атомы кислорода ($\text{O}_{\text{-cus}}$) могут легко адсорбироваться на центрах $\text{Ru}_{\text{-cus}}$. Взаимодействие между адсорбированными молекулами $\text{NH}_{3\text{-cus}}$ и атомами $\text{O}_{\text{-cus}}$ в конечном итоге приводит к образованию $\text{N}_{\text{-cus}}$ и H_2O в соответствии со следующей реакцией:

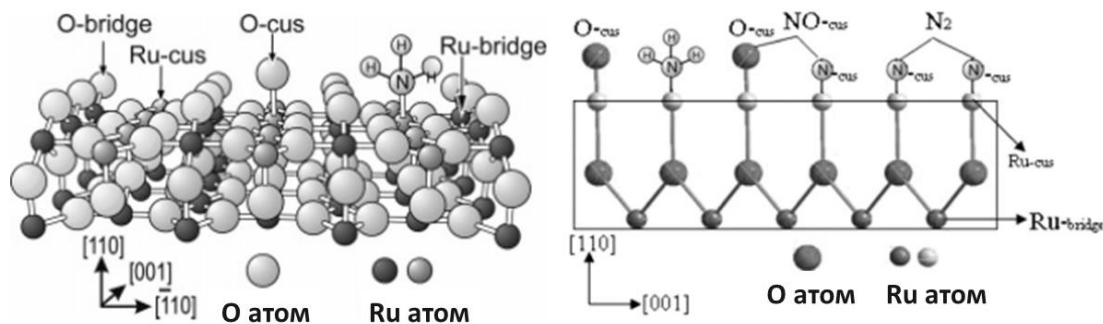
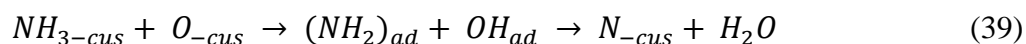


Рис. 26. Модель хемосорбции NH_3 на поверхности RuO_2 (110) [121].

Образовавшиеся частицы $\text{N}_{\text{-cus}}$ могут либо рекомбинировать друг с другом в N_2 или с соседними $\text{O}_{\text{-cus}}$ в $\text{NO}_{\text{-cus}}$, как показано на рис. 27.

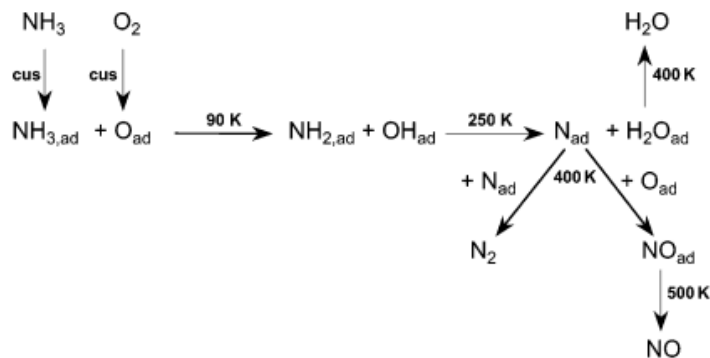


Рис. 27. Механизм окисления хемосорбированного NH_3 на поверхности RuO_2 [122].

Содержание кислорода в газовой фазе определяет глубину и селективность окисления аммиака. При низком парциальном давлении кислорода в этом процессе в большей мере участвуют атомы O_{cus} , взаимодействие N_{ad} и O_{ad} оказывается подавленным, и доминирует образование N_2 . Увеличение парциального давления кислорода в газовой фазе приводит к увеличению концентрации O_{ad} , что уменьшает вероятность того, что частицы N_{ad} будут соседствовать с другими N_{ad} . В этих условиях вероятность образования NO увеличивается, тогда как возможность образования N_2 уменьшается [122].

1.5. Bi_2WO_6 как сенсорный материал

1.5.1. Сенсорные свойства Bi_2WO_6

Bi_2WO_6 , как один из сложных полупроводниковых оксидов с широкой запрещенной зоной, в последние несколько лет привлекает внимание, благодаря перспективности его применения в фотолюминесцентных материалах, оптических волокнах, катализаторах, магнитных устройствах и химических сенсорах. По сравнению с простыми бинарными оксидами, сложные оксиды представляют больше возможностей для настройки химических и физических свойств материалов путем изменения состава, а также большим количеством дефектов, которые необходимы для создания фотокаталитических материалов и газовых сенсоров [123].

Поскольку Bi_2WO_6 имеет слоистую структуру, на поверхности и краях кристаллитов присутствуют центры, обеспечивающие протекание реакций окисления и восстановления, что способствует созданию более благоприятных условий для миграции и разделения электронно-дырочных пар [124]. Вакансиям, создаваемым в структуре слоя, требуется преодолеть более короткое расстояние до поверхности, чтобы быть заполненными

молекулами, адсорбированными на поверхности из газовой фазы. Этот быстрый процесс заполнения вакансий позволяет электронам свободно мигрировать в слоях, пока они не достигнут поверхности кристалла [125]. Кроме этого, высокая термическая стабильность и коррозионная стойкость в кислых средах и способность поверхности Bi_2WO_6 к специфической адсорбции определяют повышенный интерес к Bi_2WO_6 как газочувствительному материалу [126][127].

Bi_2WO_6 был опробован в качестве чувствительного материала для обнаружения этанола, ацетона, формальдегида, оксида азота, H_2S и NH_3 т.д. Согласно данным, представленным в таблице 2, наибольшее число работ посвящено исследованиям чувствительности Bi_2WO_6 по отношению к этанолу и H_2S . Авторы [127] синтезировали Bi_2WO_6 с различной удельной поверхностью и содержанием кислородных вакансий с помощью поверхностно-активных веществ. Результаты исследования сенсорных свойств по отношению к этанолу и H_2S показывают, что удельная площадь поверхности является решающим фактором, влияющим на чувствительность по отношению к этанолу, а газовая чувствительность при детектировании H_2S коррелирует с концентрацией вакансий кислорода.

Таблица 2. Сенсорные свойства Bi_2WO_6 в сухом воздухе.

Состав и морфология	Газ	Концентрация, ppm	Температура измерения, °C	Сенсорный сигнал	Источник
Bi_2WO_6 микродиски	Этанол	50	280	7	[123]
Bi_2WO_6 наночастицы		500	250	2.3	[129]
Bi_2WO_6 микросферы		1000	275	5	[130]
Мезопористый Bi_2WO_6		100	300	34.6	[131]
Bi_2WO_6 микросферы		100	300	34.6	[131]
Многослойный Bi_2WO_6		400	260	17	[127]
Bi_2WO_6 микродиски	Ацетон	50	280	2.5	[123]
Bi_2WO_6 наночастицы		2000	350	3.7	[40]
Bi_2WO_6 наночастицы		2000	350	3.72	[40]
Bi_2WO_6 микродиски	NH_3	50	280	2	[123]
Bi_2WO_6 наночастицы		500	25	45	[129]
Bi_2WO_6 микродиски	Формальдегид	50	280	1.5	[123]
Bi_2WO_6 микросферы	NO_2	20	300	2.42	[128]
Многослойный Bi_2WO_6	H_2S	10	260	80	[127]

Zheng и соавторы [132] получили гидротермальным синтезом Bi_2WO_6 с необычной иерархической структурой. Сенсорные свойства были исследованы с применением спектроскопии импеданса и измерений емкости. Было обнаружено, что синтезированный

Bi_2WO_6 проявляет высокую чувствительность к влажности. При увеличении относительной влажности с 11% до 95% импеданс Bi_2WO_6 изменялся на 4-5 порядков. Сенсоры на основе Bi_2WO_6 показали малые времена отклика и релаксации сигнала, а также хорошую воспроизводимость сенсорных характеристик.

1.5.2. Взаимодействие Bi_2WO_6 с газами различной химической природы

Для датчиков на основе Bi_2WO_6 изменение сопротивления в основном может быть объяснено с привлечением модели ионсорбции кислорода [123][131]. В атмосфере воздуха, молекулярный кислород может адсорбироваться на поверхности Bi_2WO_6 и образовывать O_2^- , O^{2-} и O^- , захватывая электроны из зоны проводимости. Это приводит к образованию слоя пространственного заряда, который увеличивает потенциальный барьер на границах кристаллических зерен, что приводит к высокому сопротивлению материала [131].

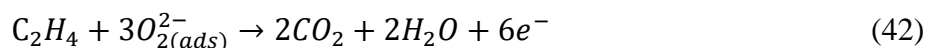
Кислородные вакансии в приповерхностных слоях Bi_2WO_6 могут служить как ловушками носителей заряда, так и адсорбционными центрами [127]. С одной стороны, более высокая концентрация кислородных вакансий в материале может увеличить его адсорбционную емкость по отношению к O_2 или целевому газу. С другой стороны, наличие поверхностных кислородных вакансий снижает энергию активации хемосорбции кислорода с образованием отрицательно заряженных ионов O^- [133].

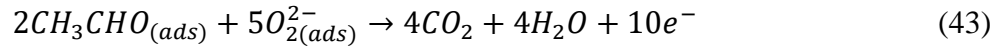
Окисление этанола на поверхности полупроводниковых оксидов протекает с образованием промежуточных продуктов: по механизму дегидратации, при котором выделяется C_2H_4 (реакция (40)), или дегидрирования с образованием CH_3CHO (реакция (41)) [134]:



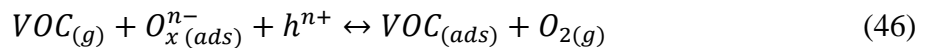
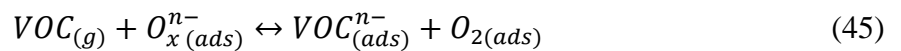
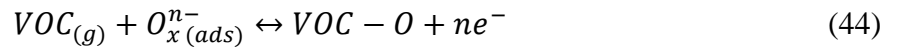
Путь образования промежуточного продукта определяется кислотно-основными свойствами поверхности оксида. Процесс дегидрирования более вероятно происходит на поверхности оксида с основными свойствами, в то время как дегидратация предпочтительна на кислотной поверхности.

Промежуточные продукты ацетальдегид и этилен затем окисляются до CO_2 и H_2O .



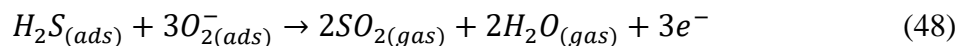


Другие летучие органические соединения (volatile organic compounds, VOCs), такие как ацетон, формальдегид и другие газы, сначала адсорбируются на поверхности полупроводниковых материалов, а затем окисляются хемосорбированным кислородом (O_2^- , O^- и O^{2-}). Процесс формирования сенсорного отклика может быть представлен следующими уравнениями [69]:

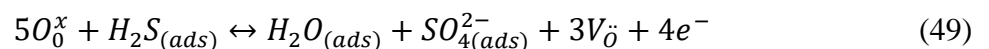


где (44) - общая реакция окисления VOCs, которая происходит на поверхности зерен полупроводникового оксида хемосорбированными ионами кислорода, (45) - конкурентная адсорбция между VOCs и O_2 ; (46) - вытеснение адсорбированного кислорода молекулой VOCs.

Когда датчик подвергается воздействию H_2S , хемосорбированные ионы кислорода (O_2^- , O^{2-} и O^-), которые действуют как акцепторы электронов, окисляют H_2S в SO_2 , в результате чего высвобождаются локализованные кислородом электроны. Это приводит к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости Bi_2WO_6 и уменьшению его сопротивления [69].



При низком парциальном давлении кислорода H_2S непосредственно взаимодействует с кислородом кристаллической структуры полупроводникового оксида с образованием SO_4^{2-} и вакансии кислорода на поверхности оксида металла, что, в свою очередь, увеличивает проводимость, как указано в уравнении [135]:



1.6. Постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что, несмотря на значительное число

публикаций по полупроводниковому материалу WO_3 , химические аспекты взаимодействия триоксида вольфрама с газами различной химической природы мало исследованы. В литературе отсутствует информация о взаимосвязи параметров микроструктуры, а также типа и концентрации активных центров на поверхности WO_3 с его реакционной способностью и сенсорными свойствами при детектировании оксидов азота. Исследования влияния каталитических кластеров модификаторов PdO_x и RuO_y на механизм формирования сенсорного отклика материалов на основе WO_3 не проводились. Несмотря на то, что в литературе имеются работы, посвященные использованию полупроводника Bi_2WO_6 в качестве газочувствительного материала, его сенсорные свойства по отношению к различным газам систематически не изучены. Кроме того, не установлена взаимосвязь между типом и концентрацией активных центров на поверхности Bi_2WO_6 и его сенсорными свойствами, не исследованы процессы, отвечающие за формирование сенсорного отклика при взаимодействии с газами различной химической природы. Отсутствуют сравнительные исследования свойств поверхности, процессов взаимодействия с газами и сенсорных характеристик материалов на основе WO_3 и Bi_2WO_6 . В связи с этим в настоящей работе были поставлены следующие задачи.

1. Синтез нанокристаллического WO_3 с контролируемым размером частиц. Модифицирование поверхности WO_3 добавками Pd и Ru; исследование влияния размера частиц и модификаторов на окислительные и кислотные центры на поверхности WO_3 ;

2. Исследование сенсорных свойств материалов по отношению к NO и NO_2 в воздухе в различных условиях (переменной температуры, влажности и концентрации газов) и сравнение механизма формирования сенсорного отклика по отношению к NO и NO_2 методом *in situ* ИК спектроскопии (DRIFT); изучение химического взаимодействия модифицированных материалов с газами CO и NH_3 и влияния PdO_x и RuO_y на сенсорные свойства.

3. Определение условий синтеза нанокристаллического Bi_2WO_6 и установление взаимосвязи между условиями получения материалов, параметрами микроструктуры, типом и концентрацией активных центров на поверхности, реакционной способностью и сенсорными свойствами при детектировании газов различной химической природы.

4. Сравнение реакционной способности и сенсорных свойств Bi_2WO_6 и WO_3 .

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез материалов

2.1.1. Синтез материалов на основе WO₃

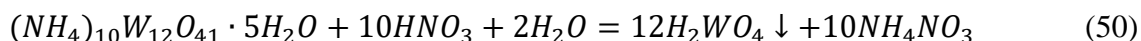
а) Синтез нанокристаллического WO₃

Нанокристаллический оксид вольфрама (VI) был получен осаждением вольфрамовой кислоты с последующей термической обработкой (рис. 28) [136]. Метод позволяет получить нанокристаллические материалы на основе WO₃ с контролируемыми параметрами микроструктуры.



Рис. 28. Схема синтеза нанокристаллических порошков WO₃.

Паравольфрамат аммония ((NH₄)₁₀W₂₁O₄₁·5H₂O, Sigma-Aldrich, > 99%) растворяли в 200 мл дистиллированной воды для получения 8 мМ раствора. Раствор азотной кислоты (3 М, 100 мл) добавляли по каплям к раствору (NH₄)₁₀W₂₁O₄₁·5H₂O при 80 °С. Смесь растворов (NH₄)₁₀W₂₁O₄₁·5H₂O и HNO₃ перемешивали при нагревании в течение 30 минут и выдерживали в течение 1 часа при комнатной температуре.



Полученный желтый осадок вольфрамовой кислоты отделяли центрифугированием, затем промывали 3 раза деионизированной водой, сушили при 80 °С в течение 12 часов. Высушенный остаток разделяли на четыре части, которые отжигали в течение 24 часов при разных температурах: 300, 450, 600, 800 °С. Температуры отжига выбраны по результатам исследования разложения вольфрамовой кислоты методом термического анализа (рис. 29). Установлено, что при 300 °С потеря массы практически полностью прекращается, а при 450 °С на кривой ДСК появляется экзотермический пик, который свидетельствует о кристаллизации WO₃. Синтезированные образцы WO₃ с различными размерами частиц использованы для исследований и дальнейшего модифицирования благородными металлами.

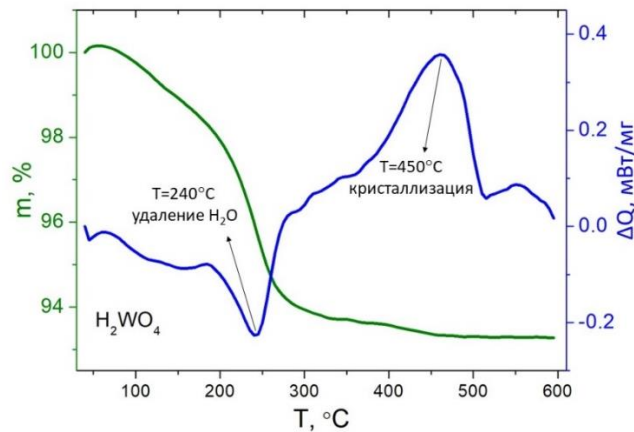


Рис. 29. Кривые потери массы и ДСК, полученные при нагревании $WO_3 \cdot nH_2O$ до 600 °С в атмосфере воздуха.

б) Модифицирование поверхности WO_3 добавками PdO_x и RuO_y

Модификация полученных образцов WO_3 добавками PdO_x и RuO_y проведена методом пропитки (рис. 30). Количество введенного палладия и рутения соответствует оптимальной концентрации модификатора – 1 вес. %. Ацетилацетонат палладия (II) $Pd(acac)_2$ (Sigma-Aldrich, > 99%) или ацетилацетона рутения (III) $Ru(acac)_3$ (Sigma-Aldrich, > 99%) растворяли в этиловом спирте с получением раствора, содержащего 0.3 вес. % соответствующего ацетилацетоната. Порошки WO_3 диспергировали в спиртовых растворах $Pd(acac)_2$ или $Ru(acac)_3$, полученную суспензию выпаривали при нагревании и перемешивании. Высушенные порошки $WO_3/Pd(acac)_2$ и $WO_3/Ru(acac)_3$ были отожжены в течение 24 часов при 225 °С и 265 °С, соответственно, для разложения $Pd(acac)_2$ или $Ru(acac)_3$. Минимальные температуры отжига, достаточные для разложения прекурсоров модификаторов, были определены ранее [137]. Использование минимально необходимых температур для разложения $Pd(acac)_2$ или $Ru(acac)_3$ мотивировано стремлением получить кластеры Pd и Ru с наименьшими размерами, и избежать диффузии модификаторов в объем кристаллитов WO_3 .

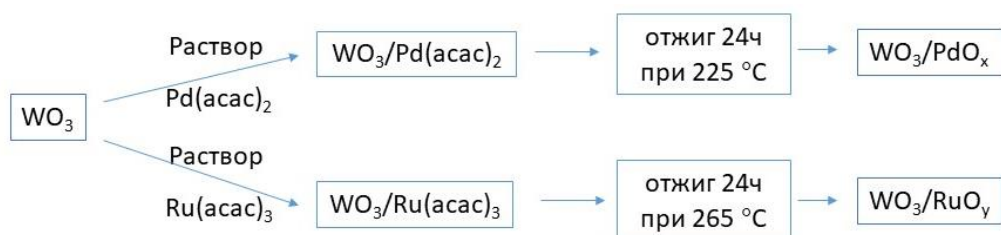
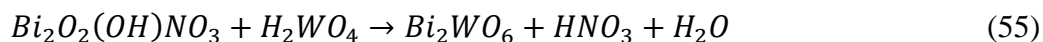
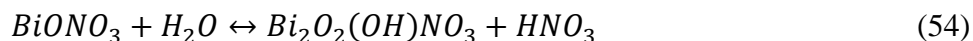
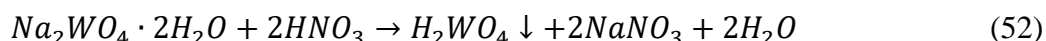


Рис. 30. Схема модифицирования поверхности WO_3 добавками PdO_x и RuO_y .

2.1.2. Синтез нанокристаллического Bi_2WO_6

Синтез Bi_2WO_6 проведен гидротермальным методом (рис. 31). Раствор нитрата висмута с концентрацией 0.2 М получили растворением $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1.5 М HNO_3 . К 3.5 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ при перемешивании добавляли 3.5 мл водного раствора соли вольфрамата натрия или аммония и переносили смеси растворов в автоклав объемом 10 мл, а затем выдерживали при 200 °С в течение 24 часов. Полученный белый осадок отделяли центрифугированием, затем промывали 3 раза деионизированной водой, и высушивали при 80 °С в течение 12 часов.



Для получения Bi_2WO_6 пользовались разные прекурсоры (таблица 3): 0.1 М $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{W}/\text{Bi} = 0.5$), 0.2 М $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{W}/\text{Bi} = 1$) и 0.1 М $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{W}/\text{Bi} = 0.5$), полученные образцы были обозначены как $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$. В результате дополнительного отжига образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ в течение 24 часов при 300 °С получили образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-300}$.



Рис. 31. Схема синтеза нанокристаллического Bi_2WO_6 .

Таблица 3. Условия получения и обозначения синтезированных образцов.

Обозначение образца	Прекурсор основной фазы	Температура синтеза	Фазовой состав	Прекурсор модификатора	Температура разложения	Содержание модификатора
WO ₃ -300	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	300	Моноклинная фаза γ-WO ₃	-	-	-
WO ₃ -300/Pd	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	300	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Pd(acac) ₂	225	1 вес. %
WO ₃ -300/Ru	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	300	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Ru(acac) ₃	265	1 вес. %
WO ₃ -450	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	450	Моноклинная фаза γ-WO ₃	-	-	-
WO ₃ -450/Pd	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	450	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Pd(acac) ₂	225	1 вес. %
WO ₃ -450/Ru	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	450	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Ru(acac) ₃	265	1 вес. %
WO ₃ -600	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	600	Моноклинная фаза γ-WO ₃	-	-	-
WO ₃ -600/Pd	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	600	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Pd(acac) ₂	225	1 вес. %
WO ₃ -600/Ru	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	600	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Ru(acac) ₃	265	1 вес. %
WO ₃ -800	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	800	Моноклинная фаза γ-WO ₃	-	-	-
WO ₃ -800/Pd	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	800	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Pd(acac) ₂	225	1 вес. %
WO ₃ -800/Ru	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	800	Моноклинная фаза γ-WO ₃	Ru(acac) ₃	265	1 вес. %
Bi ₂ WO ₆ -300	Na ₂ WO ₄ ·5H ₂ O и Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (W/Bi=0.5)	200 и 300 (доп.)	Орторомбическая фаза Bi ₂ WO ₆	-	-	-
Bi ₂ WO ₆ -Na ⁺	Na ₂ WO ₄ ·5H ₂ O и Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (W/Bi=0.5)	200	Орторомбическая фаза Bi ₂ WO ₆	-	-	-
Bi ₂ WO ₆ -WO ₃	Na ₂ WO ₄ ·5H ₂ O и Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (W/Bi=1)	200	Орторомбическая фаза Bi ₂ WO ₆ и моноклинная фаза γ-WO ₃	-	-	-
Bi ₂ WO ₆ -NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O и Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (W/Bi=0.5)	200	Орторомбическая фаза Bi ₂ WO ₆	-	-	-

2.2. Методы исследования состава и микроструктуры материалов

2.2.1. Рентгеновская дифракция

Фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) полученных образцов определили методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4 (Cu K α излучение, длина волны 1.54051 Å). Съемку проводили в диапазоне $2\theta = 20^0 - 60^0$ с шагом 0.1^0 . Определение фазового состава проводили с помощью программы STOE WinXPOW. Размер ОКР рассчитывали по формуле Шерера:

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (56)$$

где $d_{\text{ОКР}}$ - средний размер ОКР, λ - длина волны рентгеновского излучения, β - ширина дифракционного пика на половине высоты, θ - дифракционный угол, соответствующий максимуму пика. Ширину дифракционного пика β определяли по формуле:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{набл}}^2 - \beta_{\text{пр}}^2} \quad (57)$$

где $\beta_{\text{набл}}$ - экспериментально определяемая ширина рефлекса на половине высоты, $\beta_{\text{пр}}$ - приборное (аппаратное) уширение (0.09^0).

2.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерение удельной площади поверхности материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота в одноточечном режиме на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics) с расчетом по модели БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Навеску порошка ~100 мг помещали в проточную кварцевую пробирку. Для удаления нежелательных адсорбированных примесей с поверхности образец выдерживали в токе He (50 мл/мин) при 200^0C в течение 1 часа. В ходе измерений через систему пропускали газовую смесь N $_2$:He (30 об. % N $_2$, 12 мл/мин). Образец охлаждали до температуры кипения жидкого азота (77 K), регистрируя поглощение азота из газа-носителя. Величину удельной площади поверхности вычисляли по отношению абсолютной площади поверхности навески к ее массе. Абсолютную площадь поверхности навески рассчитывали по формуле:

$$S_a = \frac{A_{N_2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times V_m = \frac{A_{N_2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times V_a \quad (58)$$

где S_a – абсолютная площадь поверхности навески (м^2), A_{N_2} – площадь молекулы азота ($16.21 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$), V_m – емкость монослоя (мл), p – парциальное давление азота (0.3 бар), p_0 – стандартное давление (1 бар), V_a – адсорбированный при охлаждении или десорбированный при последующем нагревании объем азота (мл), в пересчете на стандартные условия.

2.2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ

Определение элементного состава образцов проводили методом рентгеновской флуоресценции на микрорентгеновском спектрометре M1 Mistral (Bruker). Источником возбуждающего излучения является рентгеновская трубка с циркониевым анодом. При измерении использовали следующие параметры: напряжение на трубке 50 кВ, ток 800 мА, диаметр анализируемой области 1.5 мм, время накопления сигнала 2 минуты. При определении количественного состава использовали собственные калибровки прибора.

2.2.4. Электронная микроскопия и дифракция, рентгеноспектральный микроанализ

Микроструктуру чистого и модифицированного WO_3 исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения получили на микроскопе Tecnai G² при ускоряющем напряжении 200 кВ. В ходе пробоподготовки, небольшое количество порошка диспергировали в этаноле с помощью ультразвуковой ванны и осаждали на медные сетки, покрытые полимерной пленкой. Изображения высокоугловой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) и карты распределения элементов по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) получены на микроскопе FEI Osiris с детектором Super-X. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Исследования проведены Др. М. Батук в Университете г. Антверпен, Бельгия. Микроструктуру WO_3 и Bi_2WO_6 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с внутрилинзовым детектором при ускоряющем напряжении 5 кВ. Исследование методом СЭМ проведено асп. Козловым Д.А. в ИОНХ им Н.С. Курнакова РАН.

2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Состав и химическое состояние элементов (W, O, Pd, Ru, Bi, C) исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos, UK). Спектры получены на монохроматизированном излучении Al K α в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} торр), ток эмиссии 10 мА. Коррекция зарядового сдвига проведена по пику основного состояния C1s с энергией связи 285 эВ при обработке спектров анализируемых образцов. Обзорные спектры регистрировали в диапазоне 1350-0 эВ с шагом 0.5 эВ. Спектры элементов в аналитических диапазонах энергии связи получили с шагом 0.1 эВ. Полученные РФЭ-спектры описывали смешанными гауссово-лоренцевыми функциями. Оптимизацию фона проводили в программном обеспечении Unifit 2014. Относительные концентрации элементов в различных степенях окисления рассчитывали по отношению площадей соответствующих пиков. Коэффициенты чувствительности исследованных элементов учитывали следующим образом: W- 3.523; O – 0.780; Bi- 9.140; C – 0.278; Pd – 5.356; Ru – 4.273.

2.3. Исследование активных центров на поверхности

2.3.1. ИК-Фурье спектроскопия поглощения

Методом ИК-Фурье спектроскопии поглощения (FTIR) исследовали адсорбированные молекулы на поверхности материалов на спектрометре Perkin Elmer Frontier. Спектры регистрировали в режиме пропускания в интервале волновых чисел 4000 – 400 см $^{-1}$ с шагом 1 см $^{-1}$. Навески образцов массой 5 мг перетирали с 50 мг KBr (Aldrich, «for FTIR analysis») и прессовали в таблетки диаметром 12 мм. Частоты колебаний структурных фрагментов исследуемых материалов и адсорбированных частиц приведены в таблице 4.

Таблица 4. Частоты колебаний структурных фрагментов исследуемых материалов и адсорбированных частиц.

Структурный фрагмент	Частота колебаний, см ⁻¹
Bi-O	440, 580
W-O-W	800-650
W=O	950, 1850, 2060
W-OH	1410
H ₂ O	1620
ОН-группа	3650-2500
NO ₃ ⁻	1228, 1610
NO ₂ ⁻	1430
NO ₂	1670-1650
NO ⁺	2350-2330
Pd-CO-Pd	1960
Pd ⁰ -CO	2090
Pd ⁺ -CO	2115
Pd ²⁺ -CO	2090-2150
CO ₂	2143
NH ₃	1220-1280
NH ₄ ⁺	1410-1450
N-H	3170-3320
NO-группа	1860-1880
ССО (бидентатный этоксид)	885
С-О (бидентатный этоксид)	1054
С-С (этоксид)	1074
ОН (этанол)	1270
ОСО (ацетон)	1572
СО (ацетон)	1711
СН ₃	2970, 2900, 1386
СН ₂	2930, 2836, 1479

2.3.2. Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂)

Окислительные активные центры на поверхности материалов исследовали методом ТПВ-Н₂ на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Образцы исследовали без предварительной подготовки. Навеску порошка ~30 мг помещали в проточную кварцевую пробирку. Образец выдерживали в токе сухого воздуха при температуре 200 °С в течение 1

часа для очистки адсорбированных примесей на поверхности и охлаждали до комнатной температуры. После этого образец нагревали до 900 °С со скоростью 5 °С/мин в токе (50 мл/мин) газовой смеси Н₂: Аг (10 об. % Н₂). В ходе измерений детектор по теплопроводности регистрировал величину (ТCD, у.е.), пропорциональную скорости поглощения водорода, в зависимости от температуры внутри реактора. Объем водорода, поглощенного при полном восстановлении образцов, рассчитывали интегрированием кривых изменения теплопроводности в зависимости от температуры. В качестве эталонного образца для калибровки прибора использовали оксид серебра Ag₂O.

2.3.3. Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃)

Исследование кислотных центров на поверхности материалов проводили методом ТПД-NH₃ на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Для проведения эксперимента порошки компактировали в гранулы диаметром 0.25-0.5 мм с помощью прессования. Навеску ~ 100 мг гранул помещали в проточную кварцевую пробирку. В ходе эксперимента скорость потока всех использованных газов составляла 30 мл/мин. Образцы выдерживали при 200 °С в токе He (99.999 %) в течение 1 часа для удаления с поверхности нежелательных адсорбированных примесей. Затем при той же температуре выдерживали в токе сухого синтетического воздуха в течение 1 часа для окисления частично восстановленной в гелии поверхности до исходного состояния. После этого образец охлаждали до комнатной температуры. Насыщение поверхности образца аммиаком осуществляли с использованием газовой смеси NH₃:N₂ (5 об. % NH₃) в течение 1 часа при комнатной температуре. После этого реактор отдували гелием при 50 °С в течение 20 минут для удаления физически адсорбированных молекул аммиака с поверхности образца и стенок воздухопроводов. Измерение ТПД-NH₃ проводили в токе гелия при скорости нагрева 10 °С/мин до 900 °С. Полученные данные представляли собой температурные зависимости величины (ТCD, у.е.), пропорциональной скорости десорбции аммиака, которую регистрировал детектор по теплопроводности. Расчет количества кислотных центров проводили в предположении, что каждая молекула NH₃ десорбируется с одного кислотного центра на поверхности образца.

2.3.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Парамагнитные центры поверхности материалов исследовали методом ЭПР. Исследования проводили на спектрометре ELEXSYS-580 (Bruker), чувствительность прибора 10^{10} спин/Гс. Величины g-факторов определили с использованием стандартного образца, содержащий ионы Mn^{2+} . Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали с помощью стандарта $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Измерения и обработка спектров ЭПР выполнены д.ф.-м.н. Е.А. Константиновой в ЦКП Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

2.4. Изучение взаимодействия материалов с газовой фазой

2.4.1. Исследование сенсорных свойств

Сенсорные свойства материалов исследовали методом *in situ* измерения электропроводности на постоянном токе в условиях контролируемой температуры, влажности и состава газовой фазы. Измерения проводили в установке, схема которой представлена на рис. 32.

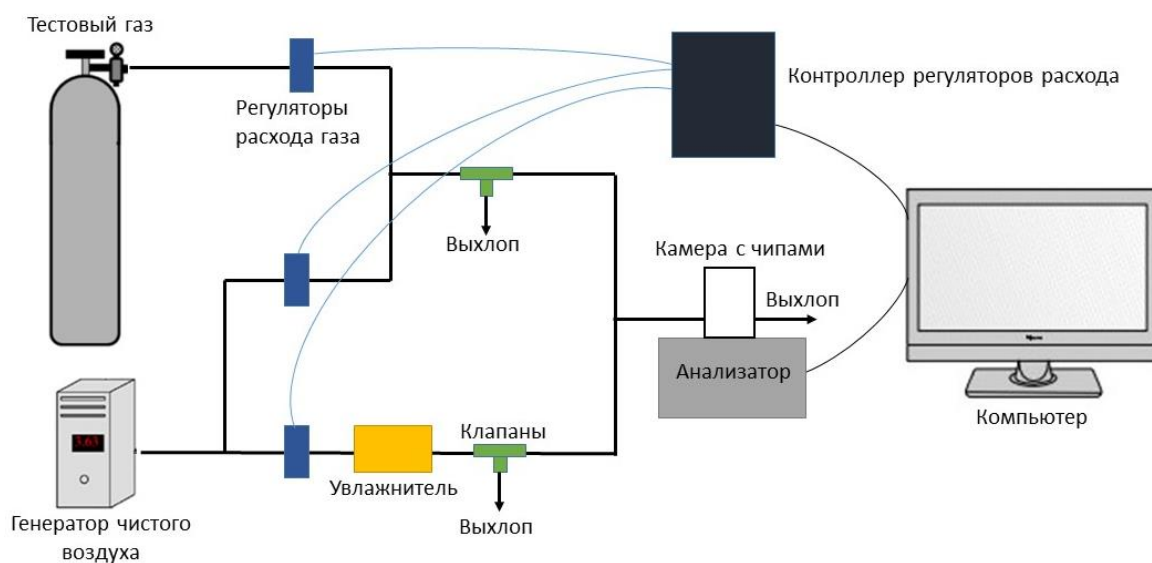


Рис. 32. Схема установки для измерения сенсорных свойств материалов.

Источниками определяемых газов служили поверочные газовые смеси (ПГС) (таблица 5). В качестве газа-носителя использовали сухой воздух от генератора чистого воздуха ГЧВ-1,2-3,5 (Химэлектроника). Газовые смеси для анализа готовили на стенде разбавления. Сенсорные сигналы измеряли при циклическом изменении состава газа по схеме: воздух – тестовый газ – воздух. Величину сенсорного сигнала определяли как отношение

сопротивления чувствительного слоя в воздухе и газе. В ходе измерений общий поток газов через камеру анализатора составлял 100 мл/мин. Потоки газов контролировали электронными расходомерами Bronkhorst с электронными таймерами и микроконтроллерами. Влажность контролировали с помощью измерителя влажности ИВТМ-7 (Практик-НЦ).

Таблица. 5. Условия определения сенсорных свойств синтезированных материалов.

Детектируемый газ	Концентрация, ppm	Относительная влажность, %	Содержание газа в ПГС, ppm
NO	0.2-10	0-90	106 ± 4
NO ₂	0.04-2	0-90	20.4 ± 0.9
CO	5-200	0-90	2560 ± 80
NH ₃	2-100	0-90	1600 ± 50
H ₂ S	0.05-2	0-90	20 ± 1
SO ₂	2	0	96 ± 2
H ₂	50	0	10000
CH ₄	100	0	1520 ± 50
Этанол	20-500	0-90	5220 ± 160
Ацетон	2-50	0	695 ± 35
Формальдегид	0.05-0.4	0	4.2 ± 0.05
Бензол	2	0	44 ± 2

Для измерения электропроводности образцы смешивали с терпениолом и в виде пасты наносили на микроэлектронные чипы, снабженные платиновыми контактами и нагревателем (рис. 33). Для удаления связующего пленки сушили при 50 °С в течение 24 часов и отжигали при 300 °С в токе воздуха в течение 24 часов. Перед измерениями полученные сенсоры нагревали в токе очищенного воздуха в течение 10 часов для удаления физически адсорбированных примесей на чувствительном слое. Максимальная температура измерения сенсоров не превышала температуру отжига материалов при синтезе.

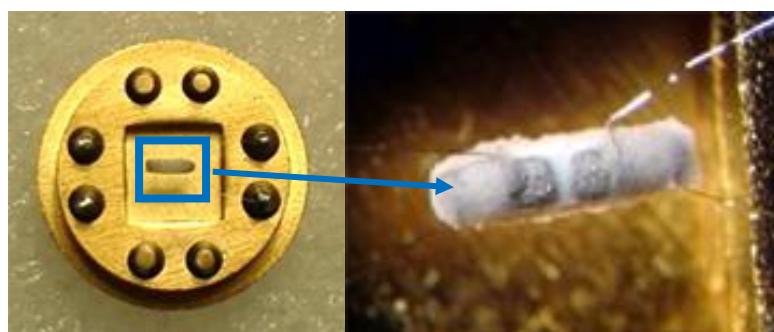


Рис. 33. Микроэлектронный чип сенсора и подложка с контактами, на которую наносится чувствительный слой.

2.4.2. ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения

Механизм взаимодействия сенсорного материала с газами исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения (DRIFT) в условиях operando. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Frontier (Perkin Elmer) с приставкой диффузного отражения Diffus IR и проточной газовой камерой HC900 (Pike Technologies), с герметичным окном ZnSe. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 1000-4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и накоплением 30 сканирований в условиях окружающей среды с автоматической компенсацией $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Навеску порошка образца ~30 мг помещали в тигли из Al_2O_3 диаметром 5 мм. Для удаления адсорбированных примесей перед измерением образец нагревали в потоке чистого воздуха при температуре 200 °C в течение 1 часа. Спектры DRIFT регистрировали при заданной температуре в потоке тестового газа (100 мл/мин).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Материалы на основе нанокристаллического WO₃¹

3.1.1. Фазовый состав, размер частиц и удельная площадь поверхности

Для определения влияния температуры отжига и введения модификаторов на фазовый состав и размер частиц образцы WO₃, немодифицированные и модифицированные палладием и рутением, были исследованы методом рентгеновской дифракции (РД). На рис. 34 приведены дифрактограммы чистых и модифицированных образцов на основе WO₃, полученных при 300, 450, 600 и 800 °С.

В полученных образцах присутствует единственная кристаллическая фаза - γ -WO₃ с моноклинной структурой (ICDD 43-1035) [105]. При увеличении температуры отжига от 300 до 800 °С ширина дифракционных максимумов уменьшается, что свидетельствует об увеличении размеров ОКР фазы γ -WO₃. Резкое увеличение размеров кристаллитов WO₃ при повышении температуры отжига от 300 до 450 °С может быть вызвано кристаллизацией аморфной фазы, присутствие которой в образцах WO₃-300 исключить нельзя. Это согласуется с наличием экзотермического пика на кривой ДСК с максимумом при T = 450 °С (рис. 29). Кристаллические фазы, содержащие модификаторы, в модифицированных образцах не обнаружены. Это может быть связано с малым содержанием добавок, а также малым размером частиц или аморфным состоянием фаз, содержащих модификаторы. Состав и параметры микроструктуры образцов чистого и модифицированного оксида вольфрама приведены в таблице 6.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы статьи автора:

1. A. Marikutsa, L. Yang, M. Rumyantseva, M. Batuk, J. Hadermann, A. Gaskov. Sensitivity of nanocrystalline tungsten oxide to CO and ammonia gas determined by surface catalysts // *Sens. Actuators B*. 2018. V. 277. P. 336-346. DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.004. IF 6.393.
2. L. Yang, A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E. Konstantinova, N. Khmelevsky, A. Gaskov. Quasi Similar Routes of NO₂ and NO Sensing by Nanocrystalline WO₃: Evidence by In Situ DRIFT Spectroscopy // *Sensors*. 2018. V. 19. P. 1-15. DOI: 10.3390/s19153405. IF 3.031.
3. L. Yang, A. Marikutsa, M. Rumyantseva, A. Gaskov. Effect of WO₃ particle size on the type and concentration of surface oxygen // *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. P. 126-128. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.043. IF 2.01.

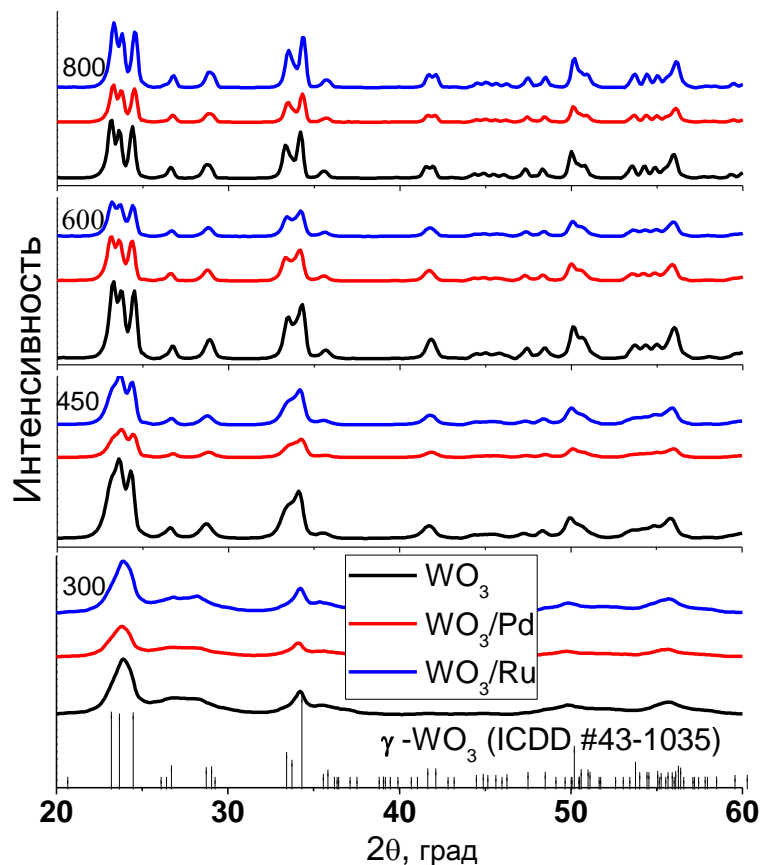


Рис. 34. Дифрактограммы чистых и модифицированных образцов на основе WO_3 , полученных при 300-800 $^\circ\text{C}$.

Как следует из таблицы 6, при повышении температуры отжига удельная площадь поверхности резко уменьшается, и увеличивается размер области когерентного рассеяния WO_3 . Добавление модификатора не влияет на удельную площадь поверхности. Таким образом, максимальная удельная площадь поверхности наблюдается материалов на основе WO_3 , отожжённого при 300 $^\circ\text{C}$ (25-32 m^2/g).

Модифицирование добавками PdO_x или RuO_y не влияет на кристалличность оксида вольфрама: положения пиков XRD (рис. 34) и параметры микроструктуры были одинаковыми в пределах ошибок измерения (таблица 6). По сравнению с немодифицированными образцами наблюдается незначительное увеличение размеров ОКР модифицированных образцов. Это может быть обусловлено дополнительным отжигом, выполняемым для разложения нанесенных ацетилацетонатов при модификации.

По результатам РФЛА, концентрация Pd и Ru во всех модифицированных образцах составляет 0.88-1.03 % и 0.90-1.03 % соответственно, что согласуется с количеством модификаторов, введенным в ходе синтеза (1 вес. %).

Таблица 6. Основные параметры синтеза, фазовый состав, размер ОКР и удельная площадь поверхности исследованных материалов в работе.

Образец	Исходная матрица	Температура отжига матрицы, °С	Содержание модификатора (из РФЛА), вес. %	ОКР, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
WO ₃ -300	WO ₃ ·nH ₂ O	300	-	7-9	25-32
WO ₃ -300/Pd	WO ₃ -300		Pd, 0.95±0.05	8-10	
WO ₃ -300/Ru	WO ₃ -300		Ru, 1.03±0.05	8-10	
WO ₃ -450	WO ₃ ·nH ₂ O	450	-	19-22	5-9
WO ₃ -450/Pd	WO ₃ -450		Pd, 0.91±0.05	19-22	
WO ₃ -450/Ru	WO ₃ -450		Ru, 0.97±0.05	19-22	
WO ₃ -600	WO ₃ ·nH ₂ O	600	-	23-25	2-4
WO ₃ -600/Pd	WO ₃ -600		Pd, 1.02±0.05	24-25	
WO ₃ -600/Ru	WO ₃ -600		Ru, 0.98±0.05	24-26	
WO ₃ -800	WO ₃ ·nH ₂ O	800	-	27-35	<2
WO ₃ -800/Pd	WO ₃ -800		Pd, 0.88±0.05	28-36	
WO ₃ -800/Ru	WO ₃ -800		Ru, 0.90±0.05	28-35	

Для определения влияния температуры отжига на распределение палладия и рутения в модифицированных материалах проведено исследование с помощью ПЭМ, HAADF-STEM и EDX. На рис. 35 приведены микрофотографии для образцов различной степени кристалличности (WO₃-300 и WO₃-450). По данным ПЭМ, образцы состоят из агломерированных наночастиц WO₃. Размер агломератов составил 50–200 нм. С увеличением температуры отжига размер частиц увеличивается. Размер наночастиц составил 5–10 нм для образца, отожженного при 300 °С, и 15–25 нм для образца, отожженного при 450 °С, данные результаты согласуются с размерами областей когерентного рассеяния, оцененными из данных рентгеновской дифракции (7–9 нм и 19–22 нм, соответственно). На вставках на рис. 35 показаны дифракционные картины, полученные методом электронной дифракции. Поскольку частицы WO₃ сильно агломерированы и имеют близкую ориентацию, полученные электронограммы имеют вид, напоминающий картину, характерную для монокристаллов.

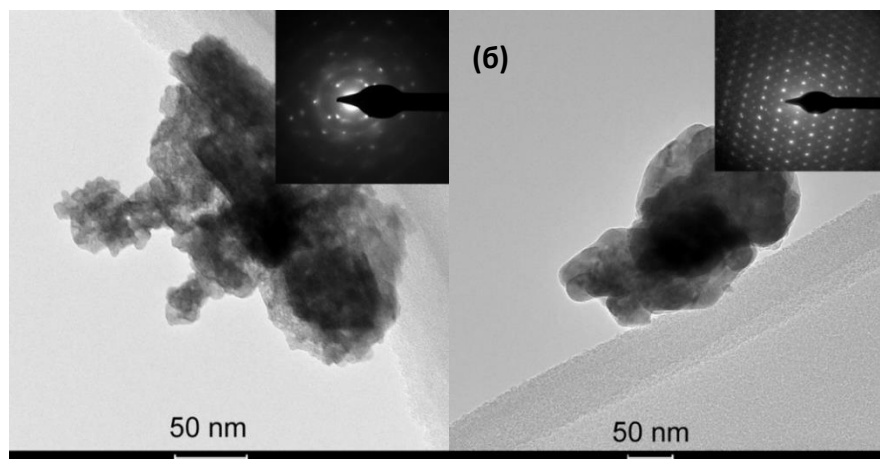


Рис. 35. Микрофотографии ПЭМ образцов WO_3 , отожженных при 300 °C (а) и 450 °C (б). На вставках показаны картины дифракции электронов.

На рис. 36 приведены микрофотографии образцов WO_3 -300/Pd и WO_3 -450/Ru. После модифицирования размер и форма частиц WO_3 существенно не изменяются. Как и в случае чистого WO_3 , в модифицированных образцах частицы сильно агломерированы и имеют близкую ориентацию, что приводит к картине дифракции электронов, сходной с изображениями, характерными для монокристаллов.

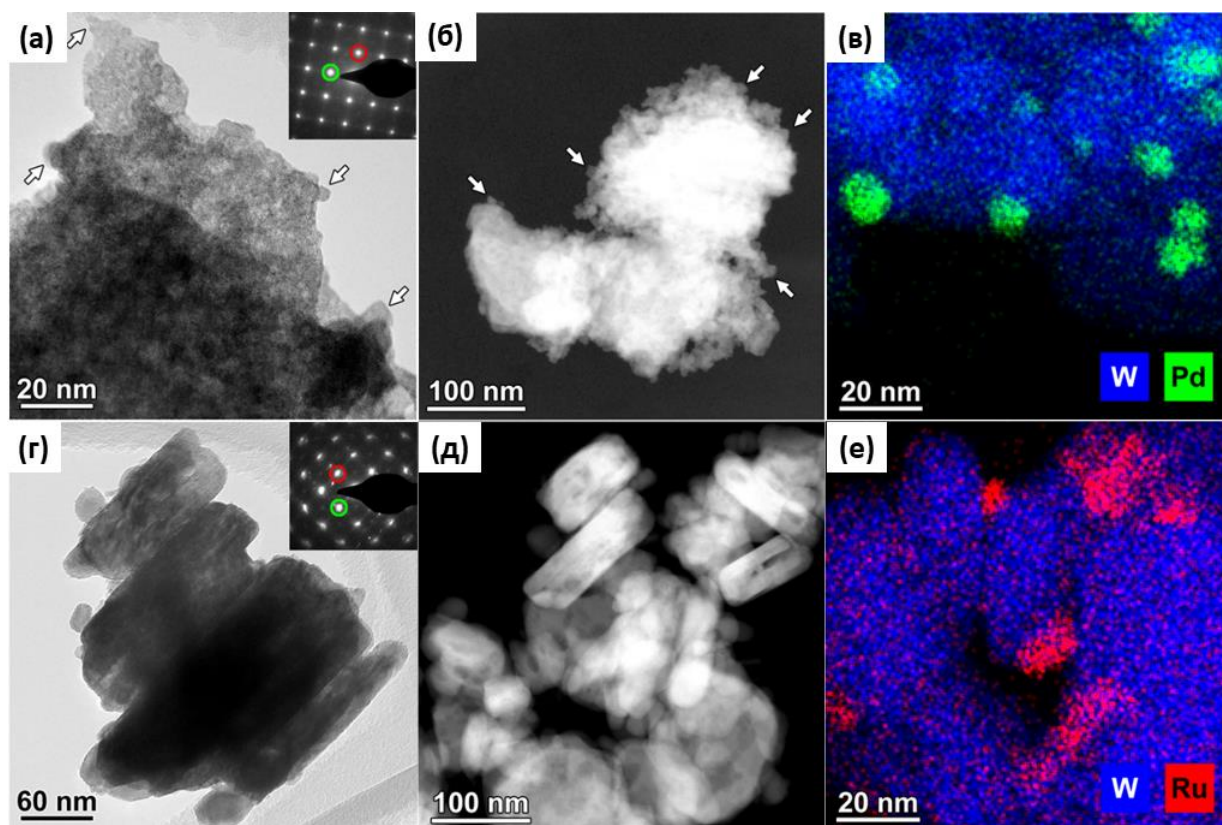


Рис. 36. Результаты исследования образцов WO_3 -300/Pd (а, б, в) и WO_3 -450/Ru (г, д, е) методом ПЭМ: (а, г) изображение ПЭМ; (б, д) HAADF-STEM изображение; (в, е) EDX-карты распределения элементов: W (синий), Pd (зеленый), Ru (красный).

Распределение кластеров благородных металлов в образцах модифицированного WO_3 исследовано путем картирования состава методом STEM-EDX. Палладий присутствует в виде сферических наночастиц диаметром от 3 до 14 нм, независимо от размера частиц носителя – оксида вольфрама (рис. 36в). Наночастицы, содержащие рутений, имеют менее определенную форму. Их размер варьируется от 5 до 12 нм в образце WO_3 -450/Ru (рис. 36е). В образце WO_3 -300/Ru рутений был обнаружен только в составе крупных кристаллитов размером в несколько сотен нм (рис. 37).

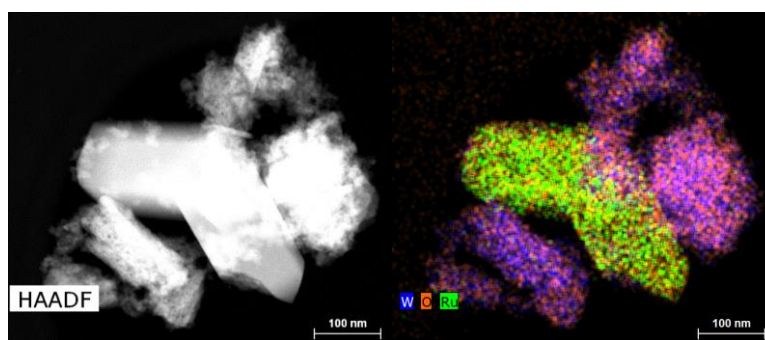


Рис. 37. EDX-карты распределения элементов: W (синий), Ru (зеленый), O (красный) в образце WO_3 -300/Ru.

3.1.2. Электронное состояние элементов

Для определения электронного состояния элементов на поверхности образцов было проведено исследование методом РФЭС. Как видно на рис. 38, в спектрах поверхности немодифицированного WO_3 наблюдаются сигналы элементов W, O, C, а в спектрах поверхности модифицированного WO_3 обнаружены пики элементов благородных металлов (Pd и Ru). Сигнал углерода в нулевом валентном состоянии (C^0 , 285 eV) был использован в качестве стандарта при обработке РФЭС-спектров.

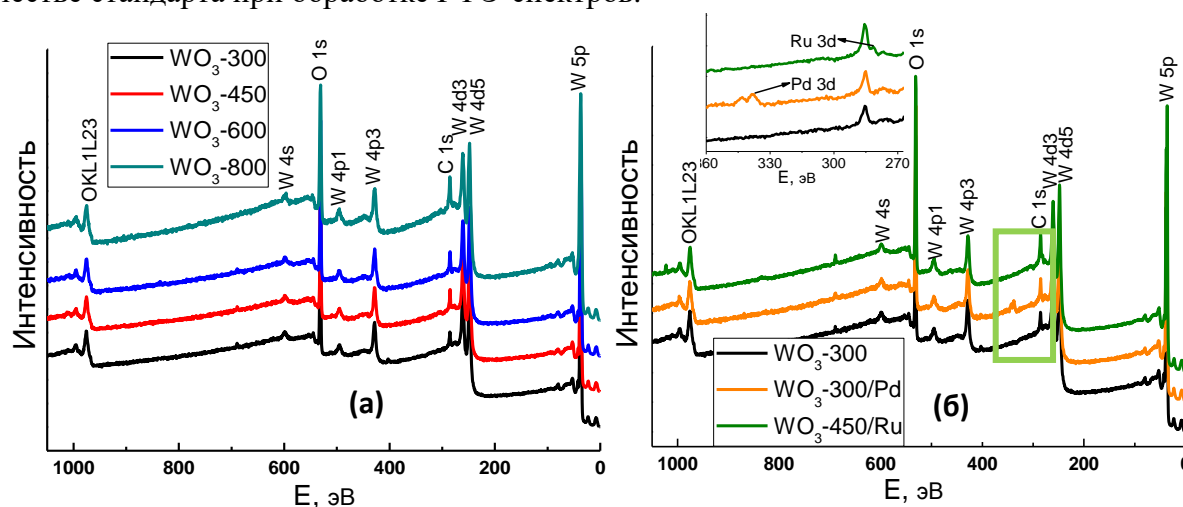


Рис. 38. Обзорные РФЭС-спектры образцов чистого (а) и модифицированного (б) WO_3 .

На рис. 39 показаны спектры W 4f и O 1s образцов немодифицированного WO₃. В РФЭ-спектрах вольфрама можно выделить два симметричных дублета. Максимумы пиков первого дублета отвечают 35.8 эВ и 37.9 эВ, что соответствует компонентам W⁶⁺ 4f_{7/2} и 4f_{5/2}. Максимумы пиков второго дублета отвечают 34.6 эВ и 36.8 эВ, что соответствует компонентам W⁵⁺ 4f_{7/2} и 4f_{5/2}. Таким образом, во всех образцах WO₃ присутствует W⁶⁺, а также W⁵⁺ [138]. Появление W⁵⁺ в WO₃ согласуется с дефицитом кислорода, который приводит к отклонению состава WO₃ от стехиометрического и может быть выражен как WO_{3-δ} [139]. Содержание W⁵⁺, оцененное из площадей соответствующих пиков, составляет 7-11 ат. %. Максимальное содержание W⁵⁺ наблюдается в образце WO₃-300 (11%), что может быть связано с более низкой температурой отжига, которая определяет формирование структуры с большим количеством дефектов.

Кислород демонстрирует асимметричный O 1s сигнал, который можно разложить на два пика: пик, отвечающий анионам O²⁻ кристаллической структуры WO₃ с энергией связи 530.1–530.5 эВ [140][141], и пик O_{surf} с энергией связи 530.7–531.0 эВ, обусловленный присутствием различных форм кислорода на поверхности WO₃. В результате сильного перекрытия пиков O1s невозможно подробно детализировать состав адсорбированного кислородсодержащего слоя. Широкий пик O_{surf} может быть суммой пиков, отвечающих различным формам хемосорбированного кислорода (O²⁻, O⁻ и O₂⁻) и OH-группам. Положение пиков O_{surf} в РФЭ-спектрах кислорода совпадает для всех исследованных образцов WO₃. На основании оценки площадей соответствующих пиков можно заключить, что доля поверхностного кислорода (O_{surf}) в его общем содержании резко уменьшается с увеличением размера частиц WO₃ (рис. 39). Такая тенденция может быть обусловлена уменьшением количества хемосорбированного кислорода и воды на поверхности образцов с уменьшением удельной площади поверхности.

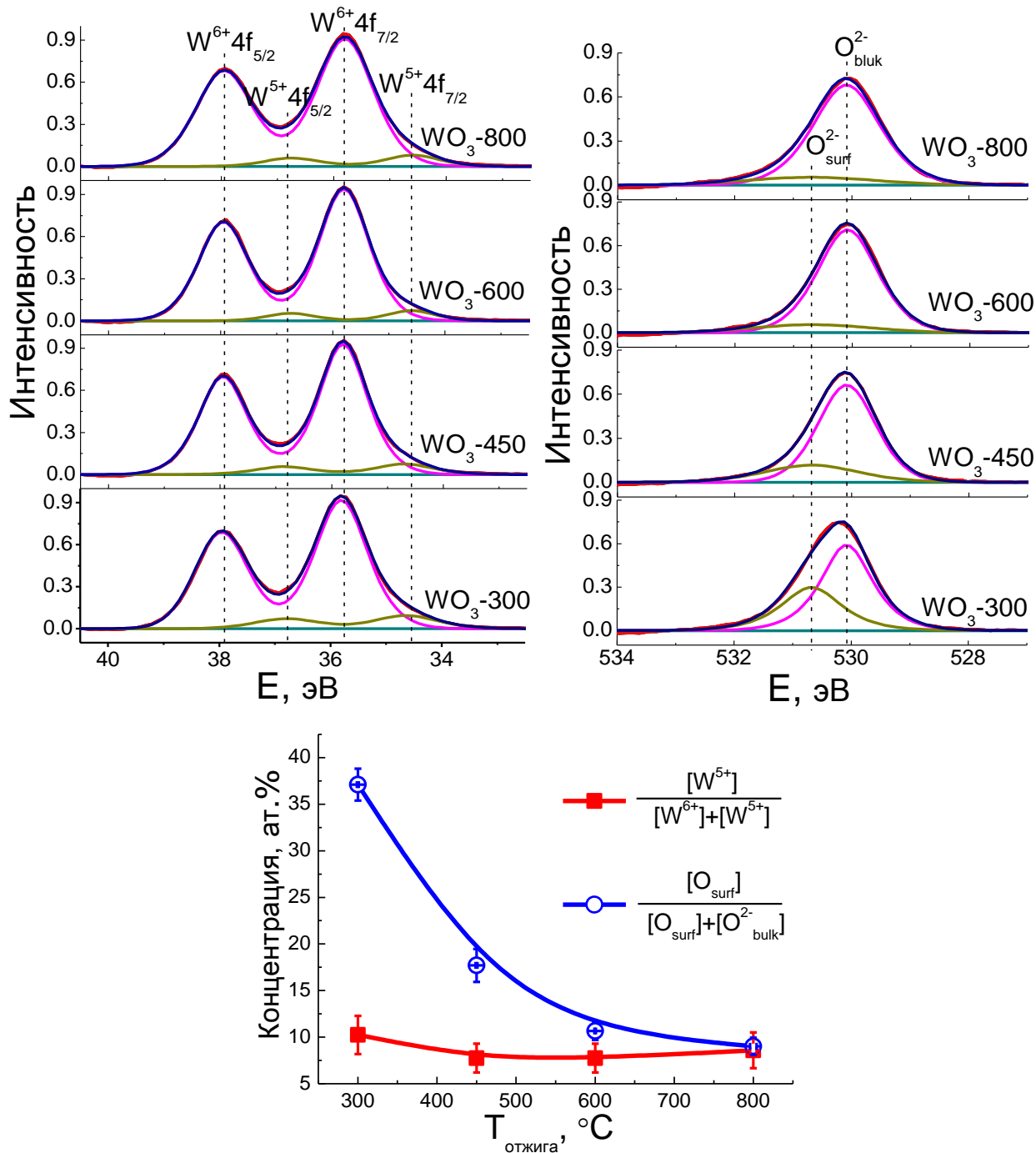


Рис. 39. РФЭ-спектры W 4f и O1s образцов немодифицированного WO_3 .

Для модифицированных образцов установлено, что положения основных пиков элементов матрицы (W и O) после модификации кластерами Pd и Ru практически не изменились (рис. 40). Концентрация поверхностных кислородсодержащих частиц в WO_3-300/Pd близка к таковой в WO_3-300 . На поверхности образца WO_3-450/Ru концентрация поверхностного кислорода значительно увеличилась по сравнению с WO_3-450 , что свидетельствует о том, что модификация Ru способствует адсорбции кислорода на поверхности WO_3 .

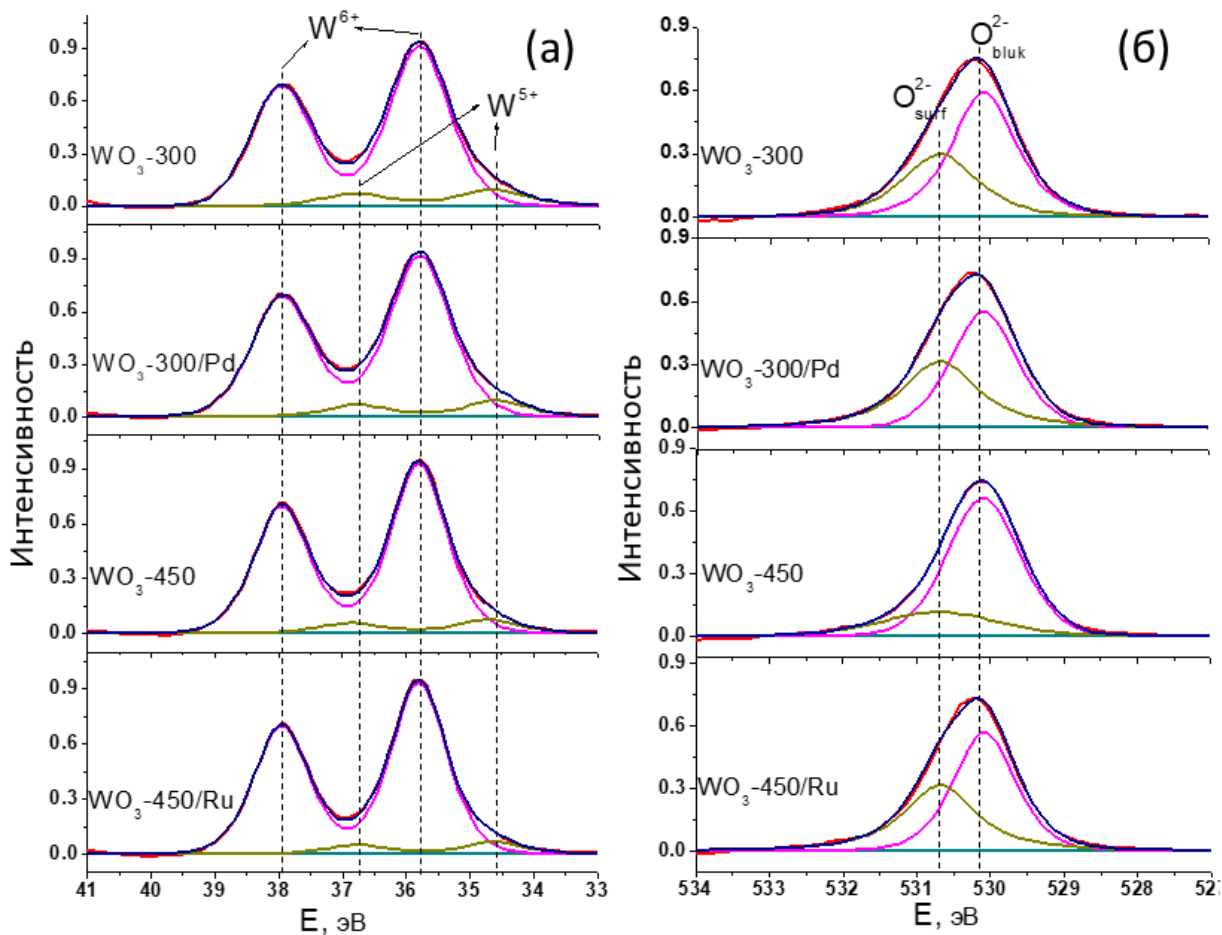


Рис. 40. РФЭ-спектры W4f (а) и O1s (б) образцов $\text{WO}_3\text{-300}$, $\text{WO}_3\text{-300/Pd}$, $\text{WO}_3\text{-450}$ и $\text{WO}_3\text{-450/Ru}$.

Согласно литературным данным [142], палладий, нанесенный на поверхности материалов, может существовать в трех формах (Pd^0 , PdO и PdO_2) или их комбинации. Энергии связи Pd 3d в этих соединениях находятся в узких диапазонах: $E_b(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 335.1\text{--}335.4$ эВ для Pd^0 , $E_b(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 336.8\text{--}337.2$ эВ или $336.3\text{--}336.8$ эВ для PdO и $E_b(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 337.8\text{--}339.3$ эВ для PdO_2 .

Спектр Pd 3d может быть описан двумя (как минимум) дублетами. Как показано на рис 41а, что первый дублет (более интенсивный сигнал) с пиком Pd $3d_{5/2}$ при 337.0 эВ соответствует состоянию Pd^{2+} в PdO . Второй дублет с меньшей энергией связи Pd $3d_{5/2}$ (335.2 эВ) относится к палладию в нулевой степени окисления. Незначительные отклонения в сторону больших значений по сравнению с величиной $E_b = 335.1$ эВ, характерной для металлического палладия, могут быть обусловлены эффектом малых размеров кластеров [138][143]. Согласно литературным данным [138], с уменьшением размера кластеров Pd наблюдается увеличение энергии связи Pd $3d_{5/2}$ в диапазоне 335.3 – 336.3 эВ. Для Pd^{2+} наблюдается существенный сдвиг энергии связи (337.0 эВ) Pd^{2+} в сторону больших значений,

по сравнению со стандартным значением (336.3 эВ) за счет малых размеров частиц и эффектов локального окружения. Таким образом, можно заключить, что в образце WO₃-300/Pd палладий находится в двух степенях окисления Pd²⁺ и Pd⁰. Соотношение концентраций Pd²⁺:Pd⁰ близко к 4.5:1.0.

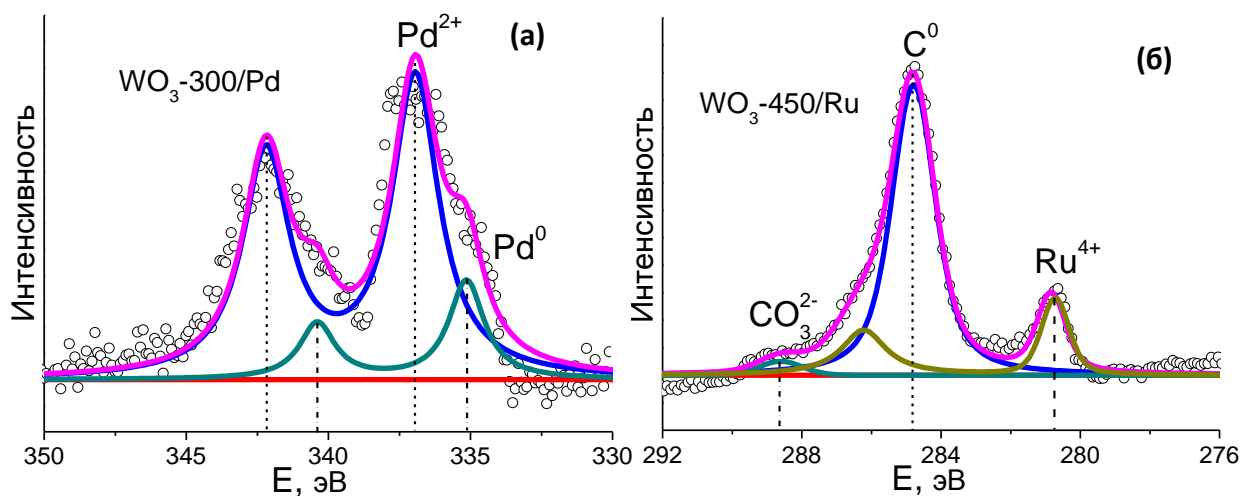


Рис. 41. РФЭ-спектры Pd 3d материала WO₃-300/Pd (а) и Ru 3d материала WO₃-450/Ru (б).

На спектрах РФЭС аналитическая линия рутения Ru 3d перекрывается с сигналом C 1s (рис. 41б). Спектр образца WO₃-450/Ru может быть описан следующим образом. Наиболее интенсивный пик при 285 эВ отвечает углероду C⁰. Дублет с энергиями связи Ru 3d_{3/2} (280.8 эВ) и Ru 3d_{5/2} (286.2 эВ) относится к состоянию Ru⁴⁺, как в диоксиде рутения (E_b Ru 3d_{3/2} = 280.9 эВ) Слабый пик при 288.7 эВ отвечает окисленным формам углерода CO₃²⁻ [144]. Наблюдаемые степени окисления Pd и Ru в образцах модифицированного WO₃ совпадают с результатами, полученными для нанокompозитов на основе оксида олова [145].

3.1.3. Активные центры на поверхности нанокристаллического WO₃

Активные центры на поверхности во многом определяют сенсорные свойства полупроводниковых оксидов металлов. Для изучения механизма взаимодействия и влияния модификатора на свойства материалов в этом разделе рассматриваются кислотные, окислительные центры и гидратно-гидроксильный слой на поверхности чистого и модифицированного WO₃.

3.1.3.1. Гидратно-гидроксильный слой

Гидроксильные группы являются преобладающим видом адсорбатов на поверхности

WO₃, и могут участвовать во взаимодействии с газами. Для изучения влияния ОН-групп на реакционную способность материала проведено сравнение состава гидратно-гидроксильного слоя на поверхности чистого и модифицированной WO₃. Исследование проводилось методом ИК- спектроскопии. Согласно литературным данным [146] при низкой температуре (160 °С) протекает десорбция молекулярно-адсорбированной воды, и при высокой температуре (около 450 °С) - десорбция гидроксильных групп, связанных с поверхностью WO₃ сильной ковалентной связью. ИК-спектры образцов чистого и модифицированного WO₃ сопоставлены на рис. 42. В ИК-спектрах поглощения преобладает широкая полоса (500-1000 см⁻¹), которая включает валентные колебания W=O (950 см⁻¹) и колебания мостиковых групп W-O-W (800-650 см⁻¹) [147]. Другие пики в спектрах поглощения относятся к колебаниям адсорбатов. Широкая полоса поглощения при 3650–2500 см⁻¹ относится к валентным колебаниям О-Н адсорбированных производных воды. Острые пики при 1620 и 1410 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям молекулярно-адсорбированной воды и терминальных связей W-ОН, соответственно [148].

Как видно на рис. 42, среди образцов немодифицированного WO₃ самое высокое содержание гидратных форм H₂O и ОН было обнаружено на поверхности WO₃-300, который обладает минимальным размером частиц и максимальной удельной площадью на поверхности. С увеличением температуры отжига интенсивность пиков, отвечающих колебаниям частиц гидратно-гидроксильного слоя, снижается. Это должно быть связано с меньшей удельной площадью поверхности, доступной для хемосорбции воды. Однако спектры образцов на основе WO₃-800 имеют высокий фон в этой области волновых чисел из-за ИК-поглощения свободными носителями заряда в объеме полупроводника. Модифицирование добавками PdO_x и RuO_y привело к ослаблению интенсивности сигналов, отвечающих колебаниям ОН-групп, H₂O и W-ОН. Это может быть связано с проведением дополнительной термической обработки после процедуры пропитки.

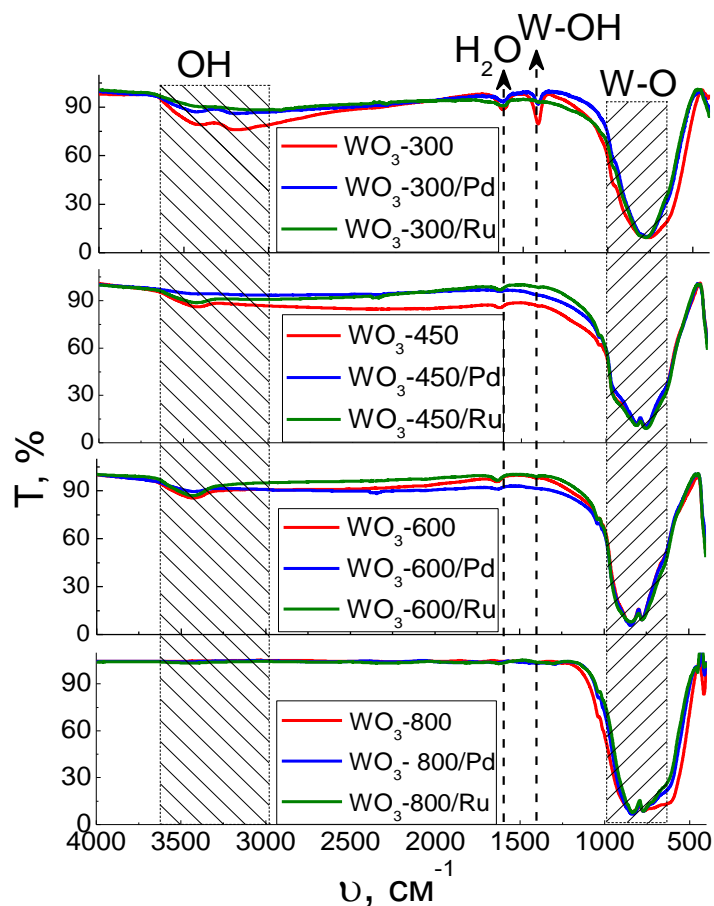


Рис. 42. ИК-спектры поглощения образцов чистого и модифицированного оксида вольфрама.

3.1.3.2. Окислительные центры

В рамках модели ионсорбции окислительные центры на поверхности WO_3 играют важную роль в процессе формирования сенсорного отклика и являются основными участниками взаимодействия с газами-восстановителями. В данной работе концентрация окислительных центров измерена методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2). Зависимость скорости поглощения H_2 от температуры для полученных образцов сопоставлены на рис. 43. Спектры ТПВ- H_2 можно разделить на две температурные области, которые отвечают восстановлению разных центров. Для всех образцов проводили измерения в одинаковых условиях, что позволяет качественно определить характеристики активных центров по температурам, отвечающим максимальной скорости поглощения водорода.

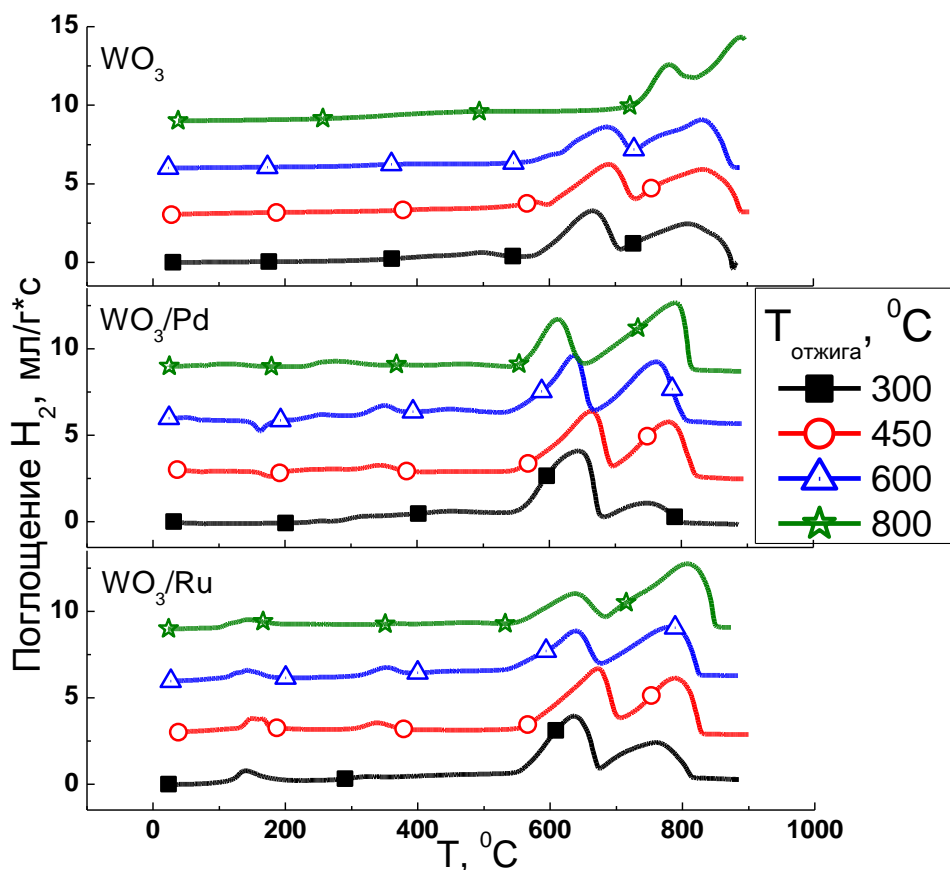
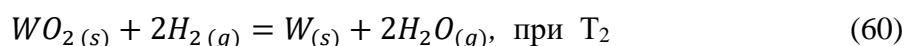
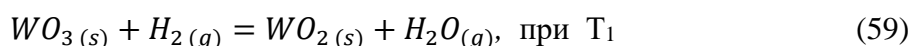


Рис. 43. ТПВ-Н₂ спектры образцов чистого и модифицированного WO₃, полученных при различных температурах отжига.

Для всех образцов в области температуры выше 600 °C появляются одинаковые пики поглощения водорода. Эти пики соответствуют восстановлению фазы WO₃, поскольку общее количество поглощенного водорода, оцененное из интегральной площади пиков, соответствует стехиометрическому молярному соотношению H₂:WO₃ ≈ 3:1. Можно выделить низкотемпературные (T₁ = 600-700 °C) и высокотемпературные (T₂ = 700-900 °C) части, их площади соотносятся как 1:2, соответственно. Таким образом, с повышением температуры оксид вольфрама (VI) сначала восстанавливается до WO₂ (уравнение 59), и далее до металлического вольфрама (уравнение 60):



Как видно на рис. 43, температуры максимумов скорости поглощения водорода при восстановлении фазы WO₃ смещаются в сторону более высоких температур с увеличением размера частиц триоксида вольфрама, наиболее высокая температура восстановления наблюдается для WO₃, полученного при 800 °C. Это может быть связано с уменьшением

площади контакта «твердое тело-газ», на котором происходит реакция восстановления, а также с увеличением степени кристалличности WO_3 . Поглощение H_2 в низкотемпературной области (ниже $550\text{ }^\circ C$) обусловлено восстановлением адсорбатов на поверхности материалов, т.е. ионсорбатов O_2^- и O^- , а также OH -групп.

Введение модификаторов в WO_3 приводит к изменению спектров ТПВ- H_2 . Температуры максимумов скорости поглощения водорода при восстановлении фазы WO_3 в образцах WO_3/Pd и WO_3/Ru ($T_1 = 610-660\text{ }^\circ C$, $T_2 = 740-800\text{ }^\circ C$) смещены в область более низких значений по сравнению с чистыми образцами, и не зависят от размера частиц матрицы оксида вольфрама. Это может быть связано с каталитическим действием кластеров благородных металлов в реакциях (59, 60) [145]. В образцах WO_3/Ru обнаружено значительное поглощение водорода при $130-200\text{ }^\circ C$. Можно предположить, что это связано с восстановлением RuO_2 , но количество поглощенного водорода, рассчитанное по площади пиков, превышает фактическое содержание RuO_2 в 3-5 раз. Таким образом, поглощение водорода в этой температурной области также обусловлено восстановлением поверхностных гидроксильных групп и/или хемосорбированного кислорода. Однако, по результатам ИК-спектроскопии, содержание поверхностных гидроксильных групп в WO_3/Ru минимально (данные FTIR, рис. 42), поэтому низкотемпературный пик поглощения водорода при восстановлении WO_3/Ru следует отнести именно к восстановлению хемосорбированного кислорода:



Концентрация адсорбированных молекул $O_{2(ads)}$ на поверхности WO_3-300/Ru , оцененная по данным ТПВ- H_2 , составляет около $10-14\text{ мкмоль/м}^2$. Концентрацию хемосорбированного кислорода на поверхности других образцов трудно количественно оценить из-за неопределенности в значениях удельной площади на поверхности. Добавки могут способствовать хемосорбции кислорода на оксидной поверхности, аналогичное действие добавки Ru происходит на поверхности оксида олова [145].

3.1.3.3. Кислотные центры

Анализ кислотных центров на поверхности чистого оксида вольфрама проведен методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) [149]. Температурная

зависимость удельной скорости десорбции NH_3 с поверхности предварительно насыщенных аммиаком образцов чистого WO_3 в интервале 25-800 °С представлена на рис. 44. Десорбция аммиака с поверхности исследованных образцов WO_3 происходит непрерывно при нагревании от 80 до 500 °С (рис. 44а). Полученный спектр может быть условно разделен на три температурные области, отвечающие десорбции NH_3 с кислотных центров различной силы: слабых (бренstedовских) кислотных центров (ниже 200 °С), и льюисовских кислотных центров со средней (200-400 °С) и сильной кислотностью (выше 400 °С). Бренstedовские кислотные центры представляют собой ОН-группы на поверхности, а под льюисовскими центрами понимают координационно-ненасыщенные катионы на поверхности.

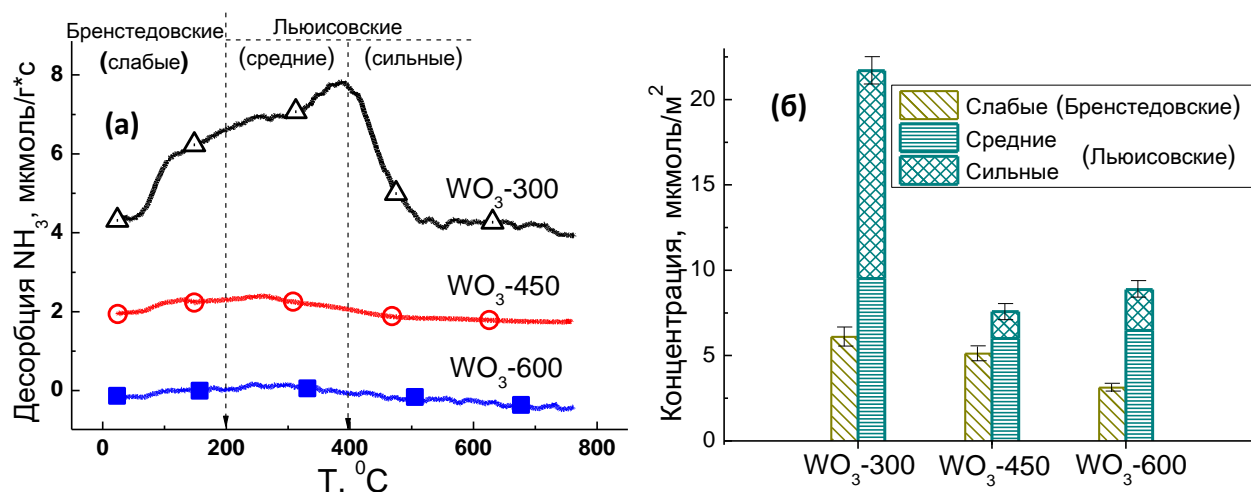


Рис. 44. (а) Спектры ТПД- NH_3 образцов немодифицированного WO_3 , полученных при различных температурах. (б) Концентрации различных кислотных центров на поверхности материалов, оцененные по данным ТПД- NH_3 .

На рис. 44б представлена концентрация разных типов кислотных центров, вычисленная интегрированием ТПД-кривых. При расчетах предполагается, что каждая молекула NH_3 занимает один кислотный центр. Из-за условности температурных границ на ТПД-спектрах сопоставлена общая концентрация бренstedовских и льюисовских центров. Как показано на рис. 44б, концентрация бренstedовских центров снижается с уменьшением удельной площади поверхности WO_3 , вплоть до того, что для образца WO_3 -800 кислотные центры не могут быть обнаружены. В то же время самая высокая концентрация льюисовских центров была обнаружена на поверхности WO_3 -300. Десорбция NH_3 с поверхности модифицированных образцов не может быть достоверно определена вследствие

каталитического действия добавок Pd и Ru, окисляющих значительную часть NH_3 при высоких температурах.

3.1.3.4. Парамагнитные центры

Парамагнитные центры WO_3 исследовали методом ЭПР, спектры приведены на рис. 45. Анизотропный сигнал с орторомбической симметрией был обнаружен в диапазоне магнитного поля $\Delta H=3550\text{-}3800$ Гс только для WO_3 с наименьшим размером частиц ($\text{WO}_3\text{-}300$). g-Фактор включает следующие компоненты: $g_1 = 1.88$, $g_2 = 1.83$ и $g_3 = 1.80$. Согласно литературным данным [150] такой сигнал может быть отнесен к катионам W^{5+} . При повышении температуры отжига WO_3 этот сигнал становится неразличим на фоне шума.

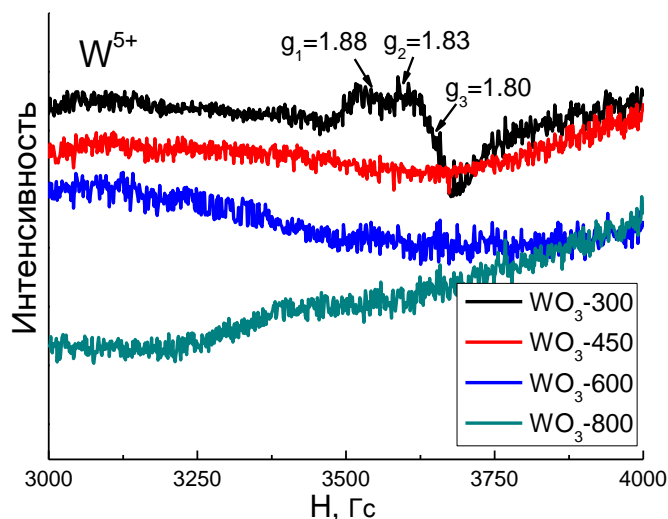


Рис. 45. Спектры ЭПР образцов немодифицированного WO_3 , полученных при различных температурах.

Концентрация спиновых центров W^{5+} в образце $\text{WO}_3\text{-}300$ составляет 6×10^{16} спин/г, что отвечает $\sim 2.3 \times 10^{-3}$ % от общего содержания W. По сравнению с данными РФЭС, процентное содержание W^{5+} , обнаруженное методом ЭПР в $\text{WO}_3\text{-}300$, меньше на три порядка. Расхождение может быть вызвано различными условиями измерения: высокий вакуум в установке РФЭС благоприятен для десорбции кислорода из WO_3 , глубина анализа методом РФЭС составляет несколько нм. Возникающий в результате дефицит кислорода на поверхности оксида вольфрама $\text{WO}_{3-\delta}$ обуславливает обнаружение W^{5+} во всех образцах методом РФЭС в завышенных количествах. Спектры ЭПР регистрировали при атмосферном давлении, при этом метод ЭПР анализирует весь объем образца. В связи с этим восстановленные катионы W^{5+} обнаружены только в образце $\text{WO}_3\text{-}300$ с наименьшими размерами наночастиц, для которых доля атомов, находящихся на поверхности, максимальна.

В образцах, модифицированных Pd, детектируется сигнал ЭПР от Pd^{3+} - центров (рис. 46, $g_1 = 2.15$, $g_2 = 2.02$) [151]. В образцах, модифицированных Ru, детектируется сигнал ЭПР от Ru^{3+} - центров ($g_1 = 2.08$, $g_2 = 1.95$) и слабый остаточный сигнал ЭПР от центров W^{5+} . При модифицировании Pd и Ru центры W^{5+} исчезают, вероятно, в результате взаимодействия с различными примесями и перехода в непарамагнитное состояние. Концентрация Pd^{3+} в образце $\text{WO}_3\text{-300/Pd}$ составляет $2 \cdot 10^{15}$ спин/г, концентрация Ru^{3+} в образце $\text{WO}_3\text{-300/Ru}$ составляет 10^{16} спин/г.

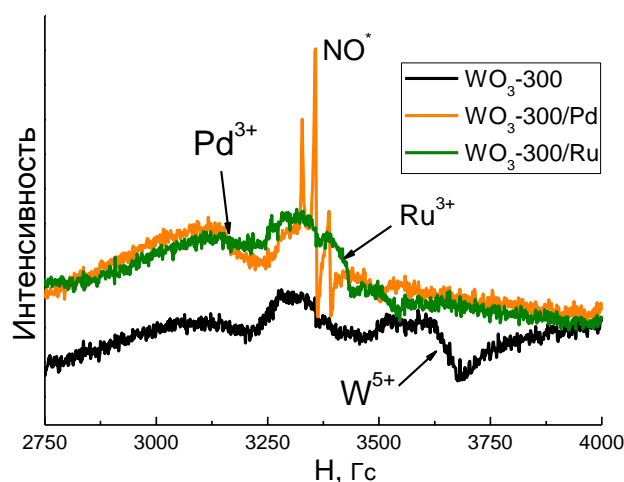


Рис. 46. Спектры ЭПР образцов $\text{WO}_3\text{-300}$, $\text{WO}_3\text{-300/Pd}$ и $\text{WO}_3\text{-300/Ru}$.

3.1.4. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического WO_3 с газами

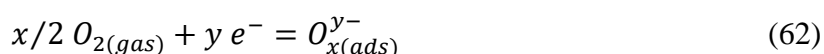
По литературным данным, немодифицированный WO_3 , как правило, проявляет более высокую чувствительность при обнаружении NO_2 , однако модифицирование поверхности кластерами PdO_x может повысить чувствительность WO_3 по отношению к CO , а кластерами RuO_y – по отношению к NH_3 . В данной работе были исследованы сенсорные свойства чистого и модифицированного WO_3 по отношению к газам NO_2 , NO , CO , NH_3 , H_2S , CH_4 . По отношению к NO_2 наибольшей чувствительностью обладает немодифицированный WO_3 ; введение RuO_y и PdO_x приводит к увеличению сенсорного отклика по отношению к NH_3 и CO , соответственно.

3.1.4.1. Взаимодействие нанокристаллического WO_3 с кислородом

В нанокристаллических системах ключевую роль в формировании сенсорного сигнала играет хемосорбция кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов. В

температурном интервале 25 - 300 °С взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью оксидов приводит к образованию молекулярных и атомарных хемосорбированных форм кислорода: O_2^- , O^- , O^{2-} . Хотя хемосорбированный кислород часто рассматривается в работах, посвященных исследованию сенсорных свойств WO_3 , типы и концентрация поверхностных форм кислорода в зависимости от температуры и параметров микроструктуры WO_3 не были установлены [152].

Формы хемосорбированного кислорода на поверхности WO_3 определяли по зависимости электрической проводимости от парциального давления кислорода. Оценку проводили в соответствии с ранее описанной моделью [66][153]. Хемосорбция O_2 приводит к захвату электронов на поверхности полупроводника n-типа:



Электрическая проводимость определяется концентрацией электронов на поверхности зерен (n_s). Согласно закону действующих масс, зависимость n_s от парциального давления кислорода газа $p(O_2)$ и типа хемосорбата $O_{x(ads)}^{y-}$ (т. е. параметров x и y) в газовой фазе может быть выражена как:

$$n_s^y = k_{des}/k_{ads} S[p(O_2)]^{-x/2} \quad (63)$$

где k_{des} и k_{ads} - константы скорости десорбции и адсорбции соответственно, а S -концентрация занятых для адсорбции кислорода мест на поверхности оксида. S является функцией n_s и зависит от размера частиц (d) по отношению к толщине (L) обедненного слоя, образующегося внутри полупроводника в результате хемосорбции кислорода. Для пористого слоя, состоящего из наночастиц с отношением $d < 2L$, т. е. в случае полного истощения зерен полупроводника электронами (случай плоских зон), проводимость (σ) зависит от парциального давления кислорода, согласно уравнению (64). В случае крупных частиц ($d > 2L$), то есть в случае изгиба зон из-за образования поверхностного потенциального барьера, проводимость σ зависит от парциального давления кислорода, согласно уравнению (65) [152][153].

$$\lg \sigma - \lg(1 - \sigma/\sigma_0) = constant - x/2y \lg[p(O_2)] \quad (\text{при } d < 2L), \quad (64)$$

$$\lg \sigma - 1/2 \lg(1 - \sigma_0/\sigma) = constant - x/2y \lg[p(O_2)] \quad (\text{при } d > 2L), \quad (65)$$

где σ - проводимость в присутствии кислорода, σ_0 -проводимость в инертной атмосфере (Ar). Согласно литературным данным, пороговый размер частиц WO_3 , $d = 2L = 33$ нм [154].

Коэффициент $x/2y$ определяется преобладающим типом частиц хемосорбированного кислорода. Например, известны три типа форм кислорода, хемосорбированных на полупроводнике n-типа (SnO_2) [155]: O_2^- ($x/2y = 1$) при 100-160 °С, O^- ($x/2y = 0.5$) при 200-350 °С и O^{2-} ($x/2y = 0.25$) при температурах выше 350 °С.

Исследование адсорбции кислорода на поверхности WO_3 проведено методом *in situ* изменения электропроводности в температурном интервале 25-300 °С и в диапазоне парциального давления кислорода $p(\text{O}_2) = 0-0.2$ атм. На рис. 47 представлено изменение сопротивления образца при ступенчатом повышении содержания кислорода в газовой фазе при температуре измерения 300°С.

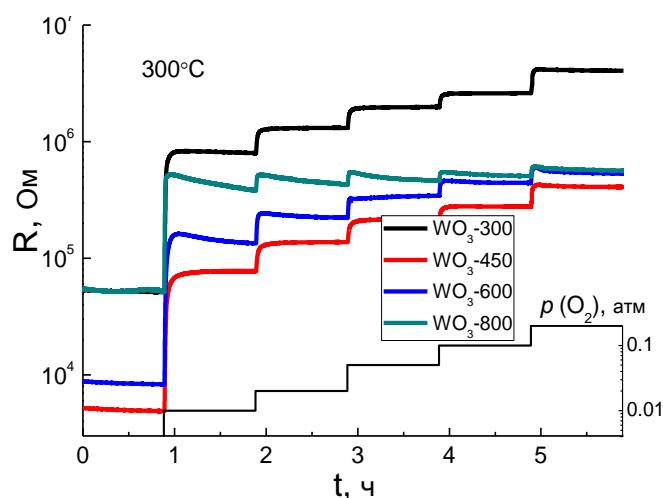


Рис. 47. Динамические сигналы сопротивления образцов WO_3 при ступенчатом повышении содержания кислорода в газовой фазе при 300 °С.

Для всех исследованных образцов при 100-300 °С с увеличением содержания кислорода в газовой фазе сопротивление возрастает. Зависимости проводимости от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнениям (64) и (65), представлены на рис. 48. Для образцов WO_3 со средним размером частиц $d_{(\text{ОКР})} = 7-25$ нм (WO_3 -300, 450, 600) зависимости проводимости от $p(\text{O}_2)$ линейны в координатах, отвечающих уравнению (64) (рис. 48а), и для образца WO_3 со средним размером частиц $d_{(\text{ОКР})} = 27-35$ нм (WO_3 -800) – линейны в координатах, отвечающих уравнению (65) (рис. 48б).

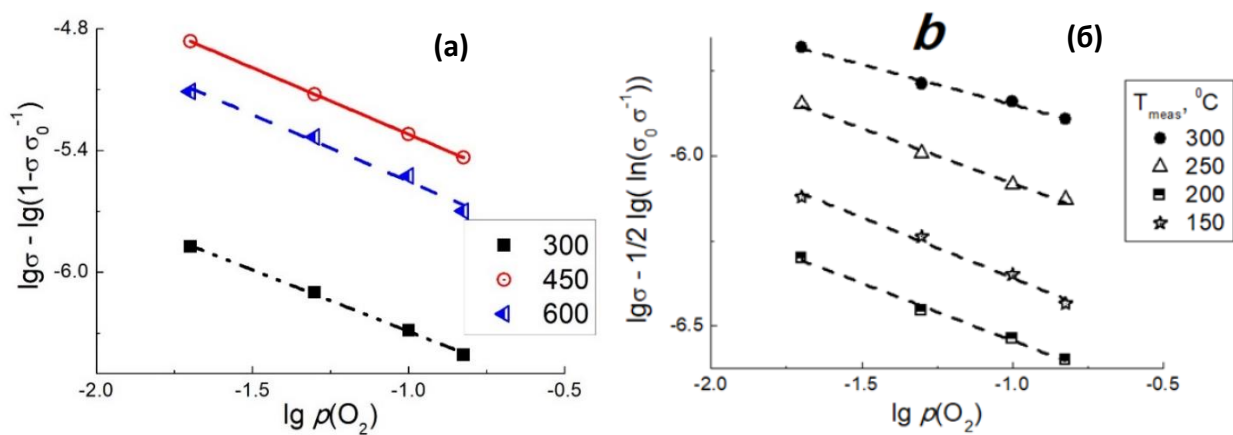


Рис. 48. Зависимость проводимости WO₃ от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнению (64) и (65): (а) для образцов WO₃-300, 450, 600 при 300°C; (б) для образца WO₃-800 при различных температурах.

По тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать значения коэффициента $\chi/2\gamma$ в уравнении и определить преобладающую форму хемосорбированного кислорода. Рассчитанные значения $\chi/2\gamma$ представлены на рис. 49. Для образцов со средним размером частиц менее 22 нм (WO₃-300 и 450) эти параметры близки к $\chi/2\gamma \approx 0.75$. Следовательно, кислород хемосорбируется в форме молекулярного O₂⁻ и атомарного O⁻ ионов. Для образцов WO₃ с более крупными нанокристаллами параметр $\chi/2\gamma$ уменьшается до 0.70-0.60 ($d_{\text{XRD}} = 23-25$ нм, WO₃-600) и 0.40-0.25 ($d_{\text{XRD}} = 27-35$ нм, WO₃-800) (рис. 49). Таким образом, при увеличении размера частиц WO₃ преобладающими формами хемосорбированного кислорода становятся атомарные ионы O⁻ и O²⁻. Аналогичное влияние размера частиц на преобладающий тип хемосорбированного кислорода было отмечено в литературе для других оксидов металлов n-типа проводимости (SnO₂ и In₂O₃) [153]. Эти экспериментальные факты были теоретически обоснованы в работе [156]: зерна диаметром (d) меньше двойной толщины обедненного слоя (L) полностью обеднены электронами вследствие их захвата на акцепторных поверхностных состояниях. Уровень Ферми оказывается смещен выше положения энергетического состояния O₂⁻, что делает энергетически выгодной молекулярную ионсорбцию на наночастицах при условии $d < 2L$:



В более крупных частицах ($d > 2L$) уровень Ферми находится ниже энергетического уровня O₂⁻, но выше уровней O⁻ и O²⁻. Это приводит к нестабильности молекулярных ионсорбатов и способствует их превращению в атомарные ионы.

$$O_{2(ads)}^- + e_{(bulk)}^- = 2O_{(ads)}^- \quad (67)$$

$$O_{(ads)}^- + e_{(bulk)}^- = O_{(ads)}^{2-} \quad (68)$$

Такое объяснение влияния положения уровня Ферми на тип хемосорбированных форм кислорода согласуется с нашими наблюдениями для нанокристаллического WO_3 . Как видно из рис. 49, на поверхности образцов WO_3 с размерами частиц ниже порогового размера $d < 2L = 33$ нм преобладает хемосорбция молекулярного O_2^- и атомарного O^- видов в соответствии с уравнениями (66) и (67). На поверхности WO_3 с размером частиц, достигающим 35 нм, т.е. превышающим удвоенную толщину обедненного слоя, кислород хемосорбируется, в основном, в виде атомарных ионов в соответствии с уравнениями (67) и (68). Отметим, что на спектрах РФЭС образцов WO_3 с различным размером частиц (рис. 39) не выявлено никакого изменения типа поверхностных форм кислорода. Это можно объяснить различными условиями измерения: спектры РФЭС зарегистрированы при комнатной температуре в условиях высокого вакуума, а измерения проводимости проведены *in situ* при температурах 150-300 °С и атмосферном давлении.

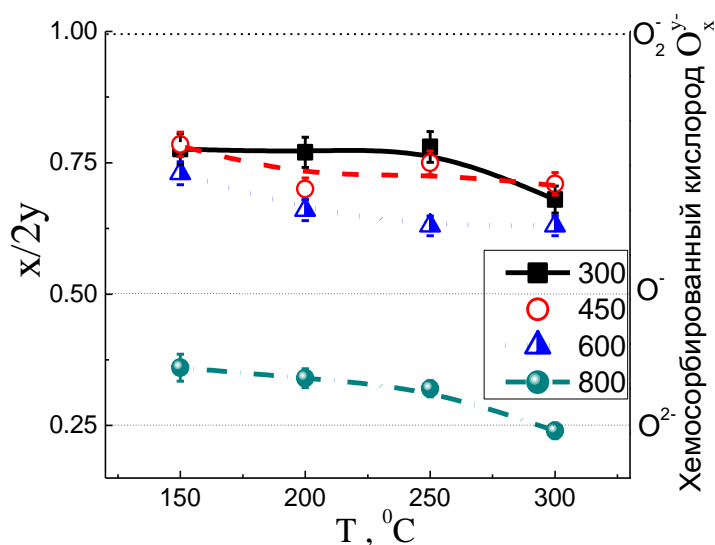


Рис. 49. Температурная зависимость параметра $x/2y$ и соответствующий тип хемосорбированного кислорода O_x^{y-} на поверхности нанокристаллического WO_3 с различными размерами частиц.

Преобладающий тип хемосорбированных форм кислорода в образцах WO_3 зависит от температуры. Для образцов WO_3 с размерами $d_{XRD} < 25$ нм с повышением температуры от 150 до 300 °С наблюдается возрастание доли атомарной формы O^- . Такое влияние температуры на преобладающую форму хемосорбированного кислорода характерно для полупроводниковых оксидов металлов n-типа. Это объясняется тем, что диссоциация

молекулярного кислорода и ионизация атомарных частиц до O^- и далее до O^{2-} ионов требуют термической активации [155]. Для образца WO_3 с размером $d_{XRD} = 27-35$ нм преобладающий тип хемосорбированного кислорода изменяется от однократно ионизированного O^- к двукратно ионизированному O^{2-} при повышении температуры от 150 до 300 °С.

3.1.4.2. Взаимодействие нанокристаллического WO_3 с NO_x

3.1.4.2.1. Сенсорные свойства нанокристаллического WO_3 по отношению к NO_x

В этом разделе рассмотрены сенсорные свойства WO_3 по отношению к NO_2 и NO при различных температурах и влажности. На рис. 50а и б представлен ход изменения сопротивления материалов WO_3-300 , WO_3-450 , WO_3-600 , WO_3-800 при периодическом введении в воздух 1 ppm NO_2 и 5 ppm NO в температурном интервале 300-25 °С. Сопротивление WO_3 с наименьшим размером частиц (7-9 нм, WO_3-300) примерно в 10 раз выше, чем сопротивление образцов с более крупными наночастицами WO_3 (WO_3-800). Это согласуется с тем, что с уменьшением удельной площади поверхности снижается концентрация поверхностных форм кислорода (рис. 39), выступающих в качестве акцепторов электронов. Для всех образцов наблюдается обратимое повышение сопротивления в присутствии NO_2 и NO в воздухе, и снижение к исходному значению в чистом воздухе. Таким образом, оба оксида азота NO_2 и NO выступают в качестве газов-окислителей, т.е. акцепторов электронов (реакции (22) и (23)) [157].

На рис. 50в и г приведены температурные зависимости величин сенсорного сигнала по отношению к 1 ppm NO_2 и 5 ppm NO , соответственно. Наибольший сенсорный отклик наблюдается для образца WO_3-300 . Сенсорная чувствительность к обоим целевым газам уменьшается с увеличением размеров частиц WO_3 . Поскольку и NO_2 , и NO проявляют себя как акцепторы электронов при взаимодействии с поверхностью WO_3 , этот эффект может быть связан с высокой концентрацией W^{5+} в образце с наименьшими наночастицами WO_3 (рис. 45). Падение чувствительности с увеличением размера зерен может быть связано с уменьшением удельной площади поверхности, доступной для взаимодействия с NO_x .

При детектировании NO_2 и NO максимальные величины сигнала для всех образцов достигаются при низкой температуре (100 °С). С понижением температуры от 300 до 100 °С

сенсорный сигнал увеличивается. Это обусловлено смещением равновесия адсорбции-десорбции в сторону адсорбции на поверхности WO_3 . При дальнейшем снижении температуры измерений уменьшение сигнала связано с кинетическими затруднениями релаксации сопротивления после взаимодействия с NO_2 .

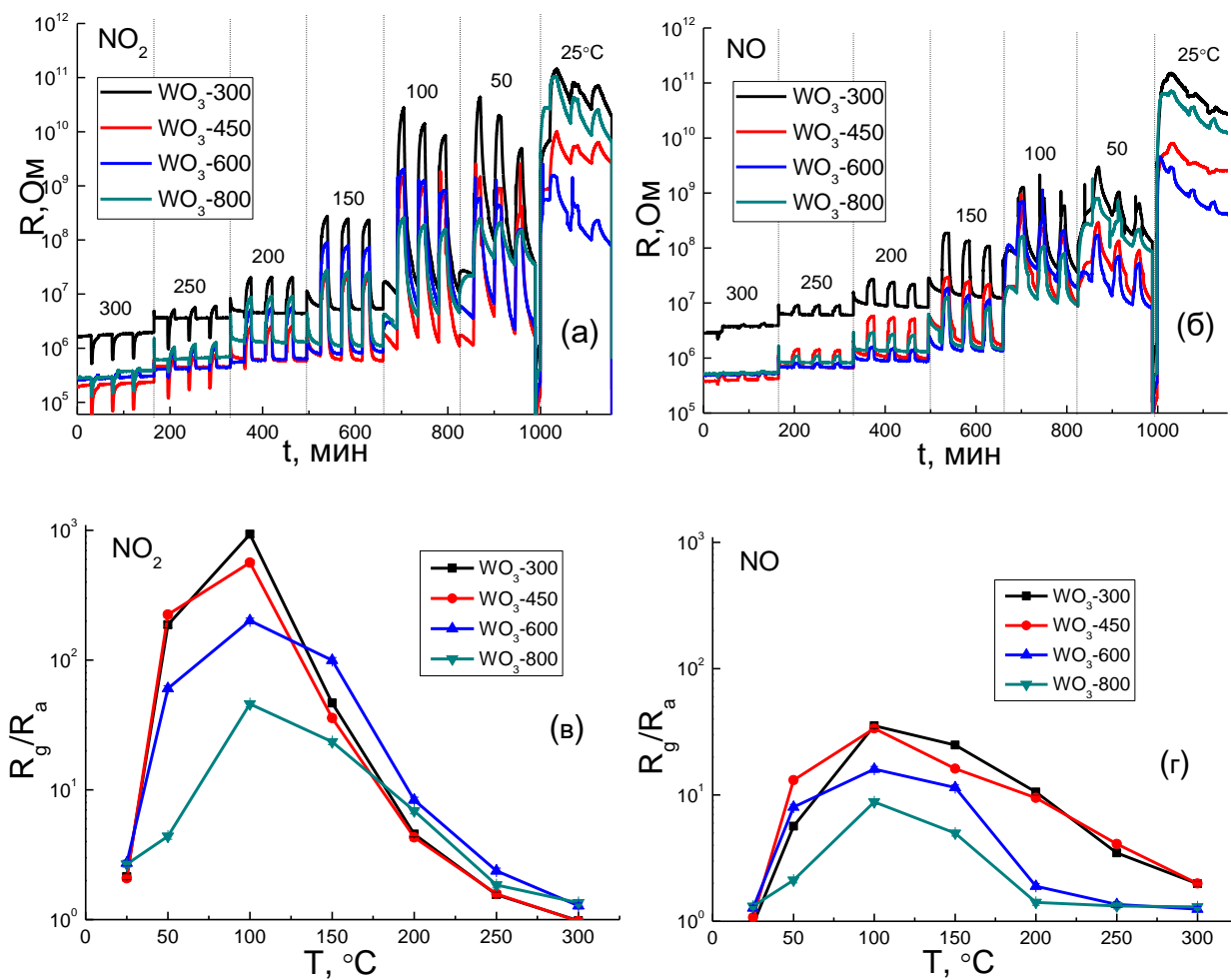


Рис. 50. Изменение сопротивления образцов WO_3 при циклическом изменении состава газовой фазы и температурные зависимости сенсорного отклика при детектировании 1.0 ppm NO_2 (а, в) и 5.0 ppm NO (б, г) в сухом воздухе.

Время отклика было определено как время, необходимое для достижения 90% отклика сенсора после введения детектируемого газа в атмосферу, время релаксации сигнала – как время, необходимое для достижения 90% изменения R после удаления детектируемого газа из атмосферы. Время отклика при детектировании NO_2 в сухом воздухе составляет 6-10 мин независимо от размера зерна WO_3 , рабочей температуры и влажности. Время релаксации сигнала увеличивается с 1-3 мин до 9-13 мин при снижении температуры с $200-300^\circ\text{C}$ до 100°C . При комнатной температуре восстановление исходного сопротивления сенсоров

после взаимодействия с NO_2 было неполным в течение периода до 30 мин. Время отклика при детектировании NO составляет 4-8 мин и не зависит от размера частиц WO_3 , температуры и влажности. Время релаксации сигнала после воздействия NO составляет 1-5 мин. при 200-300 °С. При 100-150 °С время релаксации составляет 8-10 мин. для образцов WO_3 -600 и WO_3 -800 с размером зерен 23-35 нм (WO_3 -800) и увеличивается до 15-17 мин. для образца WO_3 -300 и WO_3 -450 с размером зерен 7-22 нм.

Динамическое изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 при детектировании различных концентраций NO_2 и NO при температуре 100 °С показано на рис. 51. Сенсоры на основе WO_3 проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления ($T=100$ °С, в сухом воздухе) вплоть до 0.1 ppm NO_2 и 0.2 ppm NO в воздухе, что ниже ПДК_{р.з.} (1 ppm для NO_2 и 2.5 ppm NO).

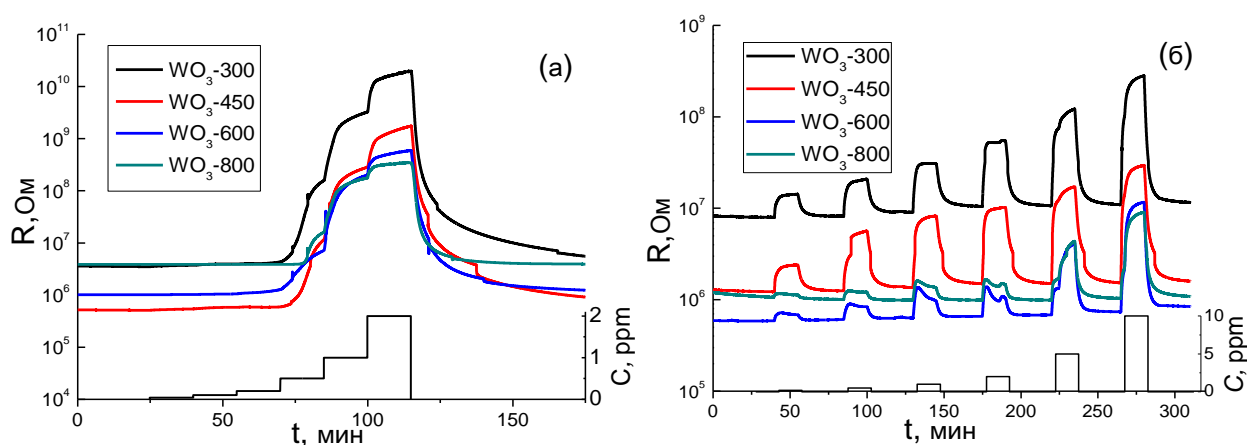


Рис. 51. Динамическое изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 при детектировании различных концентраций NO_2 (а) и NO (б) при температуре 100 °С.

Зависимость сенсорного сигнала от концентрации анализируемого газа может быть выражена степенным законом [66]:

$$S \sim C^\alpha \quad (69)$$

Полученные величины сенсорного отклика по отношению к NO_2 и NO в зависимости от концентрации детектируемого газа линейризуются в двойных логарифмических координатах (рис. 52). Показатель степени α (уравнение (69)) зависит от детектируемого газа, параметров микроструктуры и типа активных центров на поверхности чувствительного материала.

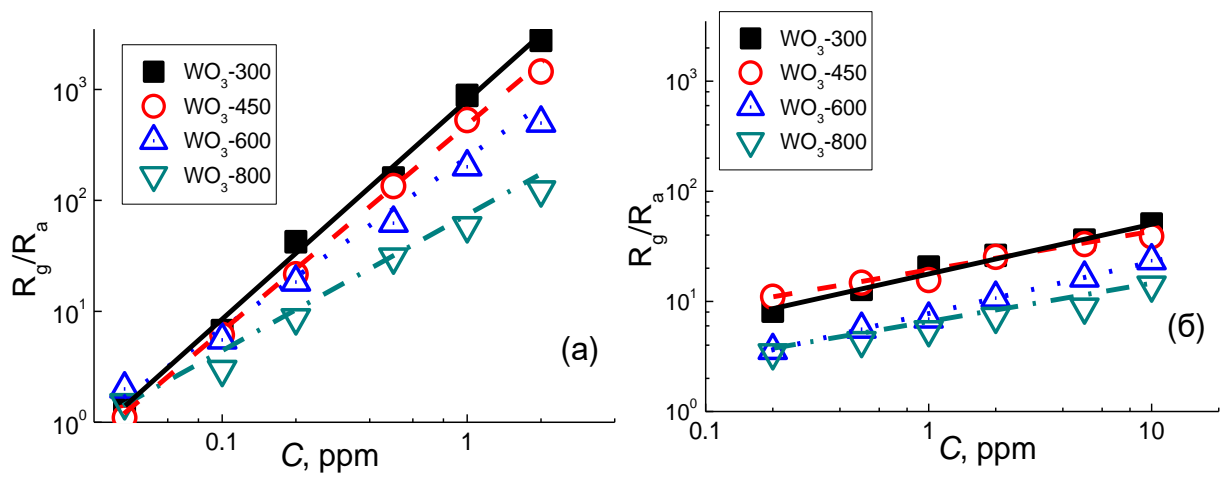


Рис. 52. Зависимость величины сенсорного отклика WO_3 от концентрации NO_2 (а) и NO (б) ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$, в сухом воздухе).

Динамическое изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 при детектировании 1 ppm NO_2 и 5 ppm NO ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$) при влажности воздуха 0-90% RH приведено на рис. 53 (а, б). Сенсорный сигнал (рис. 53 (в, г)) монотонно снижается с повышением относительной влажности, вероятно, это связано с молекулярной адсорбцией воды, блокирующей поверхностно-активные центры, ответственные за адсорбцию NO_2 . Однако чувствительность к NO_x сохранялась даже при относительной влажности воздуха 90%, что является многообещающим результатом при низкой рабочей температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$.

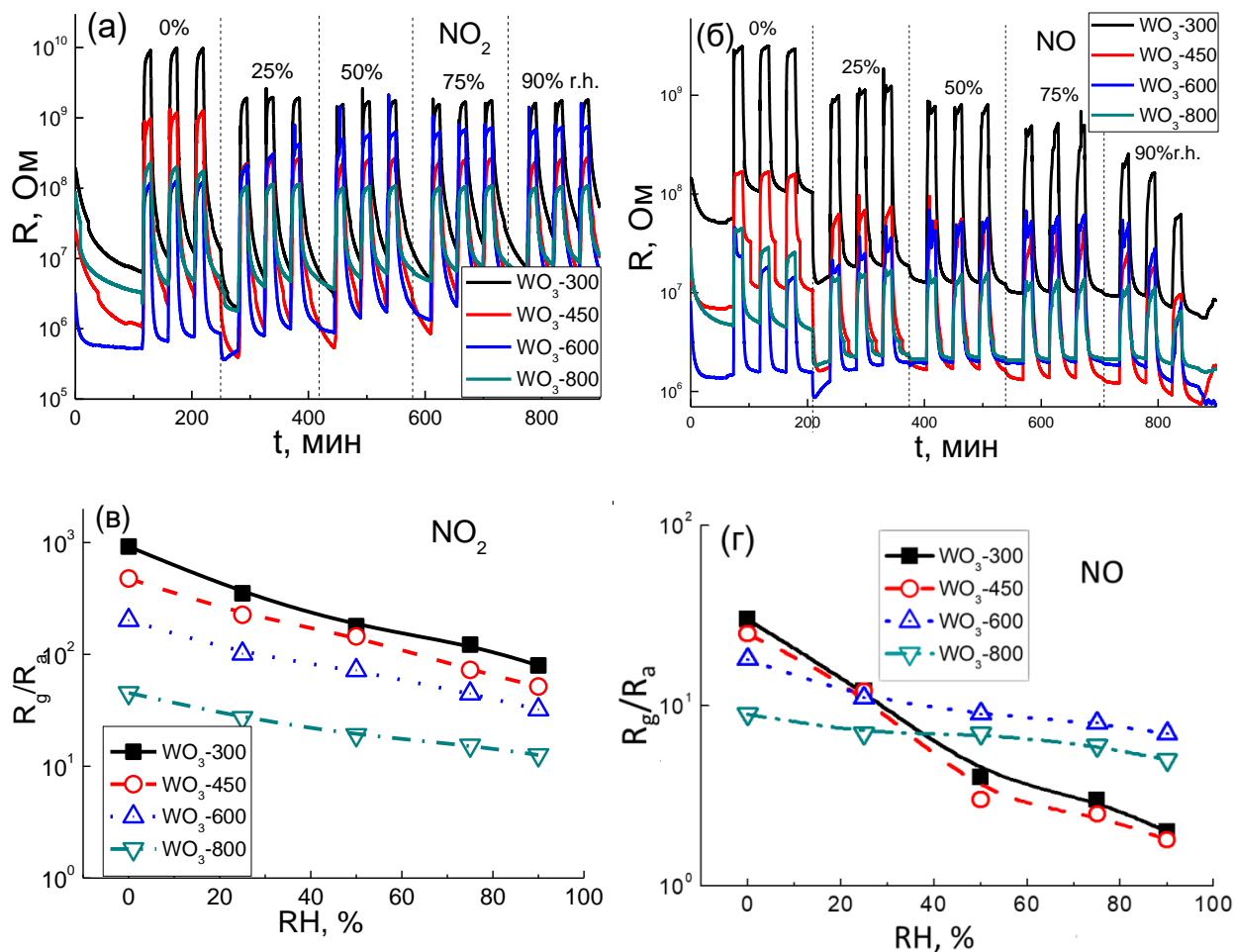


Рис. 53. Динамическое изменение сопротивления и величины сенсорных сигналов образцов WO_3 при детектировании 1 ppm NO_2 (а, в) и 5 ppm NO (б, г) при переменной влажности ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$).

3.1.4.2.2. Исследование взаимодействия WO_3 с оксидами азота методом DRIFT

Взаимодействие WO_3 с оксидами азота исследовали методом DRIFT, спектры показаны на рис. 54 и 55. В спектрах наблюдаются полосы валентных колебаний связей $W = O$ при 2060 и 1850 cm^{-1} и деформационных колебаний терминальной связи $W-OH$ при 1410 cm^{-1} , а также валентных колебаний $O-H$ групп (3450-3000 cm^{-1}) и деформационных колебаний молекул H_2O (1620 cm^{-1}) [83]. Исследование взаимодействия «твердое тело – газ» между WO_3 и оксидами азота проводили методом DRIFT в следующих трех режимах: а) адсорбция при комнатной температуре, б) адсорбция при 100 $^\circ\text{C}$ в сухой среде, имитирующей оптимальные условия детектирования, и в) реакция при 100 $^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха 90%.

Соответствующие спектры DRIFT при воздействии 2 ppm NO_2 показаны на рис. 54, и спектры DRIFT при воздействии 20 ppm NO – на рис. 55. Общей особенностью спектров,

возникающей в результате взаимодействия с обоими оксидами азота, является снижение фонового поглощения из-за снижения концентрации электронов в кристаллических зернах полупроводника, а также появление пиков обертонов колебаний связей W-O и пиков, отвечающих колебаниям связей в различных азотсодержащих анионах. Стоит отметить, что в образце с наночастицами максимального размера (27-35 нм, WO₃-800) спектральных изменений не обнаружено, что объясняет его более низкую чувствительность к NO_x. Все спектральные изменения, наблюдаемые при 100 °С, были обратимыми. После воздействия NO_x спектры DRIFT восстанавливаются к исходному виду в чистом воздухе в течение 1.5 часов при 100 °С

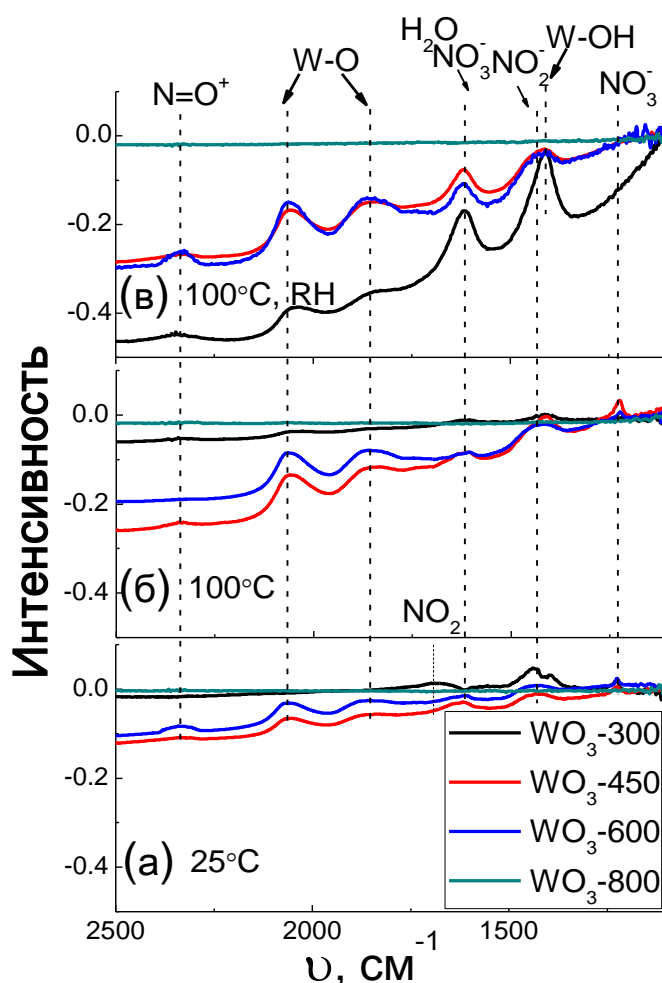


Рис. 54. Спектры DRIFT WO₃ с различными размерами частиц при воздействии 2 ppm NO₂ при 25 °С (а); в сухом воздухе при 100 °С (б); во влажном воздухе (90% RH) при 100 °С (в).

При комнатной температуре адсорбция NO₂ сопровождается появлением полосы при 1680-1630 см⁻¹, соответствующей асимметричным валентным колебаниям адсорбированного NO₂ (рис. 54а). Полоса при 1450-1390 см⁻¹ может быть отнесена к валентным N=O

колебаниям монодентатного нитрита или асимметричным валентным колебаниями нитрит-ионов NO_2^- [158]. Нитрит-анион NO_2^- образуется в результате одноэлектронного восстановления адсорбированного диоксида азота. Широкая низкоинтенсивная полоса при $2350\text{-}2330\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена колебаниями $\text{N}=\text{O}$ в катионе нитрозония NO^+ , но также может быть отнесена к обертонам колебаний $\text{W}-\text{O}$. Пик при 1210 см^{-1} , вероятно, отвечает валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{O}$ в монодентатных нитритах. Широкие полосы при 2060 см^{-1} и 1850 см^{-1} обусловлены обертонами колебаний $\text{W}-\text{O}$ и отражают окисление поверхности оксида вольфрама за счет заполнения кислородных вакансий (V_O) [158].

Взаимодействие с NO_2 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ также приводит к появлению полос колебаний $\text{W}-\text{O}$ при 2060 см^{-1} , 1850 см^{-1} и NO^+ при $2350\text{-}2330\text{ см}^{-1}$, что указывает на окисление поверхности WO_3 и вероятное появление NO^+ (рис. 54б). По сравнению с адсорбцией NO_2 при комнатной температуре, полоса при $1430\text{-}1420\text{ см}^{-1}$ более узкая и смещается в область низких волновых чисел, что указывает на ее принадлежность нитрит-ионами NO_2^- [158]. Две полосы с сопоставимыми интенсивностями и уширениями, наблюдаемые при $1630\text{-}1610\text{ см}^{-1}$ и $1225\text{-}1220\text{ см}^{-1}$, относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям NO_2 мостиковых нитратных групп (NO_3^-).

При взаимодействии WO_3 с NO_2 во влажном воздухе наблюдается появление тех же пиков, что и при взаимодействии в сухом воздухе (рис. 54в). Кроме того, изменения спектров для образца с наименьшими наночастицами WO_3 ($\text{WO}_3\text{-}300$) более выражены, чем в сухом воздухе. Это можно объяснить тем, что образец имеет большую удельную поверхность, доступную для взаимодействия с NO_2 и H_2O . Снижение фона ИК-спектров и увеличение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям $\text{W}-\text{O}$, может быть обусловлено совместным окислительным действием паров воды и NO_2 [105]. Вывод об адсорбции паров воды в присутствии NO_2 на этом образце также может быть сделан на основе высокой интенсивности пиков при 1620 см^{-1} (деформационного колебания H_2O), 1410 см^{-1} (деформационного колебания $\text{W}-\text{O}-\text{H}$) и 3220 см^{-1} (валентного колебания $\text{O}-\text{H}$) (рис. 54в, вставка). Колебания, отвечающие мостиковым нитратным частицам при $1220\text{-}1225\text{ см}^{-1}$, хотя и отсутствовали на спектре этого образца, все же были различимы на спектрах WO_3 с размерами зерен $19\text{-}25\text{ нм}$.

Основным отличием спектров адсорбции NO на WO_3 по сравнению с NO_2 является отсутствие пиков нитрат-аниона при 1210 см^{-1} (рис. 55а). Полоса при $1430\text{-}1420\text{ см}^{-1}$,

наблюдаемая на спектрах WO_3 (с размером зерен 19-25 нм), вероятно, обусловлена колебаниями нитрит-ионов NO_2^- , независимо от типа нитрита. Поверхность WO_3 также окисляется в этих условиях, как следует из увеличения ИК-поглощения в области колебаний W-O при 2060 см^{-1} и 1850 см^{-1} . Полоса адсорбированного NO_2 при $1680\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ наблюдается только в спектре WO_3 с размером зерен 7-9 нм ($\text{WO}_3\text{-}300$).

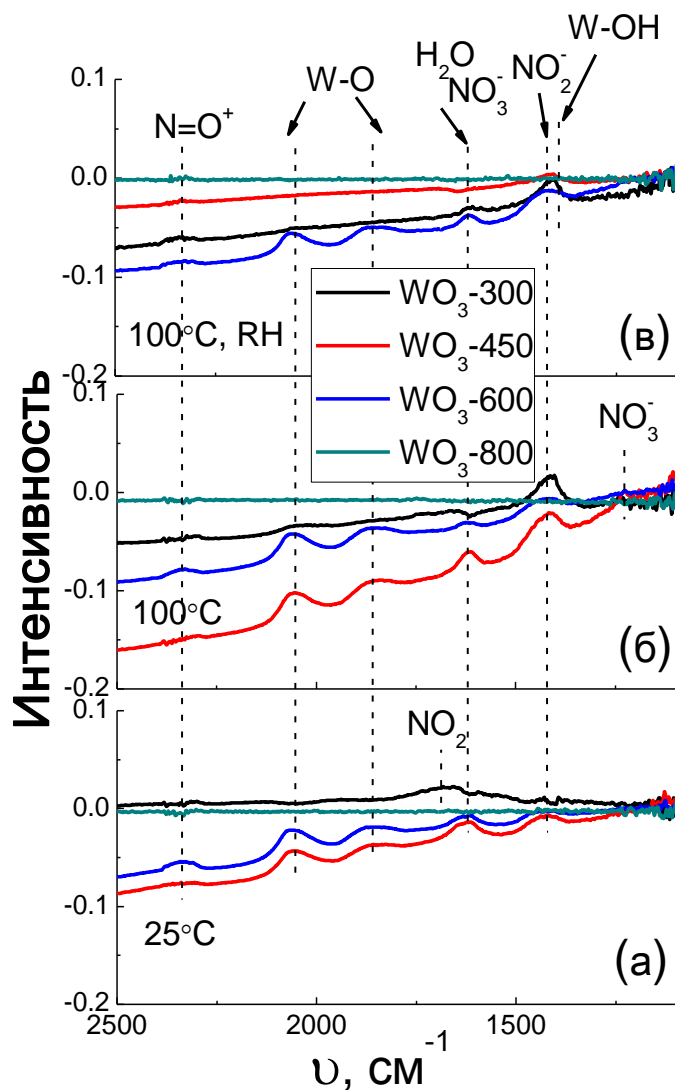


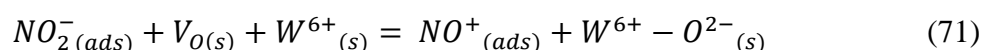
Рис. 55. Спектры DRIFT WO_3 с различными размерами частиц при воздействии 20 ppm NO при 25°C (а); в сухом воздухе при 100°C (б); во влажном воздухе (90% RH) при 100°C (в).

Взаимодействие с NO при 100°C приводит к появлению различных пиков на спектрах WO_3 , отличающегося размерами частиц (рис. 55б). Для образца с наименьшим размером частиц (7-9 нм, $\text{WO}_3\text{-}300$) более сильными пиками являются пик нитрит-ионов NO_2^- ($1430\text{-}1420 \text{ см}^{-1}$), а также наблюдается слабые полосы адсорбированных NO_2 ($1670\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$), W-O связей (2060 см^{-1} , 1850 см^{-1}) и NO^+ ($2350\text{-}2330 \text{ см}^{-1}$). На спектрах образцов с

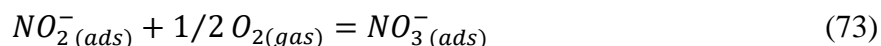
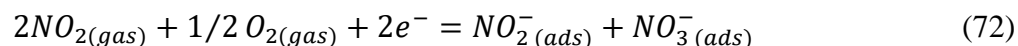
размерами зерен WO_3 19-25 нм наблюдаются те же полосы, но пик адсорбированного NO_2 исчезает. В то же время пики, при 1610 см^{-1} и 1225 см^{-1} отвечающие колебаниям NO_3^- , увеличиваются.

Изменения спектральных характеристик в присутствии NO во влажном воздухе были менее заметными (рис. 55в), по сравнению с взаимодействием с NO в сухом воздухе (рис. 55б) или с NO_2 в условиях сухого и влажного воздуха (рис. 54). Слабые пики во влажности приходятся на $2350\text{-}2330\text{ см}^{-1}$, 1620 см^{-1} и 1410 см^{-1} . Пики нитрит-ионов при $1430\text{-}1420\text{ см}^{-1}$ уменьшаются, а пики нитрат-ионов при $1225\text{-}1220\text{ см}^{-1}$ исчезают. Отсутствие пиков W-O при 2060 см^{-1} и 1850 см^{-1} и наличие полосы при $2350\text{-}2330\text{ см}^{-1}$ указывают на то, что последняя обусловлена NO^+ , а не обертонами W-O. Более заметные пики, отвечающие колебаниям H_2O (1620 см^{-1}), W-OH (1410 см^{-1}) в спектре WO_3 с размером зерен 7-9 нм, могут быть обусловлены влиянием продуктов окисления NO на хемосорбцию воды.

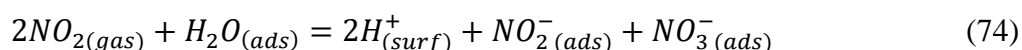
Таким образом, в настоящей работе методом *in situ* DRIFT проведено исследование взаимодействия NO_2 и NO с поверхностью WO_3 . На основании полученных данных можно сделать выводы о возможном пути формирования сенсорного отклика при детектировании оксидов азота. Оба оксида азота во взаимодействии с WO_3 выступают как газы-окислители в следующих условиях: концентрация NO_x в воздухе в диапазоне 0.04-10 ppm, температура в диапазоне 25-300 °C и относительная влажность в диапазоне 0-90%. Поведение NO_2 согласуется с более высоким сродством к электрону и окислительно-восстановительным потенциалом NO_2/NO_2^- , по сравнению с кислородом (параметры приведены в разделе 1.4.2). Появление колебаний поверхностных групп на спектрах DRIFT при комнатной температуре (рис. 54а), позволяет предположить, что адсорбция NO_2 на WO_3 осуществляется следующими возможными путями:



где e^- обозначает свободный электрон в WO_3 и может быть интерпретирован как дополнительный электрон, связанный с катионами W^{5+} , наблюдаемыми методами РФЭС и ЭПР. Образование нитро-групп, нитрат-ионов и окисление поверхности WO_3 выявлено при исследованиях, проведенных при 100 °C (рис. 54б). Установлено, что взаимодействие с NO_2 происходит в соответствии с уравнениями (72) и (73).



Взаимодействие WO_3 с диоксидом азота во влажном воздухе включало реакции с NO_2 по уравнениям (70)–(73) и хемосорбцию воды, о чем свидетельствуют пики, наблюдаемые на спектрах DRIFT (рис. 54в). Интенсивность пиков в спектрах DRIFT во влажном воздухе не ослабевает, что указывает на то, что чувствительность WO_3 к NO_2 сохраняется в широком диапазоне влажности. Присутствие NO_2 способствует хемосорбции H_2O , что может быть объяснено следующей реакцией на поверхности WO_3 :



Температурные зависимости сенсорных сигналов WO_3 по отношению к NO_2 и NO подобны, в обоих случаях максимальная чувствительность наблюдается при температуре 100 °С (рис. 50). При этом можно предположить, что механизмы сенсорной чувствительности аналогичны, или в обоих случаях сенсорная чувствительность обусловлена NO_2 . В случае детектирования NO в воздухе некоторое количество NO_2 может быть образовано в результате газофазной реакции окисления NO кислородом воздуха.

Кроме того, величина сенсорного сигнала WO_3 по отношению к 1 ppm NO_2 была на один-два порядка выше, чем величина отклика по отношению к 5 ppm NO (рис. 50). Это означает, что даже следовое количество NO_2 , образованного в результате окисления NO кислородом воздуха (уравнение (18)), может вызвать сенсорный отклик WO_3 на присутствие NO в воздухе. Для проверки этой гипотезы в нашей работе проанализировали зависимости сенсорных сигналов от концентрации целевых газов при 100 °С. Зависимости сенсорных сигналов от концентрации NO_2 и NO соответствуют степенному закону, что характерно для пористых чувствительных слоев на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов n-типа [159]. Предполагая, что сенсорные сигналы к NO маскируются сигналами к образующемуся в газовой фазе NO_2 , т. е. $S(NO) \approx S(NO_2 \text{ от окисления } NO)$, мы оценили концентрацию NO_2 в газовом потоке NO и воздуха, используя зависимость сенсорного сигнала от концентрации NO_2 . На рис. 56 показаны графики зависимости между расчетной начальной концентрацией NO_2 и концентрацией NO в воздухе. Графики могут быть линеаризованы в логарифмических осях, подразумевающих отношение:

$$C(NO_2) \sim C(NO)^\alpha \quad (75)$$

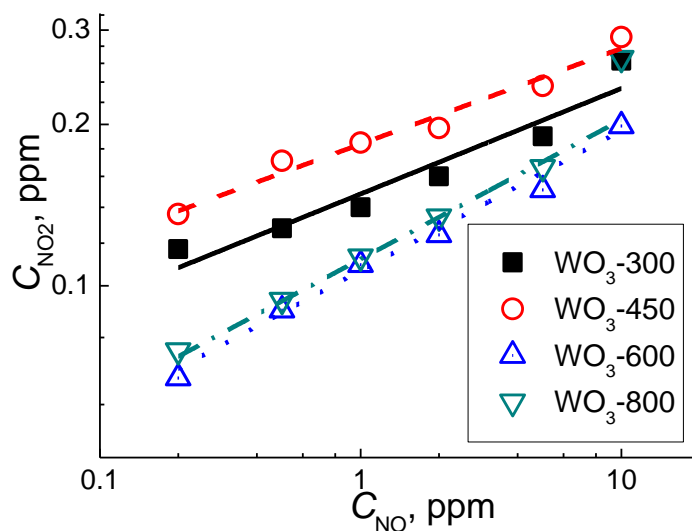


Рис. 56. Концентрация NO_2 в газовой смеси NO и воздух, оцененная по сенсорным сигналам WO_3 с различным размером зерен исходя из предположения, что последние контролировались NO_2 , образующимся при газофазном окислении NO в воздухе.

Показатель α в уравнении (75) находится в диапазоне 0.18-0.22 для образцов WO_3 с различным размером частиц. Однако, согласно закону действия масс, уравнение (76) является уравнением второго порядка для концентрации NO [160]:

$$dC(NO_2)/dt = k \times C(NO)^2 \times C(O_2) \quad (76)$$

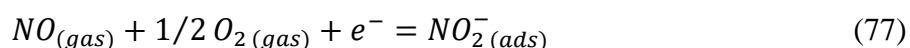
Таким образом, в течение фиксированного периода времени (при условии, что расход целевого газа и объем измерительного устройства постоянны) концентрация образующегося NO_2 должна быть пропорциональна квадрату концентрации NO ($\alpha = 2$). Из несоответствия экспериментальных и теоретических значений параметра α сделан вывод, что сенсорный отклик WO_3 на NO не обусловлен реакцией окисления NO_2 в газовой фазе (уравнение (18)).

Однако появление NO_2 в газовой смеси NO и воздуха вследствие газофазного окисления было подтверждено аналогичными спектрами DRIFT, наблюдаемыми при воздействии NO_2 (рис. 54) и NO (рис.55). При комнатной температуре адсорбция NO на WO_3 приводила к образованию таких же поверхностных групп (рис. 55a), как и адсорбция NO_2 (рис. 54a). Спектры DRIFT в условиях взаимодействия WO_3 с NO при 100 °C в сухом воздухе (рис. 55б), похожи на спектры DRIFT при воздействии в NO_2 , за исключением WO_3 с наименьшим размером частиц (рис. 54б). NO может быть в некоторой степени окислен в газовой фазе, согласно уравнению (18), и взаимодействие с полученным NO_2 происходит, как показано в уравнениях (70)-(73).

Степень преобразования NO в NO_2 оценивается примерно в 10 %, поскольку появление

пиков с сопоставимыми интенсивностями было вызвано при взаимодействии как с 2 ppm NO₂, так и в 10 раз большей концентрацией (20 ppm) NO, соответственно, как показано на рис. 54 и 55. Стоит отметить, что разница между сенсорными сигналами по отношению к 5 ppm NO и 1 ppm NO₂ превышает 10 %, это не согласуется с тем, что формирование сенсорного отклика WO₃ при детектировании NO обусловлено реакцией с NO₂, образованным в газовой фазе. Однако основное различие было обнаружено при исследовании влияния влажности на взаимодействие с NO (рис. 55в). Уменьшение интенсивности пиков нитро-групп и исчезновение пиков нитратных ионов свидетельствуют о том, что присутствие влажности препятствует адсорбции NO₂ в результате газофазного окисления NO. Отличие от случая взаимодействия с NO₂ и H₂O может быть связано с тем, что NO не является кислотным оксидом и не взаимодействует с водой, как это свойственно для NO₂ (уравнение 74).

Таким образом, на основе исследования DRIFT в сухом воздухе взаимодействие WO₃ с NO может быть ошибочно описано реакцией с NO₂, полученным в результате окисления NO в воздухе (уравнение 18). Однако концентрации NO₂, аппроксимированные по сенсорным сигналам, не совпадают с концентрациями NO в воздухе (рис. 56), и было обнаружено отчетливое влияние влажности на спектры DRIFT WO₃, взаимодействующего с NO₂. Для объяснения увеличения сопротивления сенсоров и эволюции нитритов ионов (NO₂⁻) в спектрах DRIFT (рис. 55б и в), было выдвинуто предположение, что сенсорная чувствительность определяется следующей реакцией на поверхности WO₃:



Дальнейшие превращения нитро-групп на поверхности WO₃ могут протекать в соответствии с уравнениями (71) и (73), которые объясняют появление NO₃⁻ и NO⁺, а также образование связи W-O при воздействии NO на WO₃. Во влажном воздухе реакция с NO (уравнение 77) может быть затруднена за счет конкурентной адсорбции воды, что следует из уменьшения интенсивности колебаний адсорбированных частиц NO₂⁻ и связей W-O в спектрах DRIFT (рис. 55в). Отличие реакции (77) от газофазного окисления (уравнение (18)) состоит в том, что в этом случае существенна роль поверхности WO₃ (адсорбционные центры, донорные центры W⁵⁺), которая включает химически адсорбированный кислород вместо газообразного кислорода. В таком случае, механизм взаимодействия с NO может

зависеть от объемных и поверхностных свойств материалов и условий проведения сенсорных измерений. Это может объяснить несоответствие между предлагаемыми путями формирования сенсорного отклика при детектировании NO различными полупроводниковыми оксидами [111]. Таким образом, более низкая чувствительность WO₃ к NO, по сравнению с NO₂, должна быть обусловлена различными начальными этапами в процессах взаимодействия NO и NO₂ с поверхностью полупроводникового оксида. Взаимодействие с NO₂ является одноэлектронным восстановлением (уравнение 70), что обусловлено сильной окислительной активностью диоксида азота и наличием донорных центров (W⁵⁺, кислородная вакансия) в WO₃. Взаимодействие с NO (уравнение (77)) представляет собой, по существу, окисление целевого газа с участием кислорода на поверхности WO₃. Это должно быть основной причиной различий чувствительности по отношению к NO₂ и NO, хотя продукты, образующиеся на поверхности в обоих случаях, сходны. Общая реакция (уравнение 77) может протекать через различные стадии. Например, предложенный в литературе процесс восстановления NO до NO⁻ [118], не подтверждается проведенными в настоящей работе исследованиями методом спектроскопии DRIFT. Поэтому предполагается, что образованный NO⁻ анион сразу окисляется кислородом до NO₂⁻ и NO₃⁻. Дальнейшие исследования адсорбции оксидов азота на поверхности оксида вольфрама в бескислородной среде могут быть полезны для проверки предлагаемого механизма формирования сенсорного отклика.

3.1.4.3. Взаимодействие WO₃ с CO

3.1.4.3.1. Сенсорные свойства WO₃ по отношению к CO

Сенсорные свойства оксида вольфрама по отношению к CO исследовали в интервале температур 25-300 °C в диапазоне концентрации 5-200 ppm. Ход изменения сопротивления образцов WO₃, WO₃/Pd и WO₃/Ru при периодическом введении в воздух импульсов 20 ppm CO в температурном интервале 25-300 °C представлен на рис. 57. Поскольку в воздухе CO проявляет свойства газа-восстановителя, для всех исследованных образцов, наблюдается обратимое снижение сопротивления при введении в воздух примеси CO, и последующее увеличение сопротивления в чистом сухом воздухе.

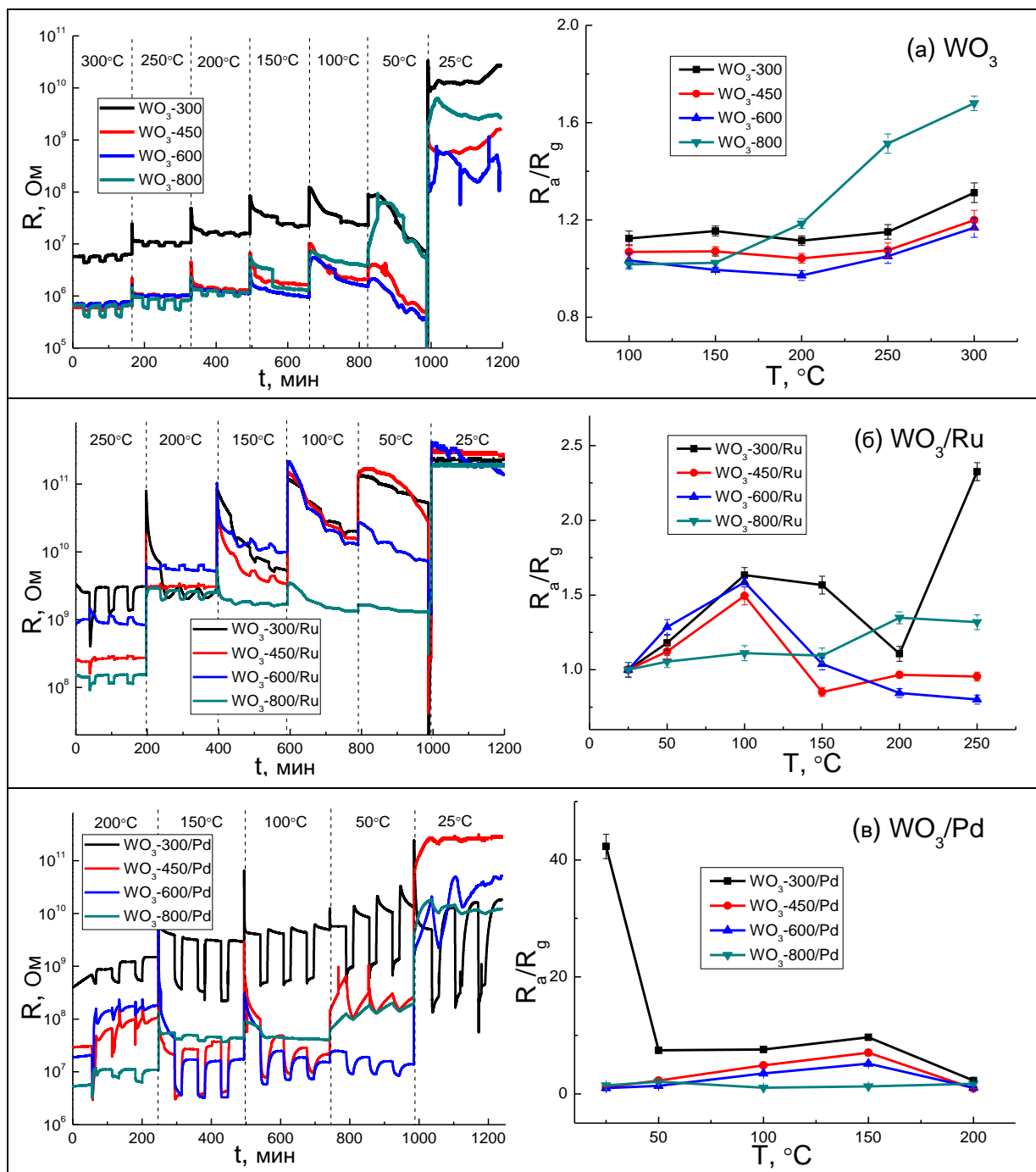


Рис. 57. Изменение сопротивления образцов WO_3 (а), WO_3/Pd (б) и WO_3/Ru (в) при циклическом изменении состава газовой фазы и температурные зависимости сенсорного отклика при детектировании 20 ppm CO в сухом воздухе.

Как видно на рис. 57, при увеличении размера частиц WO_3 сопротивление сенсоров уменьшается. Это может быть связано с образованием каналов объемной проводимости в образцах, отожжённых при высоких температурах. Сопротивление модифицированных палладием и рутением образцов превышает сопротивление немодифицированного WO_3 . Это может быть объяснено электроноакцепторным эффектом нанесенных кластеров PdO_x и

RuO_y . Как видно из рис. 57в, по сравнению с WO_3 и WO_3/Ru , для образцов WO_3/Pd характерно более выраженное изменение сопротивления при введении CO , а также заметное увеличение скорости отклика при действии CO и скорости релаксации сигнала на воздухе.

При детектировании CO сенсорный отклик для образцов WO_3 и WO_3/Ru проявляется при наивысшей температуре измерений 250 и 300 °C (рис. 58). Это косвенно указывает на то, что в этих материалах CO окисляется ионными адсорбатами O_2^- и O^- с формированием сенсорного отклика в результате процессов, описанных уравнениями (27) и (28). Напротив, в материалах WO_3/Pd наблюдается противоположная тенденция (рис. 58): величина сенсорного отклика максимальна при комнатной температуре и уменьшается с увеличением температуры измерений. На примере нанокристаллических материалов на основе SnO_2 показано [159], что в присутствии кластеров палладия изменяется механизм окисления CO на поверхности полупроводникового оксида, что приводит к повышению чувствительности и изменению температурной зависимости сенсорного отклика.

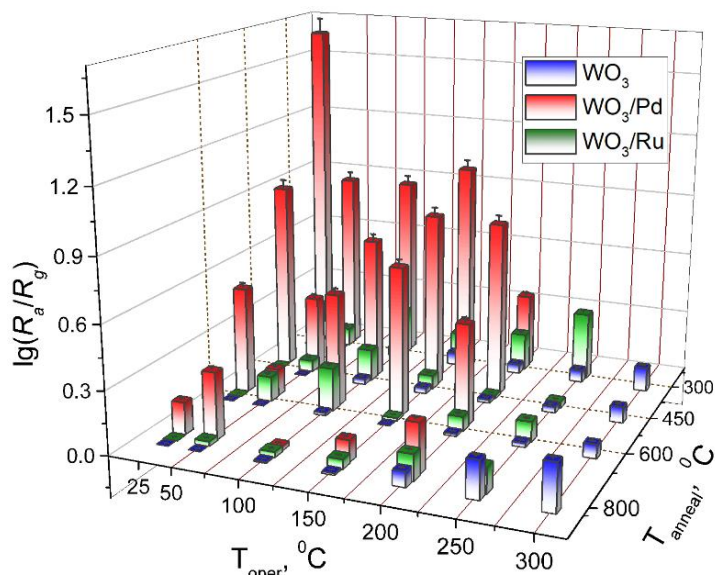


Рис. 58. Зависимость сенсорного сигнала образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru при детектировании 20 ppm CO от температуры измерения и температуры отжига матрицы WO_3 .

Для обсуждения каталитической активности Pd при обнаружении CO сопоставлены рассчитанные значения величины сенсорного сигнала (S) образцов WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru в присутствии 20 ppm CO в температурном интервале 25-300 °C. Для образцов WO_3/Pd величина сенсорного сигнала снижается с увеличением размера частиц WO_3 . Такая зависимость чувствительности от микроструктуры может объясняться уменьшением площади активной поверхности, концентрации различных дефектов и активных

поверхностных центров. Наибольшим сигналом обладает образец WO_3-300/Pd с наименьшим размером частиц и наибольшей площадью поверхности при комнатной температуре. При комнатной температуре время отклика и релаксации сигнала образца WO_3-300/Pd при детектировании 20 ppm CO составляет 4 и 30 мин., соответственно. Несоответствие между быстрым откликом и медленным возвратом сопротивления к исходному значению может быть отнесено к быстрой поверхностной хемосорбции CO и медленной десорбции продуктов окисления с поверхности чувствительного материала в отсутствие нагрева.

Температурная зависимость сенсорного отклика WO_3/Pd к CO меняется при увеличении влажности воздуха. Проведены исследования зависимости сопротивления WO_3/Pd от концентрации CO (5-200 ppm) при комнатной температуре в воздухе с различной влажностью (рис. 59). На рис. 59б показаны зависимости сенсорного сигнала WO_3-300/Pd от концентрации CO в воздухе с различной влажностью (0-90% RH) при комнатной температуре. В сухом воздухе сенсорный сигнал WO_3-300/Pd линейно зависит от концентрации целевого газа в двойных логарифмических координатах. С увеличением относительной влажности воздуха величина сенсорного сигнала резко уменьшается. Экстраполируя линеаризованные зависимости к $S = 1$ (что эквивалентно отсутствию сенсорного сигнала), было установлено, что предел обнаружения CO увеличивается с ~ 1 ppm (в сухом воздухе) до ~ 10 ppm (13 % RH) и ~ 20 ppm (21 % RH). При 30 % RH и более высокой влажности монооксид углерода не может быть обнаружен сенсорами на основе WO_3-300/Pd при комнатной температуре. Увеличение влажности способствует накоплению на поверхности молекул H_2O и OH-групп, снижение сигнала при комнатной температуре обусловлено конкурентной адсорбцией молекул H_2O , препятствующих взаимодействию активных центров с CO.

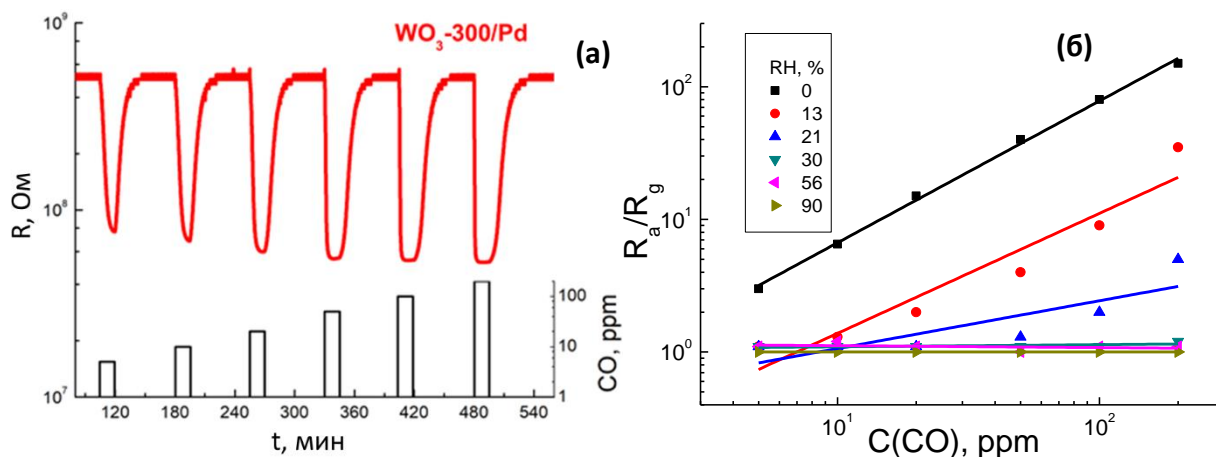


Рис. 59. (а) Изменение сопротивления сенсора WO_3-300/Pd при действии импульсов переменной концентрации CO при комнатной температуре в сухом воздухе. (б) Зависимость сенсорного отклика WO_3-300/Pd от концентрации CO в воздухе различной влажности (0-90 % RH) при комнатной температуре.

3.1.4.3.2. Исследование взаимодействия WO_3 с CO методом DRIFT

Спектры DRIFT, полученные в условиях взаимодействия с CO образцов чистого и модифицированного WO_3 при комнатной температуре, показаны на рис. 60. Пики, отвечающие продуктам адсорбции CO, в спектрах образцов WO_3 и WO_3/Ru не обнаружены, что согласуется с отсутствием чувствительности этих образцов по отношению к CO. В спектрах образцов, модифицированных Pd, присутствуют сигналы, отвечающие химическому взаимодействию поверхности материала с CO. Повышение интенсивности наблюдаемых пиков коррелирует с увеличением удельной площади поверхности образцов WO_3/Pd . Основными признаками являются: а) повышение фона за счет поглощения свободными носителями заряда, которые высвобождаются в результате окисления CO хемосорбированным кислородом; б) появление пиков, отвечающих валентным колебаниям C–O карбонильных групп при $2150-1950\text{ см}^{-1}$; в) уменьшение интенсивности на частотах колебаний производных воды, т. е. O–H ($3450-3000\text{ см}^{-1}$), H_2O (1620 см^{-1}) и W–OH (1410 см^{-1}). По частотам колебаний карбонильной группы можно выделить различные способы хемосорбции CO. Связи CO с окисленными и восстановленными кластерами палладия в терминальной конформации были обнаружены по пикам при 2150 см^{-1} ($Pd^{2+}-CO$) и 2115 см^{-1} (Pd^+-CO) и 2090 см^{-1} (Pd^0-CO) [162]. Пик при 1960 см^{-1} указывает на наличие Pd-связанных мостиковых карбониллов.

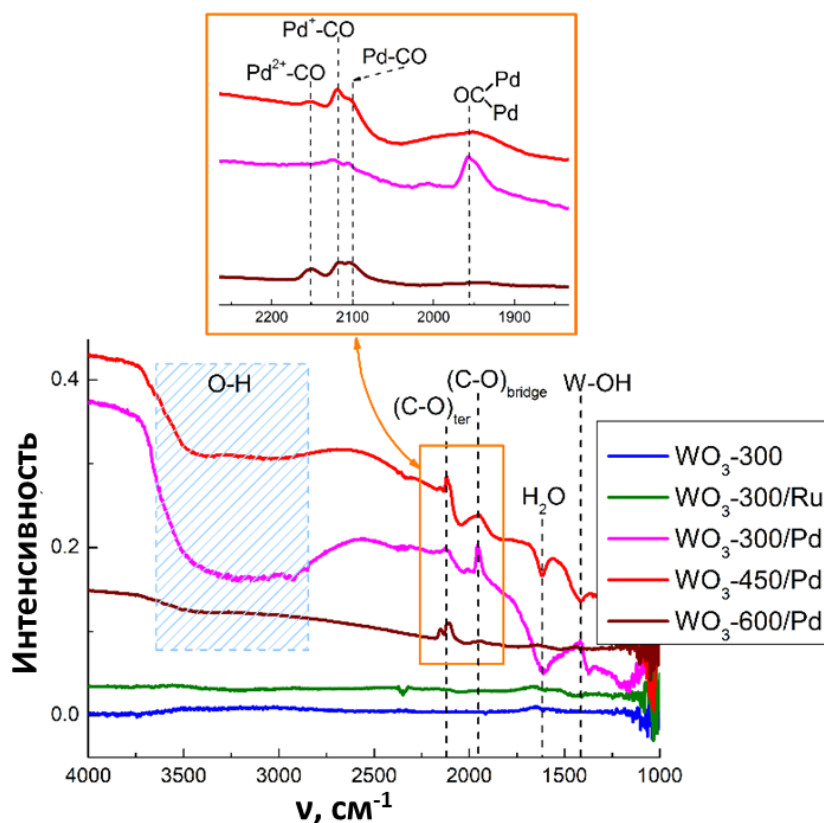


Рис. 60. Спектры DRIFT образцов WO₃, WO₃/Pd и WO₃/Ru при воздействии 200ppm CO при комнатной температуре в сухом воздухе.

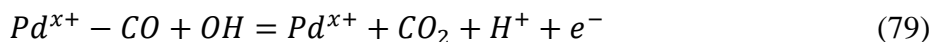
Сдвиг в сторону меньших волновых чисел относительно частоты колебаний C–O в молекуле угарного газа в газовой фазе (2143 cm^{-1}) обусловлен π -донорными свойствами Pd и переносом электронной плотности на разрыхляющую орбиталь CO, который ослабляет связь C–O [162]. Примечательно, что относительная интенсивность пиков, отвечающих колебаниям мостиковых (1960 cm^{-1}) и терминальных (2090-2150 cm^{-1}) карбониллов, резко возрастает на спектрах при переходе от WO₃-600/Pd до WO₃-300/Pd (рис. 60). Увеличение чувствительности в такой же последовательности указывает на то, что она контролируется интенсивностью хемосорбции CO на атоме Pd, хотя величина удельной площади поверхности WO₃ также возрастает. Отрицательные полосы колебаний H₂O и OH-групп не могут быть отнесены к конкурентной адсорбции CO. Десорбция хемосорбированной воды обычно требует термической активации и вряд ли будет происходить при комнатной температуре. Следовательно, взаимодействие гидроксильных форм с хемосорбированным CO может быть предложено в качестве причины уменьшения концентрации OH-групп. Это не исключает возможного участия поверхностных форм кислорода в формировании

сенсорного отклика, как это часто предлагается, но это трудно доказать экспериментально. Таким образом, мы предполагаем, что путь окисления CO при комнатной температуре на WO₃/Pd включает в себя следующие ключевые этапы:

Адсорбция CO на поверхности кластеров PdO_x:



Окисление с участием гидроксильных групп:



3.1.4.4. Взаимодействие нанокристаллического WO₃ с NH₃

3.1.4.4.1. Сенсорные свойства нанокристаллического WO₃ по отношению к NH₃

Изменение сопротивления образцов WO₃, WO₃/Pd и WO₃/Ru при периодическом введении в воздух импульсов 20 ppm NH₃ в температурном интервале 25-300 °C представлены на рис. 61. При детектировании аммиака наибольшие величины отклика наблюдаются для образцов WO₃, модифицированного рутением WO₃. Как и в случае CO, материалы WO₃/Ru демонстрируют сенсорные отклики полупроводников n-типа во всем диапазоне рабочих температур, т.е. в присутствии NH₃ электропроводность увеличивается. А материалы WO₃ и WO₃/Pd в присутствии NH₃ демонстрируют увеличение электропроводности (сенсорный отклик n-типа) при температурах выше 100 °C и уменьшение электропроводности (сенсорный отклик p-типа) при более низких температурах. Такую инверсию сенсорного отклика WO₃ по отношению к NH₃ наблюдали и в других материалах [87]. Так, аналогичный эффект был отнесен к изменению типа основных носителей заряда и инвертированной поверхностной проводимости при полном обеднении электронами тонких нанонитей WO₃. Для образцов немодифицированного WO₃ тенденция к увеличению сенсорного отклика p-типа при 50°C согласуется с увеличением удельной площади и кислотности поверхности оксида вольфрама.

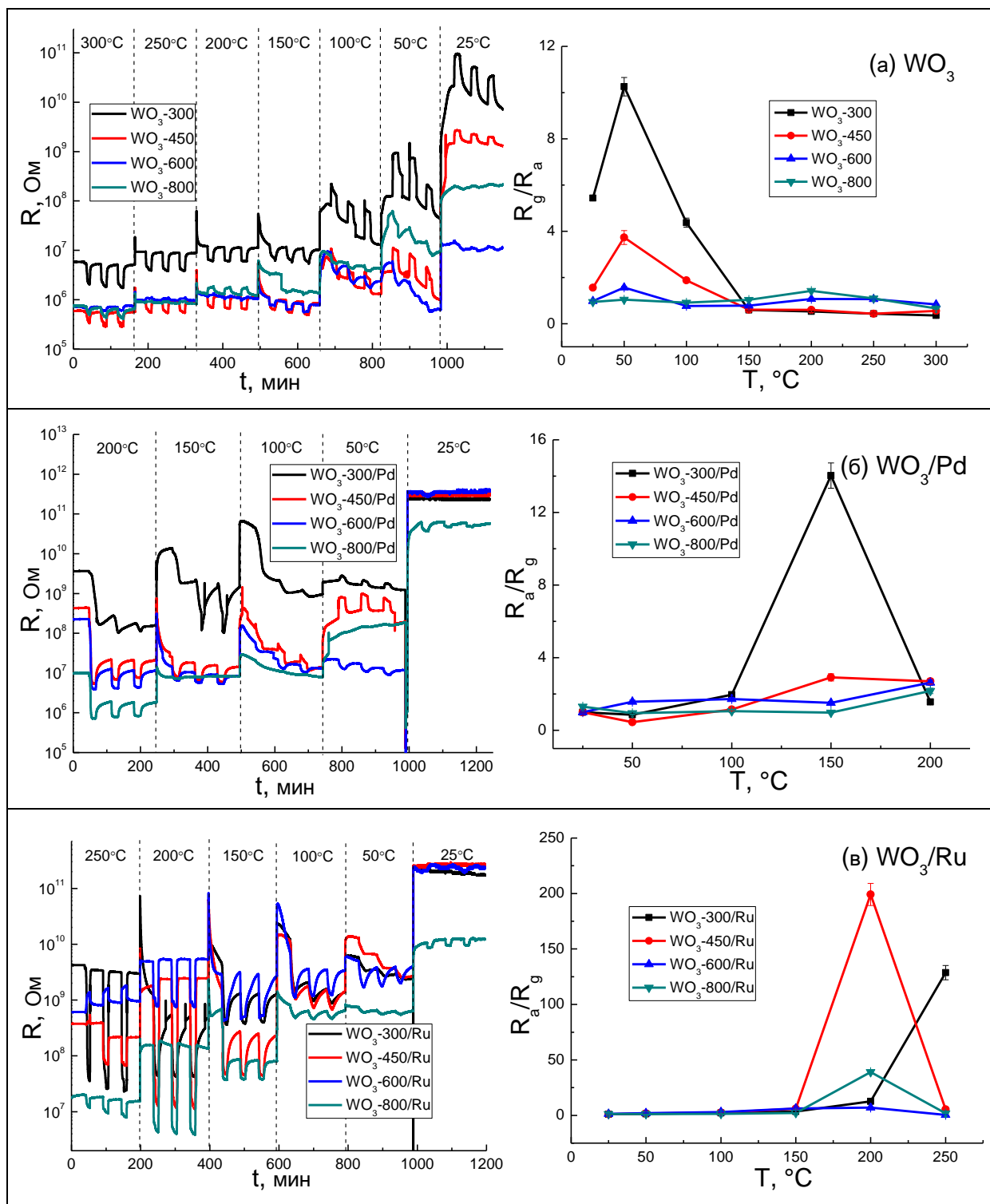


Рис. 61. Изменение сопротивления образцов WO_3 (а), WO_3/Pd (б) и WO_3/Ru (в) при циклическом изменении состава газовой фазы и температурные зависимости сенсорного отклика при детектировании 20 ppm NH_3 в сухом воздухе.

Для обсуждения каталитической активности модификаторов PdO_x и RuO_y при обнаружении NH_3 сопоставлены величины сенсорного сигнала полученных образцов в присутствии 20 ppm NH_3 в температурном интервале 25-300 $^{\circ}\text{C}$. Как видно на рис. 62,

образцы WO_3 , модифицированного добавками RuO_x , обладают высокой чувствительностью при детектировании NH_3 . Это связано с высокой активностью гетерогенных катализаторов на основе Ru и/или RuO_2 в реакциях с участием NH_3 . Максимальный сигнал наблюдается при температуре 200-250 °C для $\text{WO}_3\text{-450/Ru}$, который обладает средней площадью поверхности по сравнению с другими образцами WO_3/Ru . Стоит отметить, что для $\text{WO}_3\text{-300/Ru}$ с максимальной площадью поверхности получен меньший сенсорный отклик. Таким образом, параметры микроструктуры не являются основным фактором, влияющим на чувствительность по отношению к NH_3 . Это может быть связано со слишком высокой поверхностной кислотностью образцов на основе $\text{WO}_3\text{-300}$. Это приводит к сильному кислотно-основному взаимодействию с NH_3 , препятствуя окислительно-восстановительной реакции, необходимой для формирования сенсорного отклика. При температуре измерений 200-250 °C время отклика составляет 1 мин., а время релаксации сигнала 4 мин.

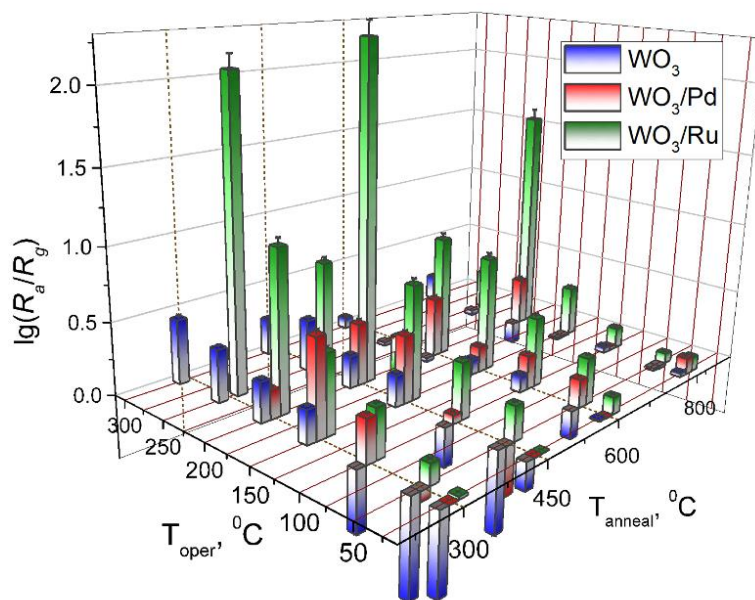


Рис. 62. Зависимость сенсорного сигнала образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru при детектировании 20 ppm NH_3 от температуры измерения и температуры отжига матрицы WO_3 .

Таким образом, модифицирование WO_3 каталитическими добавками позволяет получить материал с большей чувствительностью: WO_3/Pd к CO при комнатной температуре; WO_3/Ru к NH_3 при температуре около 200 °C. Этот эффект аналогичен или даже превосходит тот, который ранее наблюдался для чувствительных материалов на основе SnO_2 и In_2O_3 [163].

Зависимость сенсорного сигнала $\text{WO}_3\text{-450/Ru}$ от концентрации NH_3 и влажности

воздуха представлена на рис. 63. Зависимости сенсорного сигнала образца WO_3-450/Ru от концентрации NH_3 (2-100 ppm) в воздухе с различной влажностью (0-90% RH) при температуре 200 °C линейны в двойных логарифмических координатах. Отметим, что с увеличением относительной влажности воздуха величина сенсорного сигнала уменьшается (рис. 63б). Вероятно, это связано с молекулярной адсорбцией воды, блокирующей поверхностные активные центры, участвующие в окислении NH_3 . Аналогичные результаты были получены при детектировании CO и оксида азота, что может быть объяснено образованием малоактивных групп Ru-OH при действии модификатора и молекул H_2O [164]. Однако увеличение влажности не сильно влияет на сигнал WO_3/Ru к NH_3 , что можно объяснить более высокой температурой измерений, при которой наблюдается максимальный сенсорный сигнал. WO_3/Ru может надежно обнаруживать самую низкую концентрацию NH_3 (2 ppm) даже при относительной влажности 90% (рис. 63).

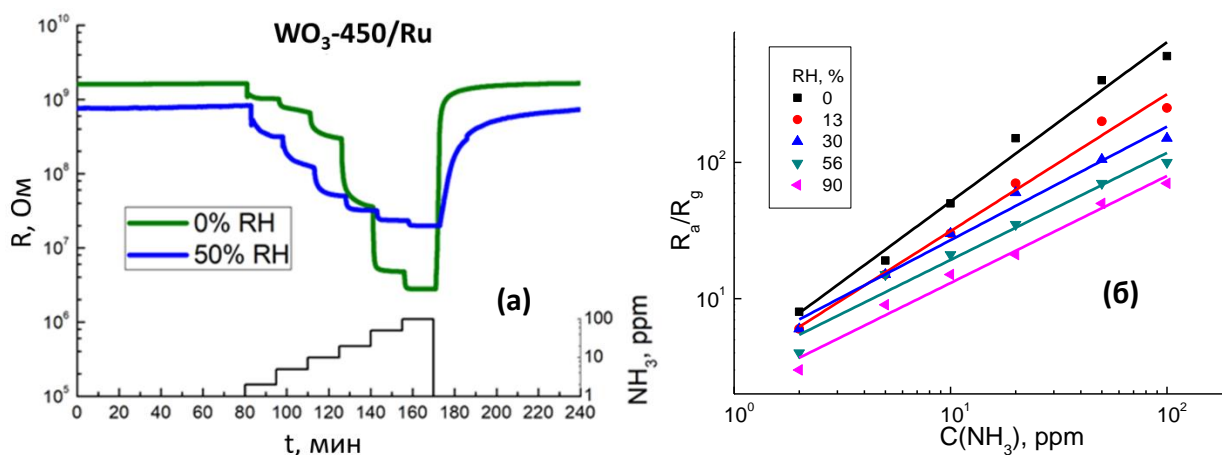


Рис. 63. (а) Изменение сопротивления сенсора WO_3-450/Ru при действии импульсов переменной концентрации NH_3 при $T = 200^\circ C$ в сухом воздухе. (б) Зависимость сенсорного сигнала WO_3-450/Ru от концентрации NH_3 в воздухе различной влажности (0-90% RH) при $T = 200^\circ C$.

3.1.4.4.2. Исследование взаимодействия нанокристаллического WO_3 с NH_3 методом DRIFT

Для исследования адсорбции NH_3 на поверхности образцов WO_3 с различным составом и микроструктурой регистрировали спектры DRIFT в присутствии аммиака при комнатной температуре (рис. 64) и при 200 °C (рис. 65 и 66). Интенсивная адсорбция была обнаружена на материалах на основе WO_3-300 в соответствии с большей площадью удельной площадью поверхности и более высокой концентрацией кислотных активных центров на этих образцах. За счет связывания аммиака с гидроксильной группой и координационно ненасыщенными

катионами, адсорбция аммиака привела к появлению в спектрах полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям NH_4^+ (1450 см^{-1}) и NH_3 (1220 см^{-1} , 1280 см^{-1}), и валентным колебаниям N-H при $3170\text{-}3320 \text{ см}^{-1}$ [83]. Адсорбция аммиака на бренstedовских кислотных активных центрах приводит к появлению пиков с отрицательной интенсивностью, отвечающим валентным колебаниям O-H ($3650\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям H_2O (1620 см^{-1}). Перекрывание с пиком колебаний W-OH (1415 см^{-1}), имеющим также отрицательную интенсивность, может быть причиной расщепления пика деформационных колебаний NH_4^+ . Сложная структура полос, связанных с адсорбцией аммиака, может быть обусловлена появлением нескольких типов адсорбированных молекул NH_3 и ионов NH_4^+ . Они могут возникать в результате взаимодействия NH_3 с поверхностными кислотными центрами различной природы, причем более высокое волновое число колебаний отвечает более сильной кислотности соответствующего центра адсорбции [165]. Адсорбция значительно снижается на образцах с меньшей удельной площадью поверхности (рис. 64). В то же время, модификация Pd или Ru оказывала незначительное влияние на адсорбцию NH_3 при комнатной температуре.

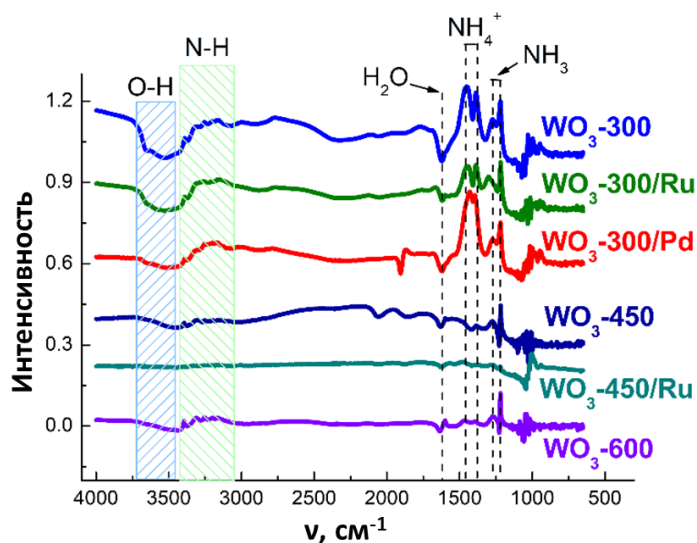


Рис. 64. Спектры DRIFT образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru с разными размерами частиц WO_3 при воздействии 200 ppm NH_3 при комнатной температуре.

Спектры, зарегистрированные при взаимодействии образцов немодифицированного WO_3 с NH_3 при 200 °C , содержат сигналы, отвечающие адсорбции аммиака, т. е. множественные положительные пики N-H при $3250\text{-}3390 \text{ см}^{-1}$, пики NH_3 при 1220 и 1290 см^{-1} (рис. 65а), а также отрицательные полосы адсорбированных производных воды при

3650-3400 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} . Однако эти полосы намного слабее, чем при комнатной температуре, и уменьшаются с уменьшением удельной площади поверхности WO_3 , за исключением резкого пика при 1220 cm^{-1} на спектре WO_3 -600, вызванного адсорбцией NH_3 на кислотных Льюисовских центрах средней силы. Важной особенностью является рост фонового поглощения за счет увеличения концентрации свободных электронов, образующихся при окислении NH_3 хемосорбированным кислородом. Отрицательные широкие полосы при 2060 и 1850 cm^{-1} были определены как пики обертонов колебаний W-O, что свидетельствует о частичном восстановлении оксида вольфрама [18][105]. Эти пики также присутствовали на спектрах WO_3 -300 и в большей степени WO_3 -450, полученных в условиях адсорбции NH_3 при комнатной температуре (рис. 64).

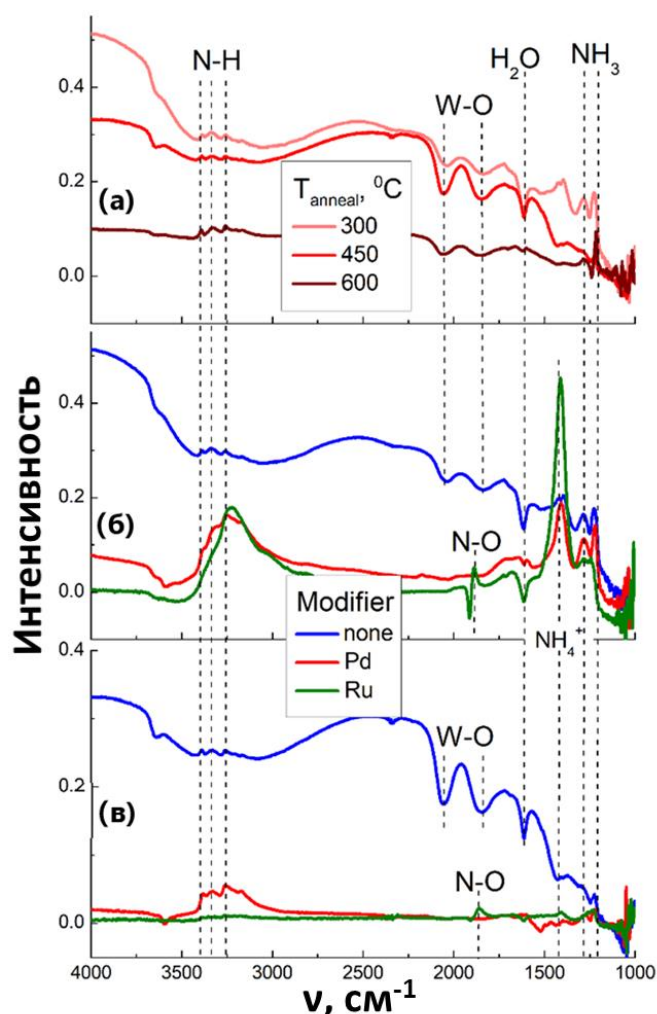
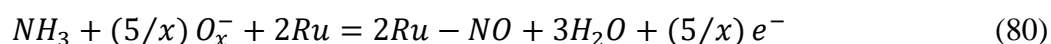


Рис. 65. Спектры DRIFT различных образцов при воздействии 200 ppm NH_3 при 200 °C: а) немодифицированного WO_3 , полученного при различной температуре отжига; б) WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru на основе WO_3 -300; в) WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru на основе WO_3 -450.

В случае модифицированного WO_3 взаимодействие с NH_3 существенно отличается (рис.

65). В спектрах образцов WO_3-300/Pd и WO_3-300/Ru преобладают полосы, отвечающие колебаниям в адсорбированных частицах аммиака, в основном валентным колебаниям N-H (3200 см^{-1}) и деформационным колебаниям NH_3 (1290 см^{-1} , 1220 см^{-1}) и NH_4^+ (1410 см^{-1}). По сравнению с адсорбированным NH_4^+ при комнатной температуре, сигнал был смещен в сторону более низких волновых чисел и согласуется с положением колебания связи W-OH. Однако это не может быть связано с гидроксильными группами, так как другие полосы колебаний производных воды были отрицательными ($3650-3400\text{ см}^{-1}$, 1620 см^{-1}). Для модифицированных образцов не наблюдается ни сдвига фона, ни пиков обертонов колебаний W-O. Наибольшее отличие от немодифицированного оксида вольфрама обнаружено на спектрах материалов на основе WO_3-450 (рис. 65в). Фон ИК-поглощения не меняется при взаимодействии WO_3/Pd и WO_3/Ru с аммиаком. Это может быть связано с электронным истощением полупроводниковых частиц, вызванным нанесенными кластерами PdO_x и RuO_y , что согласуется с более высоким сопротивлением сенсоров на основе модифицированного оксида вольфрама.

Особенностью спектров WO_3/Ru является появление пика колебаний нитрозильных частиц ($1860-1880\text{ см}^{-1}$), образующихся в результате окисления адсорбированного аммиака на поверхности (рис. 65б, в, 66) [166]. Этот диапазон волновых чисел соответствует валентным колебаниям NO-группы и не зависит от того, с каким катионом может связываться эта группа: Ru^{4+} и/или W^{6+} . Но смещение пика к меньшим волновым числам от 1880 см^{-1} на спектре WO_3-300/Ru до 1860 см^{-1} на спектрах WO_3-450/Ru и WO_3-600/Ru указывает на π -дативное взаимодействие и предполагает преимущественное связывание с катионами, имеющими большее число d-электронов, т.е. с катионами рутения (рис. 66). Согласно данным, полученных в результате сенсорных измерений, можно утверждать, что высокий сенсорный отклик обеспечивается окислением NH_3 с участием Ru. Поскольку на спектрах WO_3/Ru не наблюдаются сигналы, отвечающие изменению концентрации OH-групп и разрыву связи W-O, эта реакция предположительно включает поверхностные формы кислорода, что подтверждается данными ТПВ (рис. 43):



Таким образом, взаимодействие NH_3 с поверхностью материала WO_3/Ru при температуре 200°C включает в себя следующие процессы:

Адсорбция на кислотных центрах:



Окисление хемосорбированным кислородом на поверхности катализатора RuO₂:

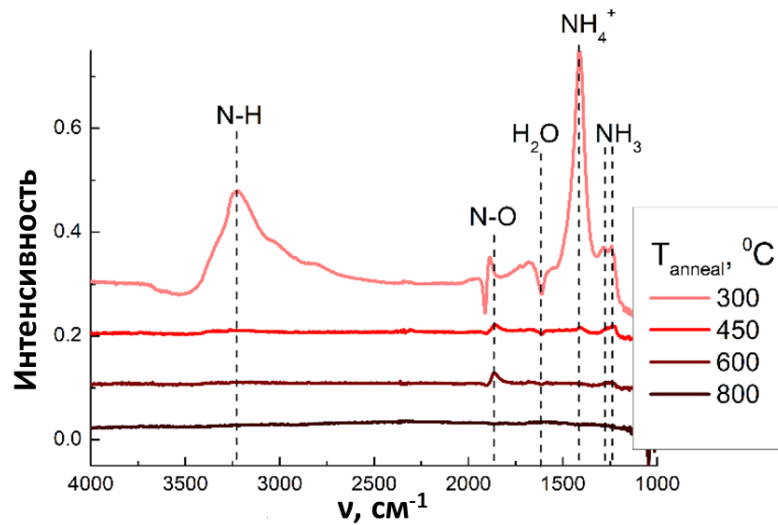
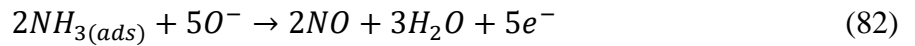


Рис. 66. Спектры DRIFT образцов WO₃/Ru на основе оксида вольфрама, полученного при различной температуре отжига, под воздействием 200 ppm NH₃ в течение 1 часа при 200 °С.

Влияние параметров микроструктуры на сенсорный отклик WO₃/Ru к аммиаку является неоднозначным, поскольку связано с сосуществованием процессов хемосорбции и окисления аммиака. Из-за более высокой удельной площади поверхности и кислотности WO₃, полученного при 300 °С, аммиак слишком сильно хемосорбируется на WO₃-300/Ru (рис. 66). В результате происходит образование неактивных продуктов адсорбции, например, NH₄⁺, что препятствует реакции окисления. С другой стороны, спектр WO₃-450/Ru показывает сопоставимую интенсивность пиков для продуктов окисления (N–O 1870 см⁻¹) и адсорбции (NH₄⁺ 1410 см⁻¹, NH₃ 1230–1260 см⁻¹) аммиака. Таким образом, более высокая чувствительность этого образца по отношению к NH₃ обусловлена сбалансированным вкладом адсорбции и окисления целевых молекул в процесс формирования сенсорного отклика. Это полностью согласуется с результатами, полученными для сенсоров на основе сульфатированного оксида олова [167]. Дальнейшее увеличение размера частиц WO₃ приводит к снижению адсорбции NH₃ (WO₃-600/Ru) вплоть до отсутствия взаимодействия (WO₃-800/Ru) (рис. 66), скорее всего, в результате уменьшения удельной площади поверхности и уменьшения числа адсорбционных центров на поверхности крупнокристаллических образцов.

3.1.4.5. Заключение

Для оценки селективности синтезированных чувствительных материала на основе нанокристаллического WO_3 на рис. 67 сопоставлены величины сенсорных сигналов по отношению к различным газам в сухом воздухе при температурах, отвечающих максимальному сигналу для каждого газа. Сенсоры на основе немодифицированного WO_3 (WO_3 -300) демонстрируют отклики по отношению к газам-окислителям (NO и NO_2) на порядок выше, чем по отношению к другим газам (CO , NH_3 , H_2S , $VOCs$ и т.д.). В то же время WO_3 , модифицированный добавками Pd и Ru (WO_3 -300/ Pd и WO_3 -450/ Ru) показал более высокую чувствительность к CO и NH_3 , соответственно. Это указывает на то, что модификация Pd и Ru может значительно повысить селективность WO_3 при детектировании CO и NH_3 при температуре измерения 25 и 200 °C. Этот эффект аналогичен или даже превосходит тот, который ранее наблюдался для чувствительных материалов на основе SnO_2 и In_2O_3 .

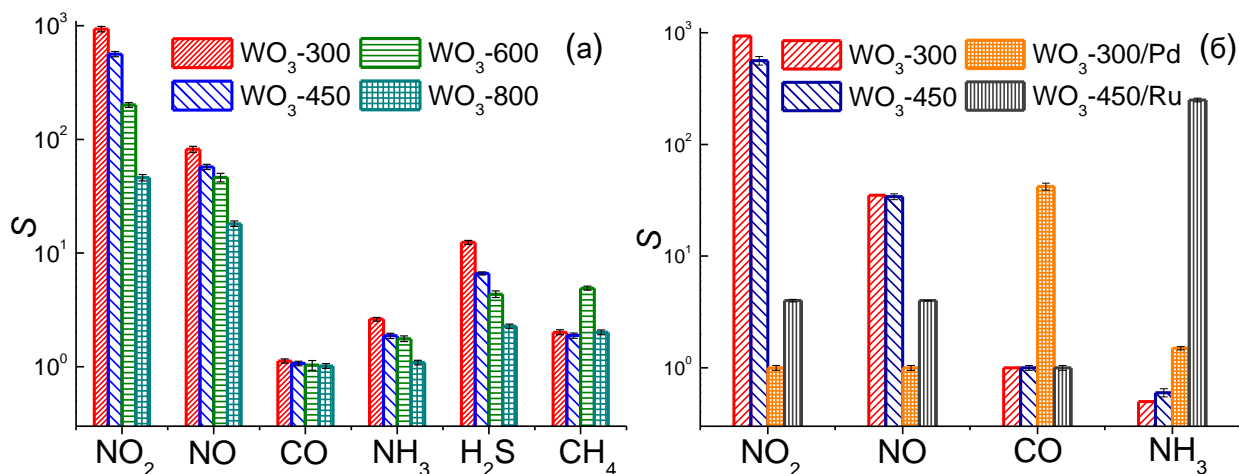


Рис. 67. (а) Сенсорный сигнал немодифицированного WO_3 по отношению к различным газам при 100 °C (1 ppm NO_2 , 5 ppm NO , 20 ppm CO , 20 ppm NH_3 , 2 ppm H_2S , 100 ppm CH_4); (б) Сенсорный сигнал образцов WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru по отношению к различным газам при оптимальных температурах (1 ppm NO_2 и 5 ppm NO при 100 °C, 20 ppm CO при 25 °C, 20 ppm NH_3 при 200 °C).

3.2. Материалы на основе нанокристаллического Bi_2WO_6

3.2.1. Фазовый состав, размер частиц и удельная площадь поверхности

Фазовый состав синтезированных образцов проведен методом рентгеновской дифракции (рис. 68). Во всех образцах Bi_2WO_6 с молярным отношением $\text{Bi}:\text{W} = 2:1$ единственной кристаллической фазой является фаза Bi_2WO_6 с орторомбической структурой (ICDD 73-1126). Тип прекурсора вольфрама и дополнительный отжиг не влияют на формирование конечной кристаллической фазы. Образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ с молярным отношением $\text{Bi}:\text{W} = 1:1$ в основном состоит из орторомбической фазы Bi_2WO_6 (ICDD 73-1126), однако на дифрактограмме также определяется малоинтенсивный пик, свидетельствующий о присутствии моноклинной фазы $\gamma\text{-WO}_3$ (ICDD 43-1035). Анализ состава методом рентгеновской флуоресценции подтвердил катионный состав образцов Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ как $\text{Bi}:\text{W} = 2:1$ и $1:1$, соответственно (таблица 7). Таким образом, образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ содержит эквимольные количества Bi_2WO_6 и WO_3 . Отсутствие интенсивных пиков WO_3 на рентгенограмме свидетельствует об аморфном состоянии или малом размере кристаллических частиц фазы $\gamma\text{-WO}_3$ в образце $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$.

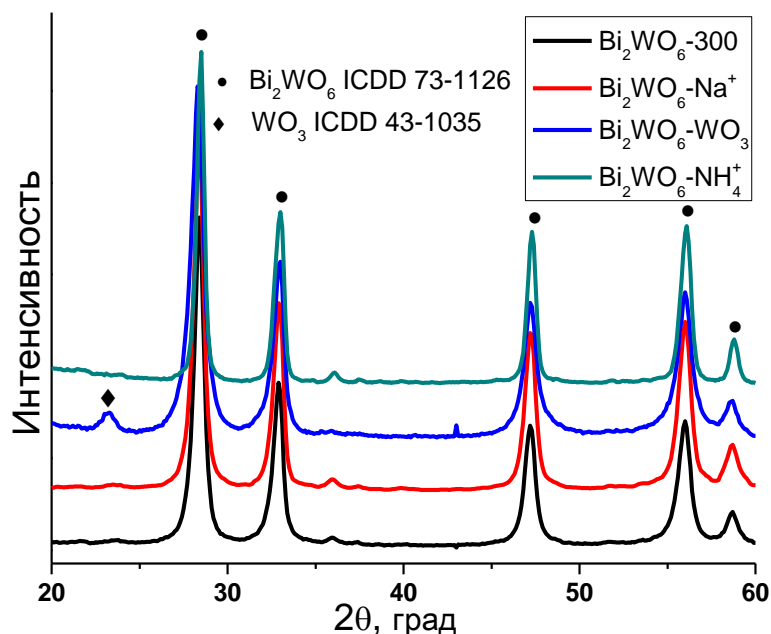


Рис. 68. Дифрактограммы образцов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 .

Размеры кристаллических зерен (ОКР) оценены по уширению дифракционных пиков по формуле Шерера. Удельная площадь поверхности образцов определена методом

низкотемпературной адсорбции азота, полученные характеристики приведены в таблице 7. Полученные образцы нанокристаллического Bi_2WO_6 имеют большие размеры зерна и меньшие удельные площади поверхности, по сравнению с образцом WO_3 . Отметим, что размер частиц фазы Bi_2WO_6 в образце $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (11 нм) находится в диапазоне между размерами частиц, определенными для чистого Bi_2WO_6 (14-20 нм) и WO_3 (8 нм), при этом удельная площадь поверхности близка к таковой для образца WO_3 ($35 \text{ м}^2/\text{г}$). Это свидетельствует о меньшей степени агломерации наночастиц Bi_2WO_6 при наличии WO_3 .

Таблица 7. Условия синтеза, состав, размер кристаллитов ($d_{\text{окр}}$) и удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) полученных образцов.

Образец	Отношение W:Bi		Прекурсор W	Фазовый состав	$d_{\text{окр}}$, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	Задано	РФЛА				
WO_3	-	0	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-WO}_3$	8.5 ± 1	35
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$	0.5	0.52 ± 0.05	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi_2WO_6	14 ± 1	6
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-300}$	0.5	0.52 ± 0.05	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi_2WO_6	15 ± 1	9
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$	1.0	1.05 ± 0.05	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi_2WO_6 $\gamma\text{-WO}_3$	11 ± 1 < 3	40
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$	0.5	0.52 ± 0.05	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi_2WO_6	20 ± 2	6

Микроструктуру материалов также исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 69). WO_3 состоит из агломератов размером 50-200 нм, что согласуется с результатами ПЭМ (рис. 35). Bi_2WO_6 представляет собой тонкие пластинки, объединенные в пористые агломераты сферической формы. Толщина пластинок составила 10-20 нм, что согласуется с размером областей когерентного рассеяния, оцененных из уширений рефлексов на дифрактограммах (таблица 7). Образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ содержит агломераты наночастиц WO_3 и тонкие пластинки Bi_2WO_6 .

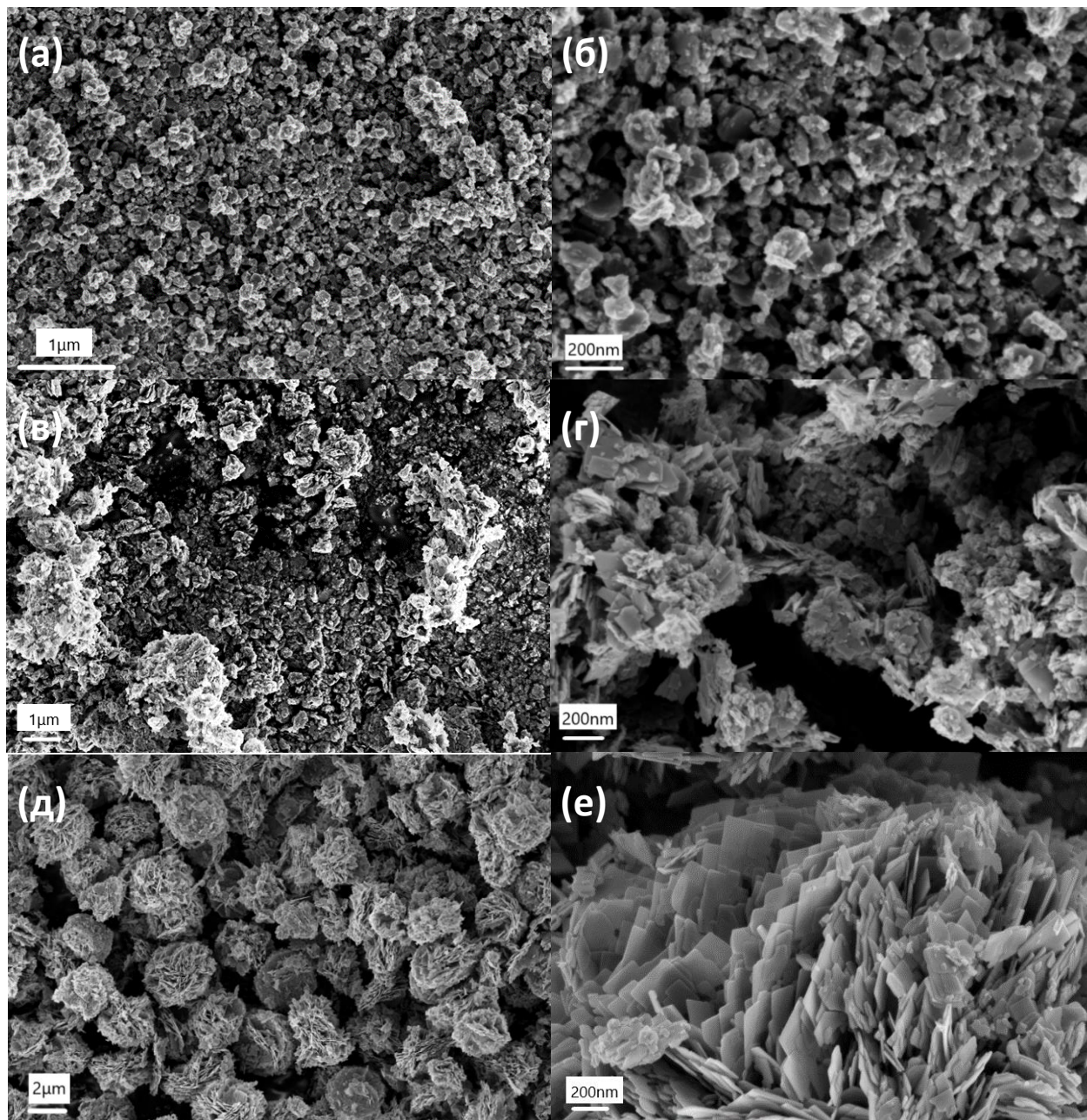


Рис. 69. Изображения СЭМ WO_3-300 (а, б), $Bi_2WO_6-WO_3$ (в, г), Bi_2WO_6 (д, е).

3.2.2. Электронное состояние элементов

Исследование электронного состояния элементов в образцах проведено методом РФЭС. На поверхности Bi_2WO_6 присутствуют элементы Bi, W, O, C (рис. 70). Сигнал C 1s углерода C^0 (285 эВ) использован в качестве внутреннего стандарта для учета подзарядки поверхности. Как видно на рис. 70, интенсивность пика W 4f в обзорном спектре образца $Bi_2WO_6-WO_3$ значительно выше, чем для других образцов, что согласуется с более высоким содержанием вольфрама в образце.

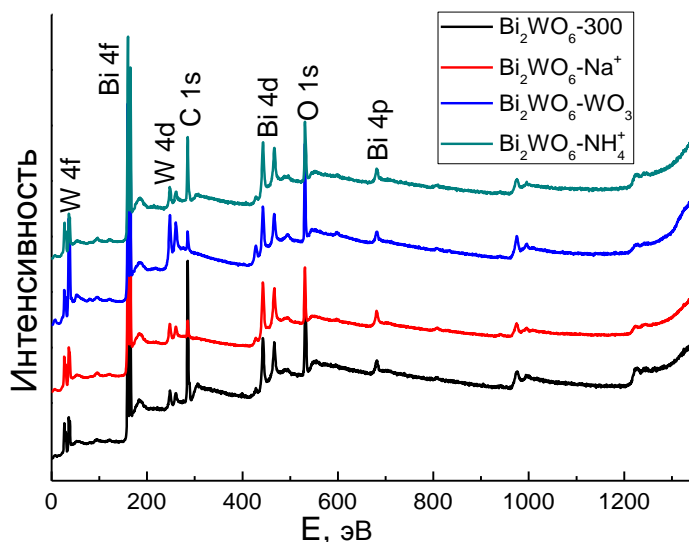


Рис. 70. Обзорный РФЭ-спектр Bi_2WO_6 .

РФЭ-спектры висмута представлены одним дублетом $\text{Bi } 4f$ с положением пиков $\text{Bi } 4f_{7/2}$ (159.3 эВ) и $\text{Bi } 4f_{5/2}$ (164.7 эВ) (рис. 71а). Это значит, что во всех образцах висмут присутствует в единственной степени окисления Bi^{3+} в структуре Bi_2WO_6 и в композите $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ [168]. РФЭ-спектры вольфрама в Bi_2WO_6 , как и в образцах WO_3 , можно разделить на два симметричных дублета, которые относятся к состояниям W^{6+} (36.0 эВ) и W^{5+} (34.6 эВ), соответственно [168]. Энергия связи электронов W^{6+} смещена к более высокому значению в Bi_2WO_6 (36.0 эВ), по сравнению с аналогичным сигналом для WO_3 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (35.7 эВ) (рис. 71б). Это свидетельствует о более высоком эффективном заряде W и более ионном характере связей W-O в Bi_2WO_6 , чем в WO_3 .

На РФЭ-спектрах кислорода $\text{O } 1s$ исследованных образцов присутствуют, как минимум, две компоненты, соответствующие решеточным анионам кислорода O^{2-} структуре оксидов (529.7-530.5 эВ) и поверхностным адсорбатам кислорода O_{surf} (530.8–531.8 эВ). В компоненте, отвечающей кислородным анионам в структуре Bi_2WO_6 можно выделить две формы: решеточный кислород, связанный с висмутом ($\text{O}^{2-\text{Bi}}$), с энергией связи 529.9 эВ и решеточный кислород, связанный с вольфрамом ($\text{O}^{2-\text{W}}$), с энергией связи 530.6 эВ [125] (рис. 71в). В образце $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ присутствие оксида вольфрама в качестве второй фазы не влияет на связь Bi-O . Это следует из совпадающих энергий связи Bi и $\text{O}^{2-\text{Bi}}$ в образцах Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$. Напротив, на связь W-O могут влиять электронные взаимодействия компонентов в комплексе $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$. Это заключение было сделано на основе смещения пиков W и $\text{O}^{2-\text{W}}$ к более низким энергиям связи, соответствующим чистому Bi_2WO_6 . Энергия

связи O^{2-}_w в WO_3 имеет еще более низкое значение (530.2 эВ) из-за более ковалентного характера связи.

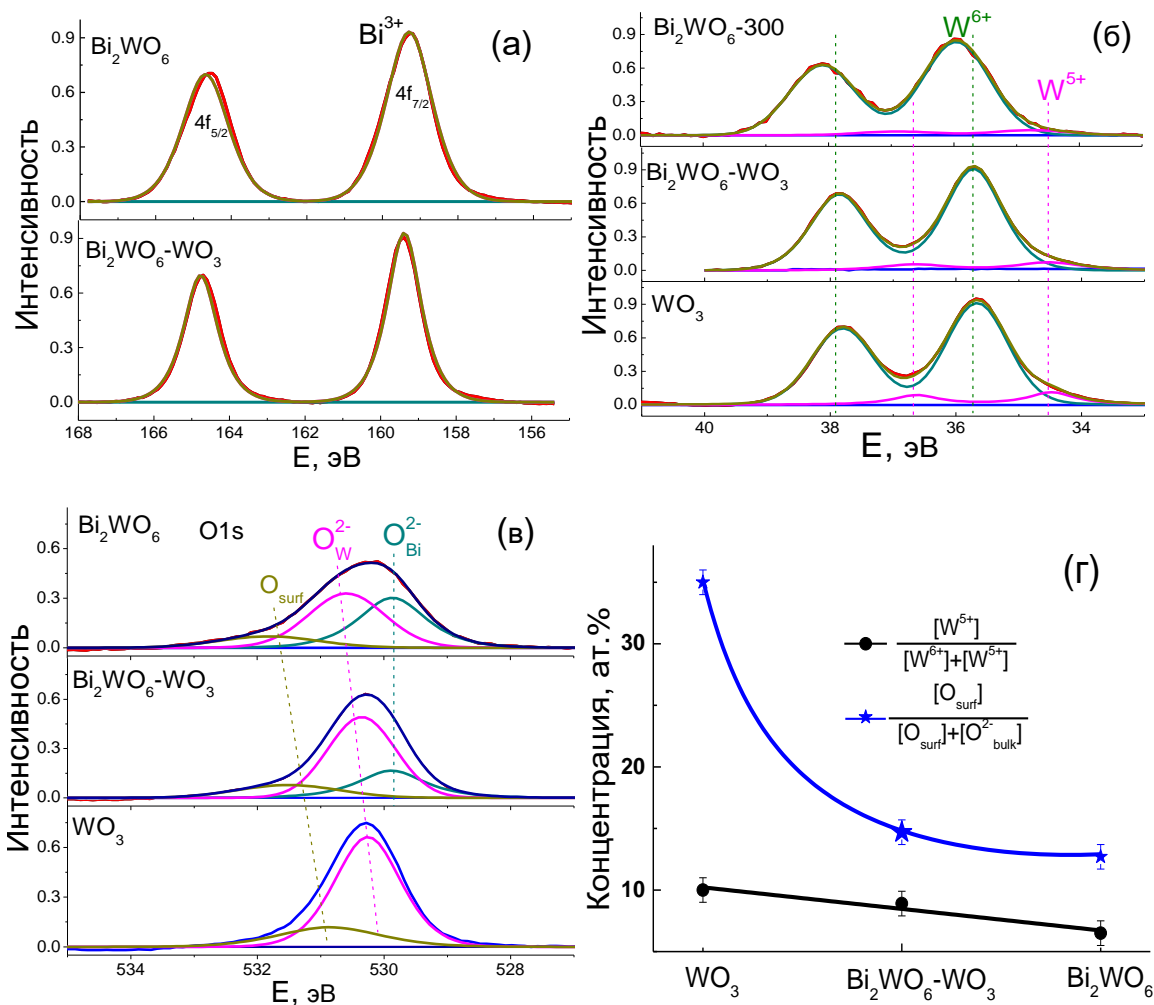


Рис. 71. РФЭ-спектры Bi 4f (а), W 4f (б), O 1s (в) и атомные доли W^{5+} от общего содержания вольфрама и поверхностного кислорода (O^{2-}_{surf}) от общего содержания кислорода, оцененные по РФЭС (г).

Атомные доли координационно-ненасыщенных катионов W^{5+} и поверхностного кислорода O^{2-}_{surf} образцов представлены на рис. 71г. Доля W^{5+} резко уменьшается в ряду $WO_3 > Bi_2WO_6-WO_3 > Bi_2WO_6$. Доля поверхностного кислорода резко уменьшается с 30 ат. % в WO_3 до 4-6 ат. % в Bi_2WO_6 и $Bi_2WO_6-WO_3$. Этот результат не может быть объяснен влиянием параметров микроструктуры, поскольку WO_3 и $Bi_2WO_6-WO_3$ имеют одинаковую удельную площадь поверхности (таблица 7). Уменьшение содержания поверхностного кислорода, вероятно, обусловлено характером химической связи в структурах оксидов, т.е. более ионным характером связи W-O в структуре Bi_2WO_6 , чем в WO_3 [169]. Как правило, ковалентный вклад в металл-кислородную связь благоприятен для низких координационных чисел и низких эффективных зарядов элементов. Более ионная связь W-O в Bi_2WO_6

приводит к повышению эффективного заряда катионов вольфрама и усиливает координацию объемными анионами кислорода. Напротив, более ковалентная связь W-O в WO_3 приводит к понижению степени окисления вольфрама (более высокий процент W^{5+}) и образованию кислородных вакансий. Таким образом, поверхность WO_3 должна быть обогащена адсорбционными центрами, доступными для хемосорбции кислорода.

Кроме того, для изучения влияния различных прекурсоров на состав поверхности материалов, были подробно исследованы области РФЭ-спектров, отвечающие Na 1s и N 1s. Как видно из рис. 72, в спектре поверхности образца Bi_2WO_6 в диапазоне 1078-1066 эВ не обнаружен сигнал Na 1s, это указывает на то, что в образце $Bi_2WO_6-Na^+$ нет остатка прекурсора $Na_2WO_4 \cdot H_2O$. Для образца $Bi_2WO_6-NH_4^+$, синтезированного из вольфрамата аммония, при 400 эВ был обнаружен слабый пик N 1s. Это свидетельствует о том, что образец $Bi_2WO_6-NH_4^+$ не был полностью очищен, на поверхности присутствует небольшое количество азотсодержащих остатков.

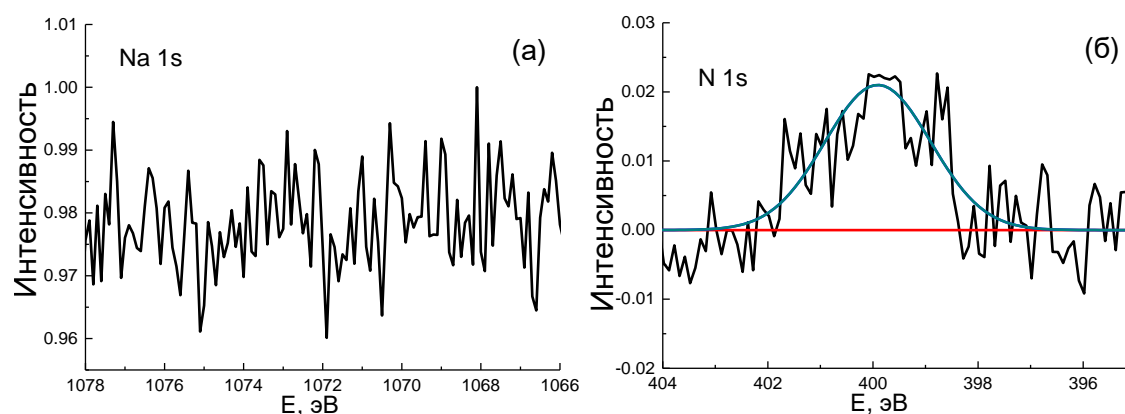


Рис. 72. РФЭ-спектры Na 1s (а), N 1s (б) поверхности образцов $Bi_2WO_6-Na^+$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$, соответственно.

3.2.3. Активные центры на поверхности материалов

3.2.3.1. Гидратно-гидроксильный слой

Качественный анализ состава гидратно-гидроксильного слоя на поверхности проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры WO_3 , $Bi_2WO_6-WO_3$ и Bi_2WO_6 сопоставлены на рис. 73а. На спектрах выявлены полосы поглощения, отвечающие колебаниям металл-кислород в области волновых чисел ниже 1000 см^{-1} , и колебаниям связи

О-Н адсорбированных производных воды в диапазоне 3500-1400 см^{-1} . В спектрах всех исследованных образцов при 820-730 см^{-1} присутствуют полосы валентных колебаний связей W-O в краевых и угловых положениях октаэдров. Это доказывает наличие октаэдра WO_6 в структуре всех образцов [170], что согласуется с кристаллической структурой WO_3 и Bi_2WO_6 . На спектрах оксида вольфрама присутствует пик при 950 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям двойной связи $\text{W}=\text{O}$ [170]. Эти пики наблюдались на спектрах WO_3 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$, что свидетельствует о присутствии WO_3 в композите $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$, но отсутствуют на спектре Bi_2WO_6 . Полосы поглощения при 580 и 440 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям связи Bi-O, соответственно, такие пики появляются только на спектрах Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$. Острые пики при 1620 и 1410 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям молекулярно-адсорбированной воды и терминальных связей W-OH, соответственно [168]. Широкий пик при 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям мостиковых гидроксидов $\text{OH}\cdots\text{OH}$, объединенных водородными связями.

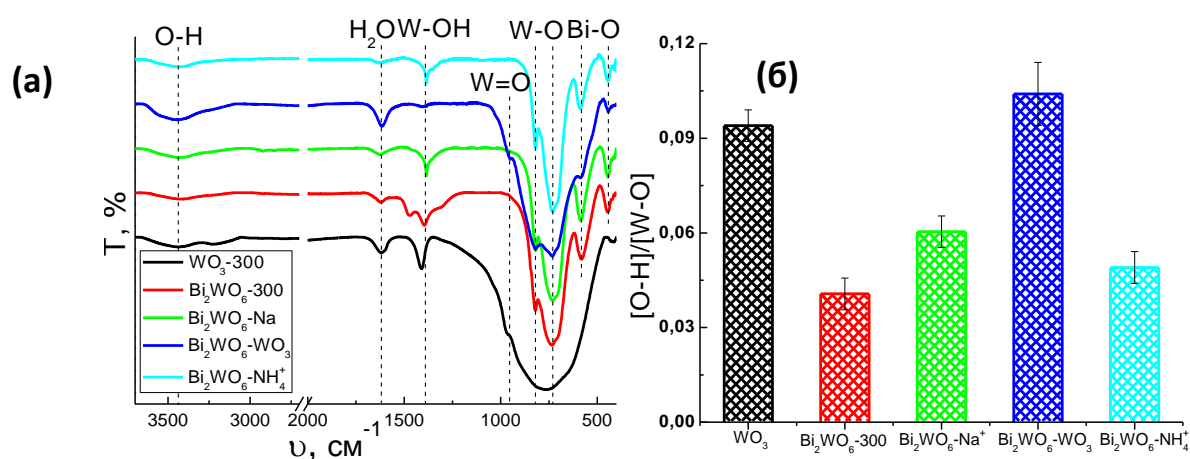


Рис. 73. (а) ИК-спектры образцов Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и WO_3 . (б) Отношение интенсивностей пиков колебаний О-Н групп (3400 см^{-1}) и связей W-O (730 см^{-1}).

Относительная концентрация поверхностных производных воды определяется как отношение интенсивности пика валентных колебаний ОН-групп (3400 см^{-1}) к интенсивности пика колебаний связи W-O (730 см^{-1}), как показано на рис. 73б. Относительная концентрация ОН-групп была сопоставима в образцах WO_3 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$, но резко снижается на поверхности Bi_2WO_6 . С одной стороны, это согласуется с тенденцией увеличения удельной площади поверхности и может быть объяснено уменьшением адсорбции H_2O при уменьшении удельной площади поверхности. С другой стороны, в

результате влияния катионов Bi^{3+} поверхность Bi_2WO_6 имеет более слабую кислотность Льюиса, чем поверхность WO_3 . Снижение кислотности поверхности было подтверждено результатами исследования методом ТПД- NH_3 , рассмотренным ниже, и может быть причиной снижения адсорбции молекул H_2O , которые проявляют свойства основания Льюиса.

3.2.3.2. Окислительные центры

Окислительные активные центры на поверхности Bi_2WO_6 исследованы методом ТПВ- H_2 . На рис. 74 сопоставлены температурные зависимости удельной скорости поглощения H_2 при восстановлении образцов WO_3 , Bi_2O_3 и Bi_2WO_6 , полученных в различных условиях. На спектре WO_3 различимы две температурные области, в которых происходит восстановление фазы WO_3 (600-900 °С) и восстановление адсорбатов кислорода на поверхности материалов (ниже 600 °С). Поглощение водорода при восстановлении Bi_2O_3 имеет единственный широкий пик (500-800 °С), соответствующий восстановлению Bi (III) до металлического Bi . Как видно на рис. 74, температура максимума поглощения водорода при восстановлении Bi_2O_3 ($T_m = 660$ °С) ниже, чем в случае WO_3 ($T_m = 770, 880$ °С). Это согласуется с тем, что энергия связи Bi-O ниже энергии связи W-O [171].

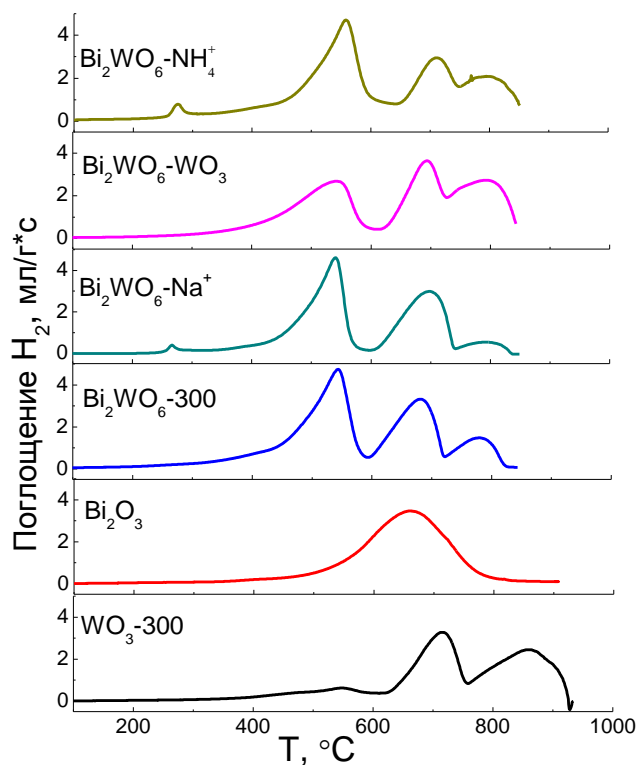
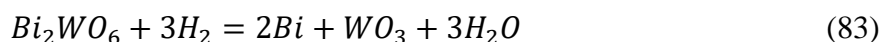


Рис. 74. Спектры ТПВ- H_2 Bi_2WO_6 и WO_3 -300.

В отличие от WO_3 и Bi_2O_3 , в спектрах поглощения водорода при восстановлении Bi_2WO_6 можно выделить три области. Поглощение водорода в области 600-900 °С отвечает восстановлению W (VI), в области ниже 450 °С – восстановлению адсорбатов кислорода, а в области 400-600 °С – восстановлению висмута (III). Пик скорости поглощения водорода с максимумом при $T_m = 545$ °С отвечает восстановлению висмута, что согласуется с литературными данными [172]:



Пики поглощения водорода в области 600–900 °С разделены на низкотемпературные ($T_m = 680$ °С) и высокотемпературные ($T_m = 780$ °С) части, соотношение площади двух пиков составляет 2:1. Это отличается от результатов, полученных при восстановлении WO_3 , поскольку не происходит постепенное восстановление через промежуточные продукты WO_2 . Специфический характер восстановления вольфрама в Bi_2WO_6 может быть объяснен низкоразмерной структурой (2D-слой) оксида вольфрама, полученного в реакции (83) после удаления слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$. Предполагается, что атомы кислорода легко удаляются из открытых слоёв WO_3 в восстановительной среде при температуре выше 550 °С [172]. Следует отметить, что максимальные скорости восстановления Bi (III) и W (VI) в Bi_2WO_6 наблюдали при более низких температурах, чем Bi_2O_3 и WO_3 (рис. 74). Это свидетельствует о том, что прочность связей Bi-O и W-O в слоистой структуре Bi_2WO_6 меньше, чем в объемной структуре WO_3 и Bi_2O_3 . Спектр ТПВ- H_2 композита $Bi_2WO_6-WO_3$ имеет вид суммы спектров Bi_2WO_6 и WO_3 . Количество водорода, потребляемого на каждом из трех этапов восстановления, составляет примерно $(Bi_2WO_6-WO_3): H_2=1:3$ в соответствии с эквимольными количествами Bi_2WO_6 и WO_3 в композите $Bi_2WO_6-WO_3$.

Поглощение H_2 в низкотемпературной области (ниже 400 °С) обусловлено восстановлением адсорбатов на поверхности материалов: ионсорбатов O_2^- и O^- , OH-групп, а также $O_{2, ads}$. В спектрах образцов $Bi_2WO_6-Na^+$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$ обнаружены заметные пики поглощения водорода при температуре 200-300 °С (рис. 74), что указывает на высокую концентрацию ионсорбатов на поверхности. Однако, данные пики не появляются в спектрах WO_3 и Bi_2WO_6 с большей удельной площадью поверхности.

3.2.3.3. Кислотные центры

Кислотные активные центры на поверхности образцов исследованы методом ТПД-NH₃. Температурные зависимости скорости десорбции NH₃ при температуре 25-800 °С с предварительно насыщенной аммиаком поверхности Bi₂WO₆-Na⁺ и WO₃-300 сопоставлены на рис. 75. Непрерывная десорбция аммиака с поверхности происходит в температурном интервале 80-500°С для WO₃ и 80-400°С для образцов Bi₂WO₆. Обработку ТПД-спектров и классификацию кислотных центров проводили так же, как для материалов на основе WO₃. Концентрации кислотных активных центров определены в предположении, что одна молекула аммиака десорбируется с одного кислотного центра [149].

На рис. 75б сопоставлена общая концентрация бренstedовских и льюисовских центров, вычисленная интегрированием ТПД-кривых. Самая высокая концентрация бренstedовских и льюисовских центров и общая поверхностная кислотность наблюдается на поверхности WO₃ и уменьшается на порядок для образцов на основе Bi₂WO₆ (Bi₂WO₆-Na⁺ и Bi₂WO₆-WO₃). Снижение кислотности Bi₂WO₆ может быть вызвано более низкой кислотностью Льюиса катионов Bi³⁺ по сравнению с катионами W⁶⁺ в структуре WO₃.

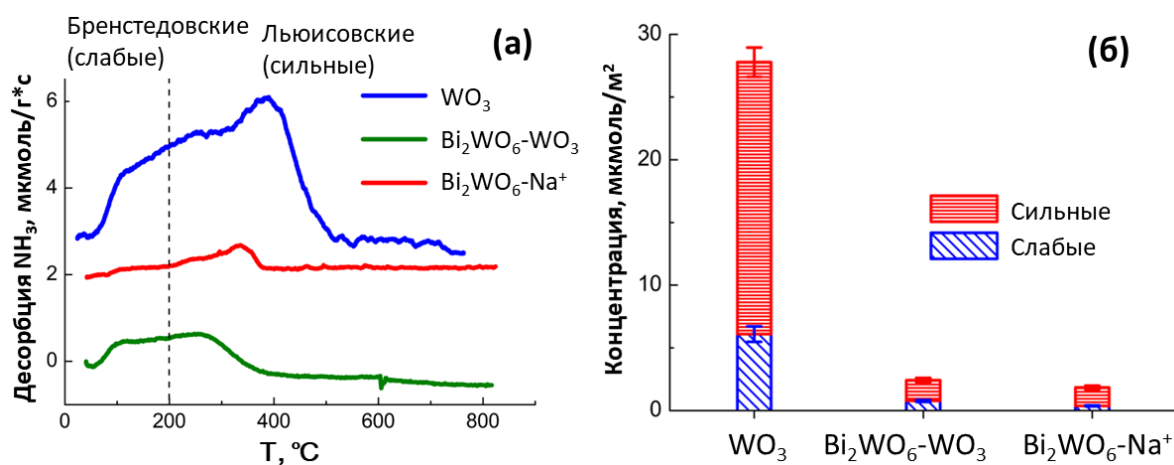


Рис. 75. (а) Спектры ТПД-NH₃ образцов Bi₂WO₆-Na⁺ и WO₃-300. (б) Концентрации различных кислотных центров на поверхности материалов, оцененные по данным ТПД-NH₃.

3.2.4. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi₂WO₆ с газами

Согласно литературным данным, Bi₂WO₆ обладает газовой чувствительностью при детектировании этанола. В данной работе было исследовано взаимодействие Bi₂WO₆ с кислородом, а также сенсорные свойства по отношению к неорганическим газам (NO₂, CO,

NH_3 , H_2 , H_2S) и парам летучих органических соединений (volatile organic compounds, VOCs: ацетона, формальдегида и этанола). По сравнению с чистым WO_3 , Bi_2WO_6 обладает более высокой чувствительностью к H_2S , этанолу, ацетону и формальдегиду. В связи с этим, в данном разделе обсуждаются сенсорные свойства Bi_2WO_6 по отношению к сероводороду и VOCs при различных температурах измерений и влажности воздуха.

3.2.4.1. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с кислородом

Исследование адсорбции кислорода на поверхности Bi_2WO_6 проведено в температурном интервале 25-300 °C и в диапазоне парциального давления кислорода $p(\text{O}_2) = 0-0.2$ атм. На рис. 76 представлено изменение сопротивления образцов при ступенчатом повышении содержания кислорода в газовой фазе при температуре 25-300 °C. Для образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6-300$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6-\text{Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6-\text{NH}_4^+$ наблюдается рост сопротивления с увеличением парциального давления кислорода в газовой фазе при температуре 300-150 °C, а для образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6-\text{WO}_3$ при температуре 300-100 °C.

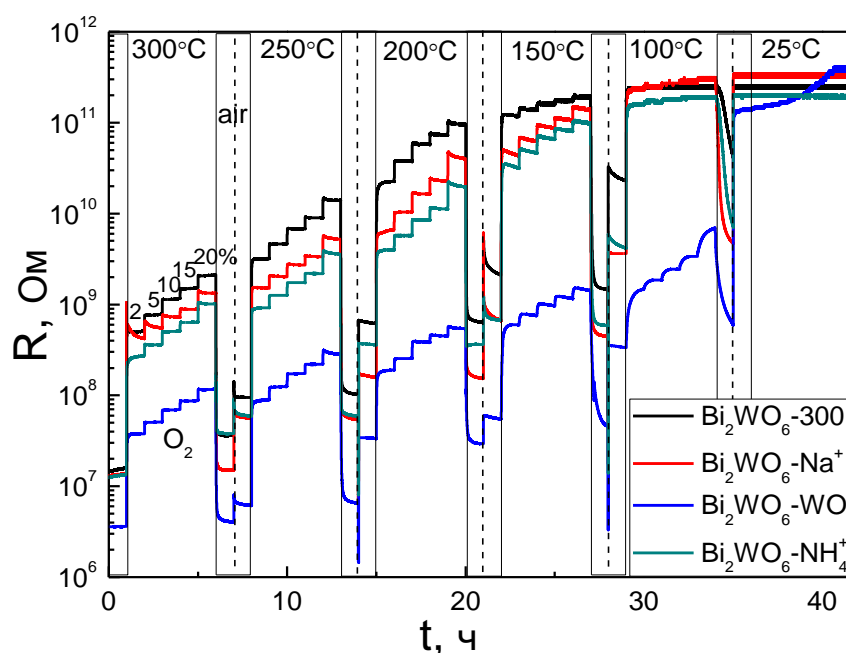


Рис. 76. Изменение сопротивления образцов Bi_2WO_6 при ступенчатом повышении содержания кислорода в газовой фазе при 25-300 °C.

Логарифмические зависимости проводимости образцов от парциального давления кислорода представлены на рис. 77.

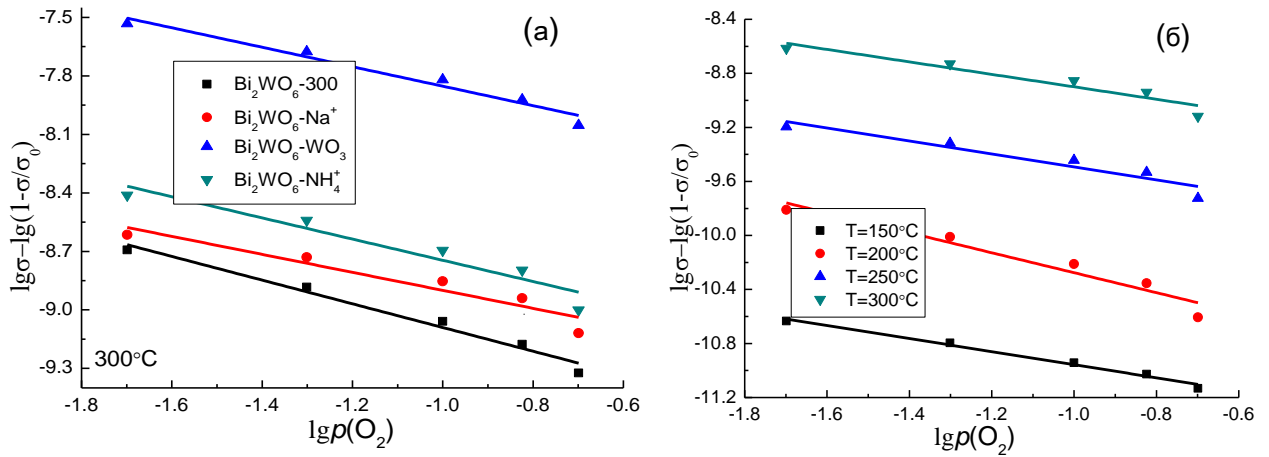


Рис. 77. Зависимость сопротивления от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнению (64) (а)-при 300 °С для образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-300}$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$; (б) - при разных температурах для образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$.

Для всех образцов Bi_2WO_6 зависимости проводимости от $p(\text{O}_2)$ линейны в координатах $(\lg\sigma - \lg(1-\sigma/\sigma_0))$ vs. $\lg p(\text{O}_2)$, отвечающих уравнению (64). По тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать значения коэффициента $x/2y$ в уравнении и определить преобладающую форму хемосорбированного кислорода. Рассчитанные значения параметр $x/2y$ представлены на рис. 78.

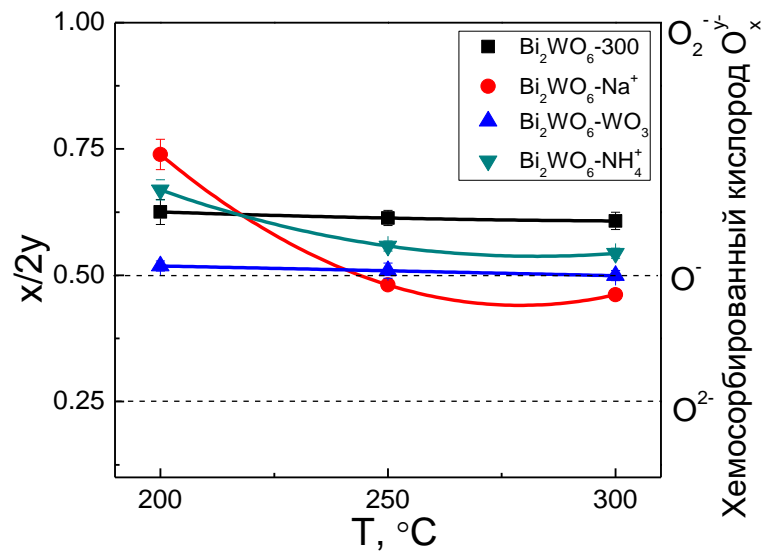


Рис. 78. Температурная зависимость параметра $x/2y$ и соответствующая форма хемосорбированного кислорода O_x^{y-} на поверхности образцов нанокристаллического Bi_2WO_6 .

При высоких температурах (300 и 250 °С) преобладающей формой кислорода на поверхности Bi_2WO_6 является O^- . При понижении температуры измерения параметр $x/2y$ увеличивается, что свидетельствует о том, что на поверхности также происходит адсорбция

O_2^- . При низких температурах (150 °C) преобладающими формами кислорода на поверхности материалов являются O^- и O_2^- . Сравнение с аналогичными результатами, полученными для немодифицированного оксида вольфрама WO_3-300 (рис. 49), позволяет заключить, что на поверхности Bi_2WO_6 большая доля хемосорбированного кислорода присутствует в виде атомарного иона O^- .

3.2.4.2. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с H_2S

Ход изменения сопротивления материалов WO_3-300 , $Bi_2WO_6-Na^+$, $Bi_2WO_6-WO_3$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$ при периодическом введении в сухой воздух 2 ppm H_2S в температурном интервале 300-25 °C представлен на рис. 79. Величина сопротивления для материалов Bi_2WO_6 в воздухе намного выше, чем для WO_3 , в то время как сопротивление композита $Bi_2WO_6-WO_3$ находится на промежуточном уровне. Для всех образцов наблюдается обратимое снижение сопротивления при введении в воздух примеси H_2S , и последующее повышение к исходному значению в чистом воздухе во всем температурном интервале, таким образом все полученные образцы Bi_2WO_6 ведут себя как полупроводники n-типа, такие же как WO_3 .

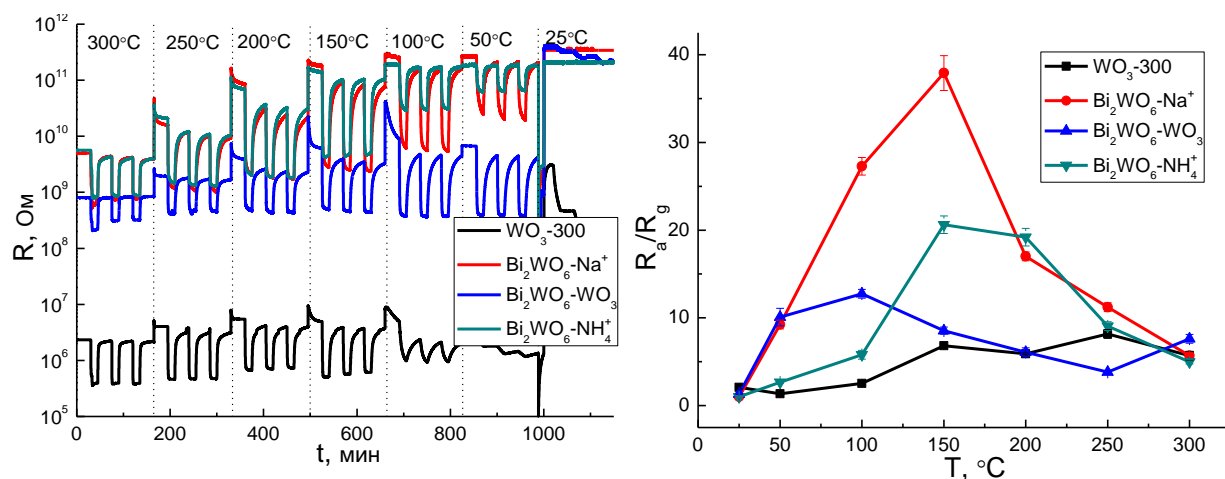


Рис. 79. Зависимость сопротивления и сенсорные сигналы образцов WO_3 и Bi_2WO_6 от температуры измерения при детектировании 2 ppm H_2S в сухом воздухе.

На рис. 79 сопоставлены зависимости величин сенсорного отклика от температуры по отношению к 2 ppm H_2S для образцов WO_3 и Bi_2WO_6 в температурном диапазоне 300-25 °C. Сенсорный сигнал материала определяется балансом процессов окисления сероводорода и хемосорбции кислорода. Увеличение сигнала датчика с повышением температуры связано с

реакцией окисления сероводорода кислородом, хемосорбированным на поверхности материала. При более высоких температурах преобладает процесс десорбции кислорода с поверхности материалов. Это приводит к уменьшению сенсорного сигнала из-за уменьшения количества хемосорбированного кислорода. Наибольшей сенсорной чувствительностью обладает образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ при всех температурах измерения и имеет максимум при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Выявлено, что механизм сенсорной чувствительности WO_3 по отношению к газам-восстановителям обусловлен разрывом W-O связей. Поскольку прочность связи W-O ниже в структуре Bi_2WO_6 , возможно, это может объяснить высокую чувствительность Bi_2WO_6 к сероводороду, который является газом-восстановителем. Кроме этого, заметное увеличение сенсорного отклика к кислотным молекулам H_2S в ряду $\text{WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6$ может быть обусловлено снижением кислотности поверхности.

Зависимости сенсорных сигналов образцов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации сероводорода исследованы в диапазоне $0.05\text{-}2\text{ ppm}$ H_2S при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно на рис. 80, все образцы проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления на присутствие до 0.05 ppm H_2S в воздухе, что ниже ПДКр.з. (7 ppm). На рис. 80б представлены зависимости сенсорного сигнала образцов от концентрации H_2S в логарифмических координатах. Отклонение зависимостей от линейных может быть обусловлено неполнотой десорбции H_2S с поверхности материала или образованием поверхностных групп, блокирующих адсорбционные центры.

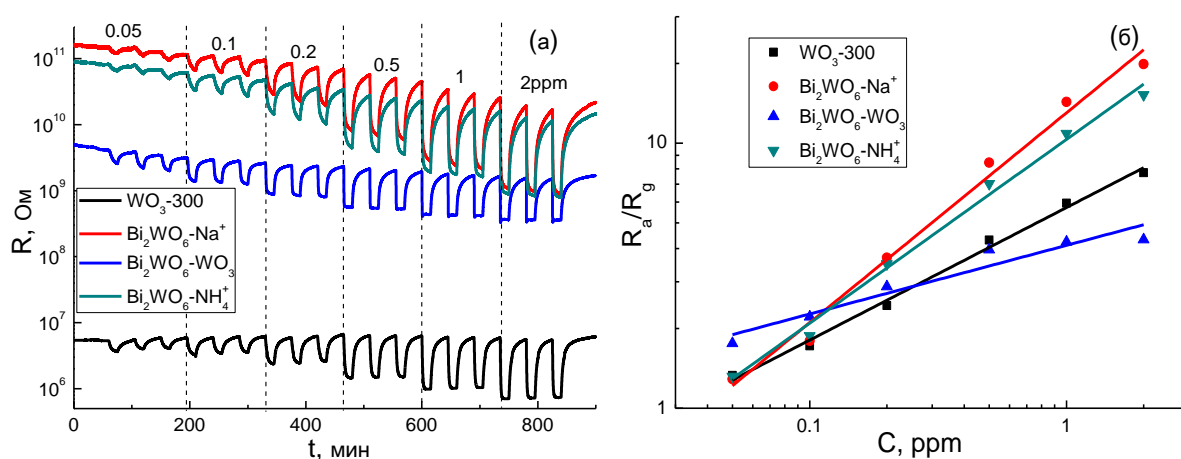


Рис. 80. (а) Изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 и Bi_2WO_6 при действии импульсов переменной концентрации H_2S и (б) зависимость сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации H_2S при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Изменение сопротивления и сенсорные сигналы образцов WO_3 и Bi_2WO_6 по отношению к 2 ppm H_2S при различной относительной влажности воздуха (0-90% RH) при температуре 100 °C приведены на рис. 81. Сенсорный сигнал монотонно снижается с повышением относительной влажности, вероятно, это связано с молекулярной адсорбцией воды, блокирующей поверхностные активные центры, ответственные за адсорбцию H_2S . Для образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ сенсорная чувствительность по отношению к H_2S сохранялась даже при относительной влажности 90% и низкой рабочей температуре 150 °C. Образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ демонстрирует наибольший сенсорный сигнал во всем диапазоне влажности. Более высокая чувствительность Bi_2WO_6 к сероводороду (по сравнению с WO_3) может быть обусловлена меньшей кислотностью поверхности вольфрамата висмута. Это должно усилить адсорбцию H_2S , который по своей природе является кислотным газом, и, следовательно, увеличить сенсорный отклик Bi_2WO_6 при детектировании H_2S .

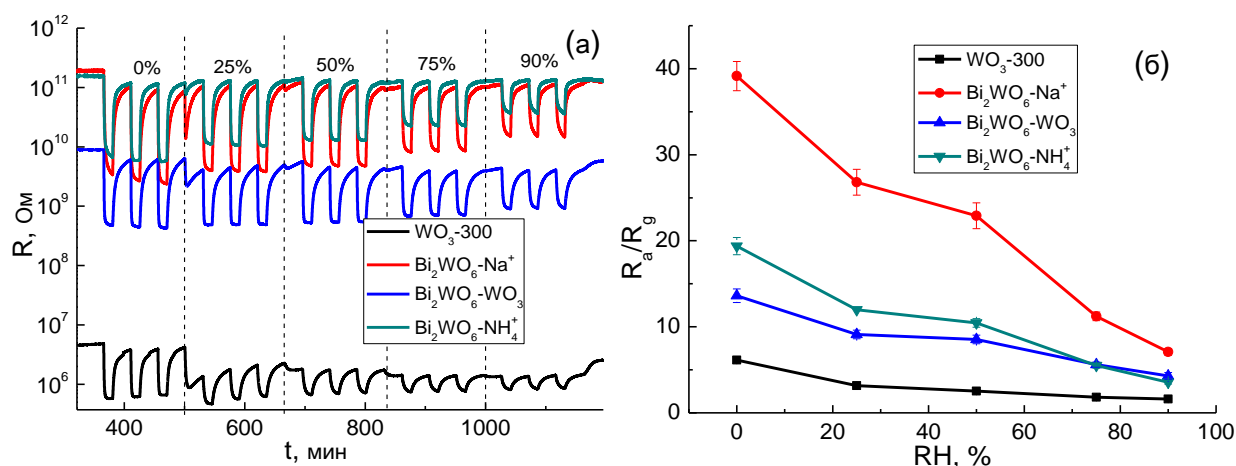


Рис. 81. (а) Изменение сопротивления образцов WO_3 и Bi_2WO_6 при действии импульсов 2 ppm H_2S в воздухе различной влажности (0-90% RH) при $T = 200$ °C. (б) Зависимость сенсорного сигнала WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 2 ppm H_2S в воздухе различной влажности (0-90% RH) при $T = 200$ °C.

3.2.4.3. Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с этанолом

3.2.4.3.1. Сенсорные свойства Bi_2WO_6 по отношению к этанолу

Ход изменения сопротивления образцов WO_3 и Bi_2WO_6 при периодическом введении в воздух 20 ppm этанола при температуре 25-300 °C представлен на рис. 82а. Для всех образцов наблюдается обратимое уменьшение сопротивления при введении в воздух

этанола и последующее снижение в чистом сухом воздухе в температурном интервале 100-300 °С, таким образом, этанол проявляет свойства газа-восстановителя.

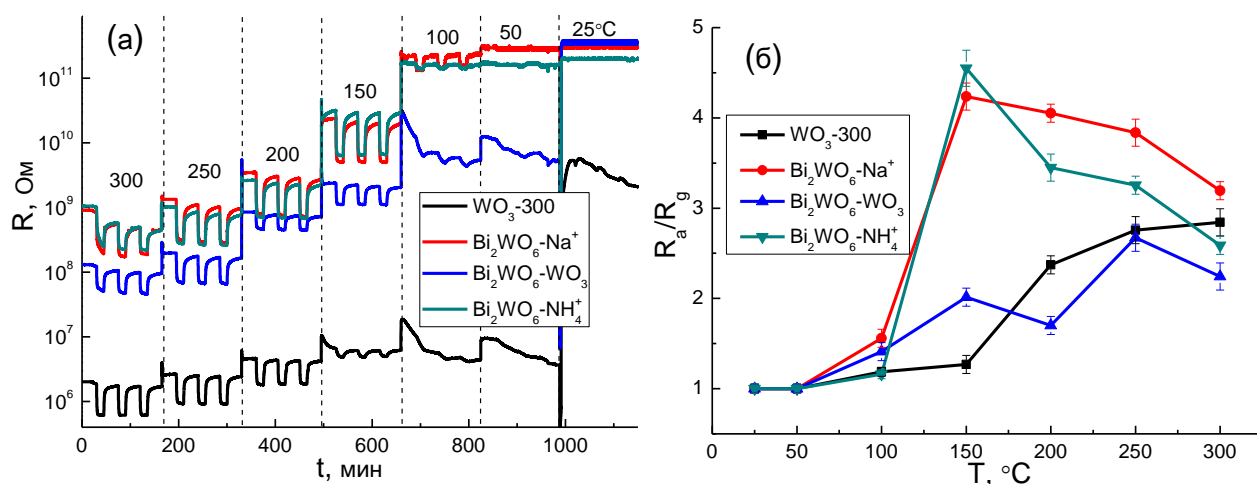


Рис. 82. (а) Изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 и Bi_2WO_6 при действии 20 ppm этанола в сухом воздухе в температурном интервале 25-300 °С. (б) Температурная зависимость сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 20 ppm этанола в сухом воздухе.

На рис. 82б изображены зависимости сенсорного сигнала от температуры по отношению к 20 ppm этанола. Наибольшая величина сенсорного сигнала наблюдается для образцов $Bi_2WO_6-Na^+$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$. Максимальная величина сигнала ($S \approx 4.5$) достигается при низкой рабочей температуре 150 °С. При более низких температурах (<150 °С) реакция окисления этанола хемосорбированным кислородом оказывается затруднена, что приводит к меньшему изменению сопротивления [134].

Зависимости сенсорного сигнала образцов от концентрации этанола исследованы в диапазоне 20-500 ppm C_2H_5OH при температуре 150 °С. Как видно на рис. 83, образцы $Bi_2WO_6-Na^+$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$ проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления на присутствие до 20 ppm этанола в воздухе, что ниже ПДКр.з. (487 ppm). Зависимости сенсорного сигнала образцов от концентрации этанола представлены на рис. 83б. Для всех образцов сенсорные сигналы линейно зависят от концентрации целевого газа в логарифмических координатах.

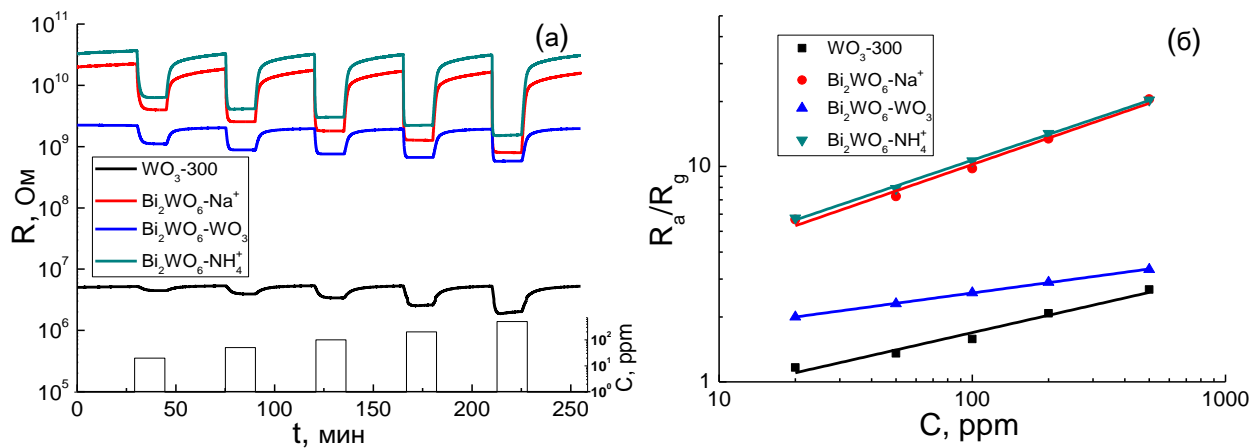


Рис. 83. (а) Изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 и Bi_2WO_6 при действии импульсов переменной концентрации этанола в сухом воздухе. (б) Зависимость сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации этанола при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 84 представлено изменение сопротивления образцов WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 20 ppm этанола при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в воздухе с различной влажностью (0-90% RH). Для всех образцов, кроме $Bi_2WO_6-Na^+$, сенсорный сигнал монотонно снижается с повышением относительной влажности, поскольку молекулы воды блокируют активных адсорбционные центры на поверхности материалов. Для $Bi_2WO_6-Na^+$ при увеличении влажности воздуха до 25% RH наблюдается увеличение сенсорного сигнала.

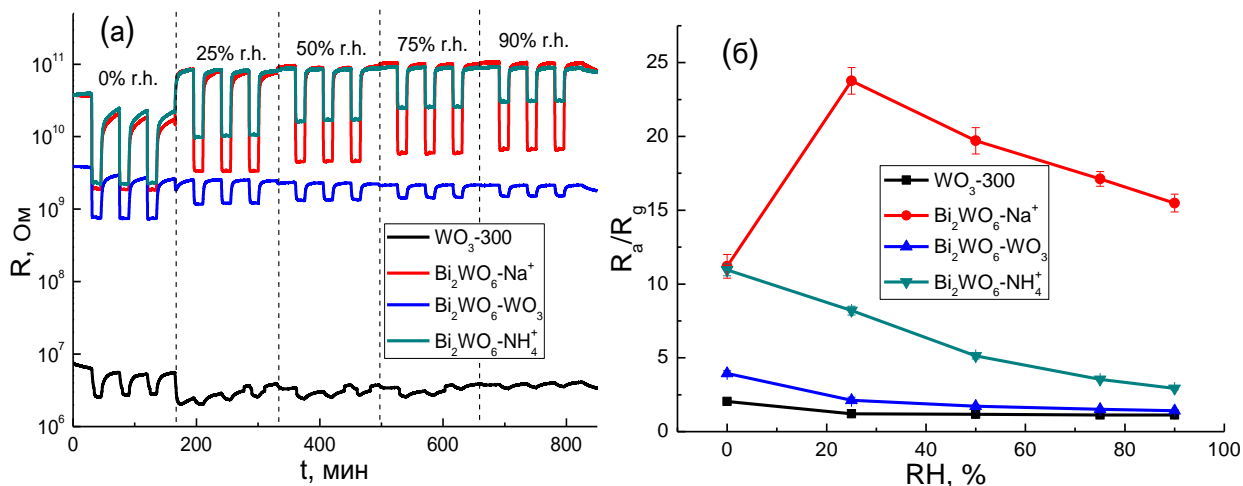


Рис. 84. (а) Изменение сопротивления образцов WO_3 и Bi_2WO_6 при действии импульсов 20 ppm этанола в воздухе различной влажности (0-90% RH) при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. (б) Зависимость сенсорного сигнала WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 20 ppm этанола в воздухе различной влажности (0-90% RH) при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$.

По сравнению с Bi_2WO_6 , WO_3 имеет более низкий сенсорный сигнал при детектировании 20 ppm этанола и большее время отклика в сухом и влажном воздухе, и не проявляет заметной газовой чувствительности во влажном воздухе. Поэтому времена

отклика и релаксации сигнала были определены только для образцов Bi_2WO_6 . Зависимости времени отклика и релаксации сигнала при детектировании 20 ppm этанола при температуре 150 °C от влажности воздуха представлены на рис. 85.

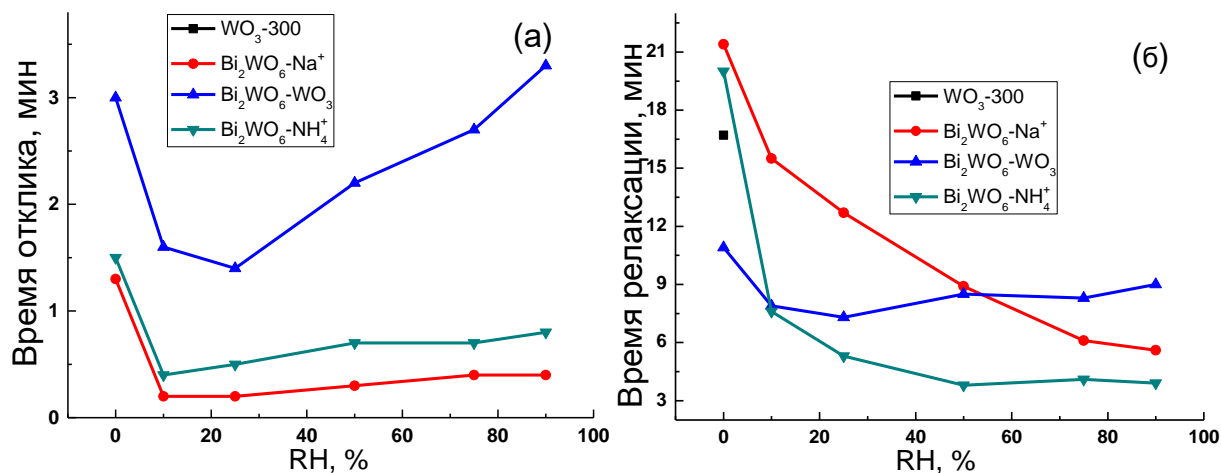
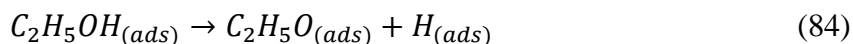


Рис. 85. Зависимости времени отклика (а) и релаксации сигнала (б) WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 20 ppm этанола от влажности воздуха ($T = 150$ °C).

При повышении влажности воздуха до 25% RH наблюдается уменьшение величины времени отклика, и с дальнейшим повышением относительной влажности (25-90% RH) времена отклика увеличиваются. Времена релаксации сигнала уменьшаются с увеличением влажности воздуха при одной и той же температуре (рис. 85б). Образец Bi_2WO_6 - Na^+ обладает наибольшим сенсорным сигналом и наименьшим временем отклика при низкой влажности воздуха (25% RH) при температуре 150 °C, что делает его перспективным материалом для создания сенсоров на этанол, работающих в помещениях.

3.2.4.3.2. Исследование взаимодействия нанокристаллических Bi_2WO_6 и WO_3 с этанолом методом DRIFT

Взаимодействие нанокристаллических WO_3 и Bi_2WO_6 с этанолом исследовали методом DRIFT при 150 °C, спектры показаны на рис. 86. Согласно литературным данным, адсорбция этанола на оксидных поверхностях происходит в виде алкоксидных форм вследствие разрыва O–H связи [173].



Этоксигруппа ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{O--}$) является преобладающим продуктом адсорбции этанола при комнатной температуре или в температурном интервале 25-300 °C [174]. Наиболее

интенсивные полосы поглощения в спектрах DRIFT после адсорбции этанола наблюдаются для волновых чисел 2970 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2930 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2900 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) [174][175]. Пики при 1386 и 1479 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям CH_3 и CH_2 (при 1386 см^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ и при 1479 см^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$), обусловлены присутствием поверхностных этокси-групп. Пик поглощения с волновым числом 1074 см^{-1} отвечает колебаниям связи (C-C) этокси-группы [176]. Пик при 1270 см^{-1} относится к физически сорбированному этанолу (деформационное колебание ОН группы) [177].

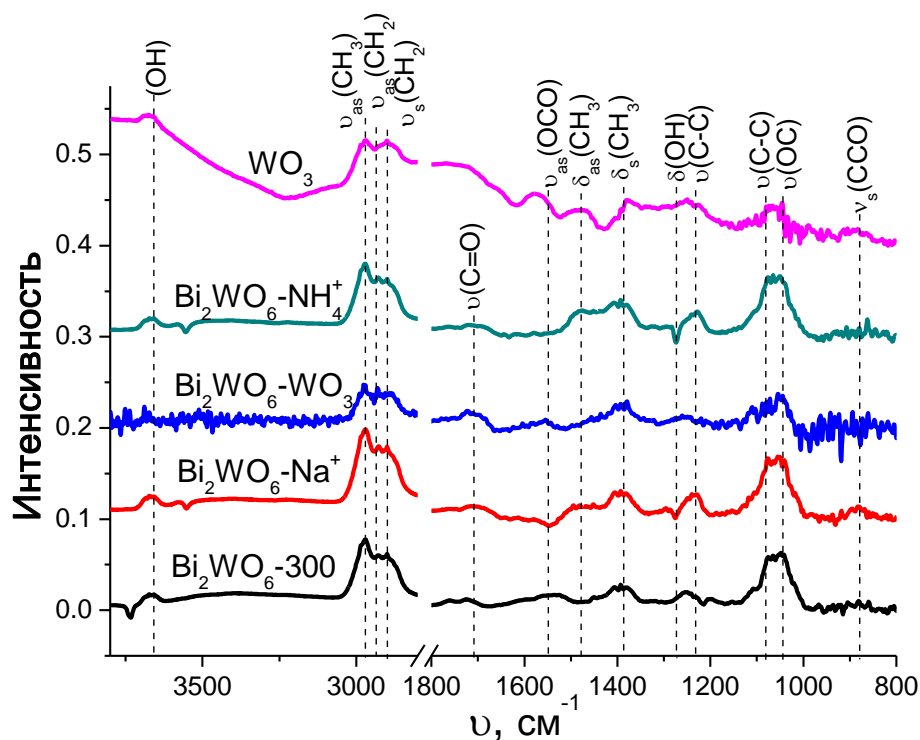


Рис. 86. Спектры DRIFT WO_3 и Bi_2WO_6 при воздействии этанола в сухом воздухе при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Появление в спектрах DRIFT образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ отрицательного пика ОН-группы этанола указывает на диссоциацию молекул этанола на поверхности. Этоксид образует два различных поверхностных комплекса, поскольку связываются либо с одним (монодентатным), либо с двумя (бидентатным) центрами [178]. Пики при 1054 и 885 см^{-1} показывают, что этанол адсорбируется на поверхности в виде бидентатных этокси-групп [175]. В соответствии с литературными данными ([179]) первичные спирты адсорбируются на поверхности оксидов металлов в виде алкокси-групп при разрыве связи О-Н. Кроме того, на спектрах всех образцов вольфрамата висмута при 1710 см^{-1} был обнаружен слабый пик, отвечающий колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. Показано, что на поверхности материала небольшое количество этанола окисляется до ацетальдегида [176][180].

Таким образом, основным процессом во взаимодействии этанола с поверхностью материалов является адсорбция с образованием этокси-групп. При сравнении интенсивности пиков, отвечающих колебаниям в адсорбированных этокси-групп в спектрах различных материалов, установлено, что на поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ происходит сильная адсорбция этанола. Это также объясняет более высокую чувствительность по отношению к этанолу образцов Bi_2WO_6 , по сравнению с WO_3 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$.

На рис. 87 сопоставлены спектры DRIFT образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ при воздействии этанола при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в сухом и влажном (30% RH) воздухе. Как видно из рис. 87, волновые числа всех пиков для обоих образцов не изменялись в сухой и влажной среде. Однако для образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ при 30% RH интенсивность пиков, обусловленных адсорбцией этанола, увеличивается, а в случае образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$, напротив, уменьшается. Это согласуется с результатами исследования сенсорных свойств образцов: во влажной среде сенсорный сигнал $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ увеличивается, а $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ уменьшается.

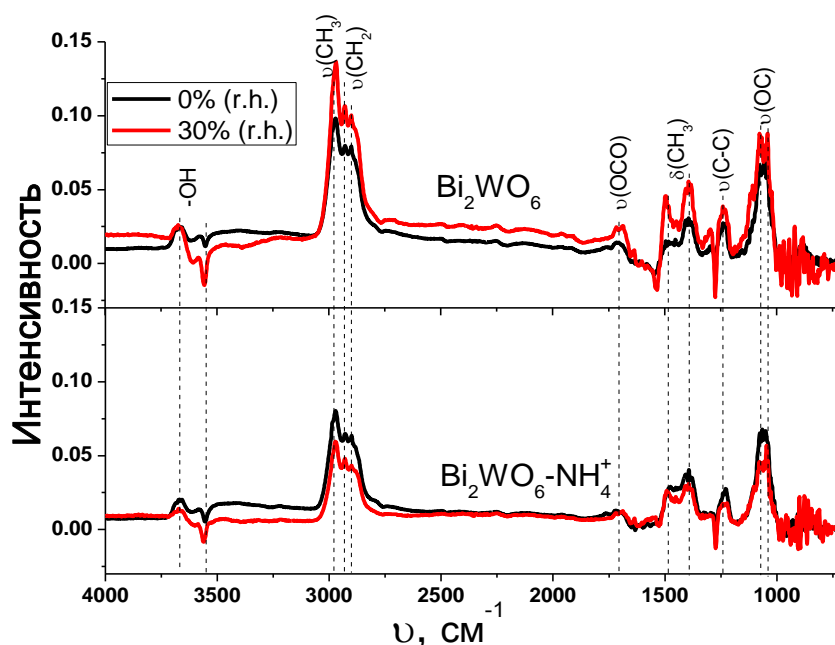


Рис. 87. Спектры DRIFT образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ при воздействии этанола при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в сухом (0% RH) и влажном (30% RH) воздухе.

3.2.4.4. Взаимодействие нанокристаллического Bi_2WO_6 с ацетоном и формальдегидом

Ход изменения сопротивления материалов WO_3 и Bi_2WO_6 при периодическом введении в воздух импульсов 2 ppm ацетона и 0.4 ppm формальдегида в температурном интервале

25-300 °C представлен на рис. 88. Для всех исследованных образцов обратимое снижение сопротивления при введении в воздух примеси ацетона, и повышение сопротивления в чистом воздухе наблюдается при более высокой температуре (200-300 °C), чем в случае детектирования этанола. На рис. 88б и г сопоставлены температурные зависимости сенсорных сигналов по отношению к 2 ppm ацетона и 0.4 ppm формальдегида, соответственно. Максимумы сенсорных сигналов по отношению ацетону достигаются при температуре 300 °C, а по отношению к формальдегиду при 250 °C, в то время как оптимальная температура при детектировании этанола составляет 150 °C. Это может быть связано с меньшей реакционной способностью молекул ацетона и формальдегида, что требует более высокой температуры для активации реакции окисления на поверхности сенсоров. При детектировании ацетона и формальдегида наибольшие величины сенсорного отклика получены для образца $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$.

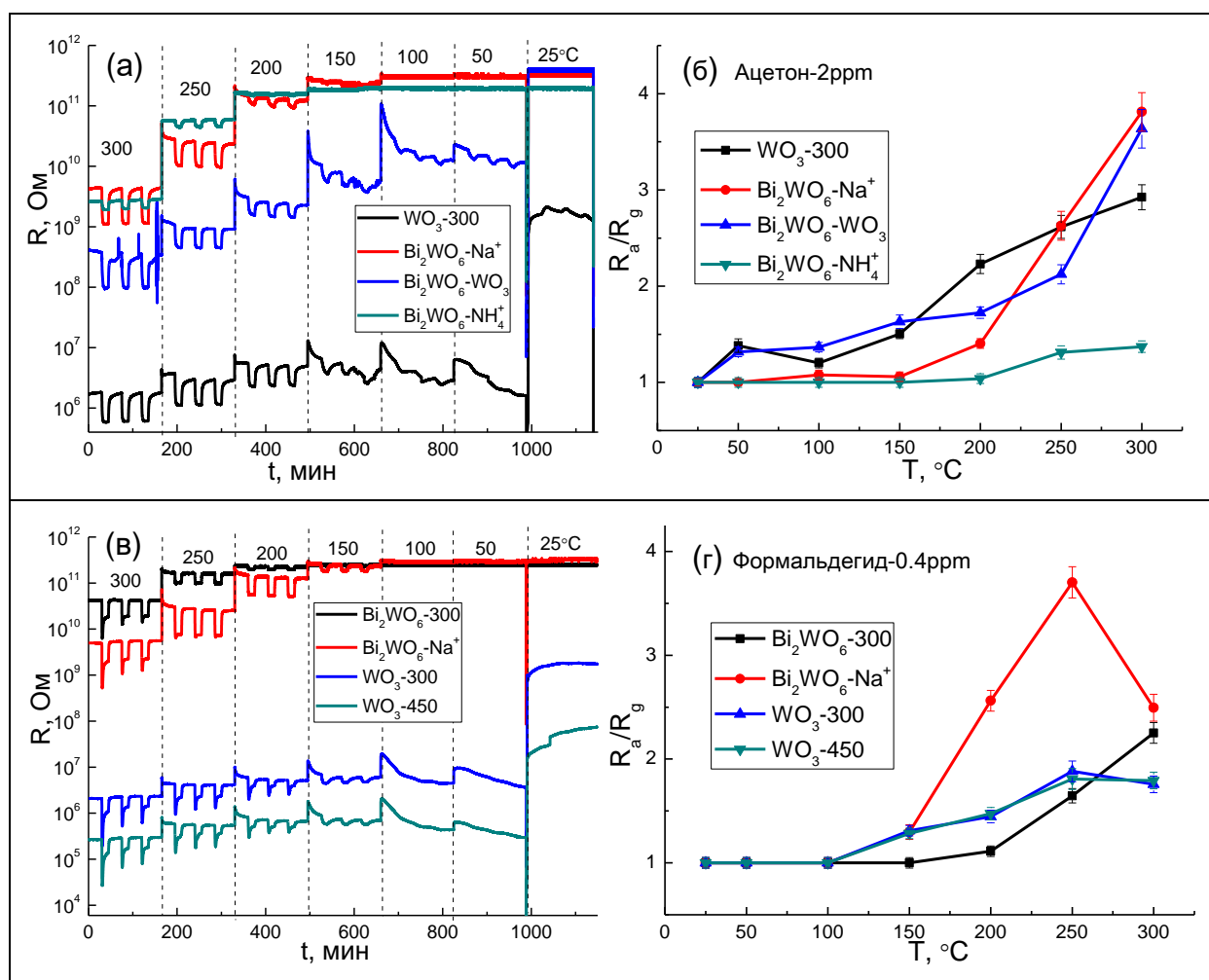


Рис. 88. Изменение сопротивления при периодическом введении целевого газа и температурные зависимости сенсорного сигнала WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 2.0 ppm ацетона (а, б) и 0.4 ppm формальдегида (в, г) в сухом воздухе.

Зависимости сенсорных сигналов образцов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации целевого газа исследованы в диапазоне 2-50 ppm при температуре 300 °С для ацетона, и 0.05-0.4 ppm при температуре 250 °С для формальдегида. Как видно на рис. 89а, все исследованные образцы проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления на присутствие до 2 ppm ацетона и 0.05 ppm формальдегида в воздухе, что ниже ПДК_{р.з.} для обоих газов (337 ppm для ацетона и 0.4 ppm для формальдегида). На рис. 89б и г представлены зависимости сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации ацетона (б) и формальдегида (г) при оптимальных температурах измерений в сухом воздухе. Для всех исследованных образцов величины сенсорных сигналов при детектировании ацетона и формальдегида линейно зависят от концентрации целевого газа в логарифмических координатах.

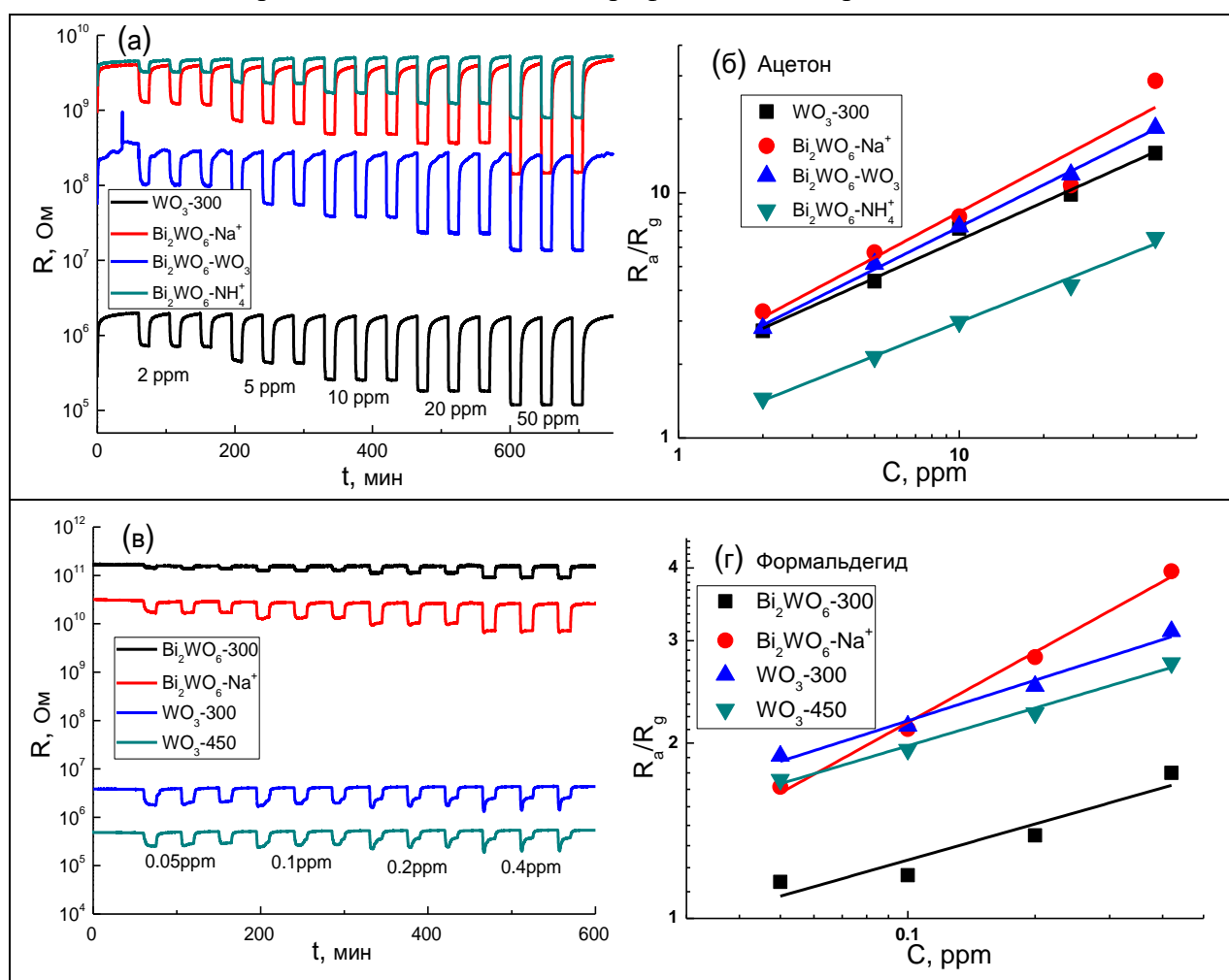


Рис. 89. Изменение сопротивления сенсоров на основе WO_3 и Bi_2WO_6 при периодическом введении импульсов переменной концентрации ацетона (а) и формальдегида (в); Зависимость сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 от концентрации ацетона (б) и формальдегида (г). Измерения проведены в сухом воздухе при $T = 300$ °С для ацетона и $T = 250$ °С для формальдегида.

3.2.5. Заключение

Для оценки селективности проведено измерение сенсорных свойств образцов Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и WO_3 по отношению к другим газам восстановителям и окислителям газам (CO , NH_3 , H_2S , H_2 , SO_2 и NO_2) и летучим органическим соединениям (VOCs). Величины сенсорного отклика образцов Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и WO_3 по отношению к разным газам при оптимальных температурах сопоставлены на рис. 90.

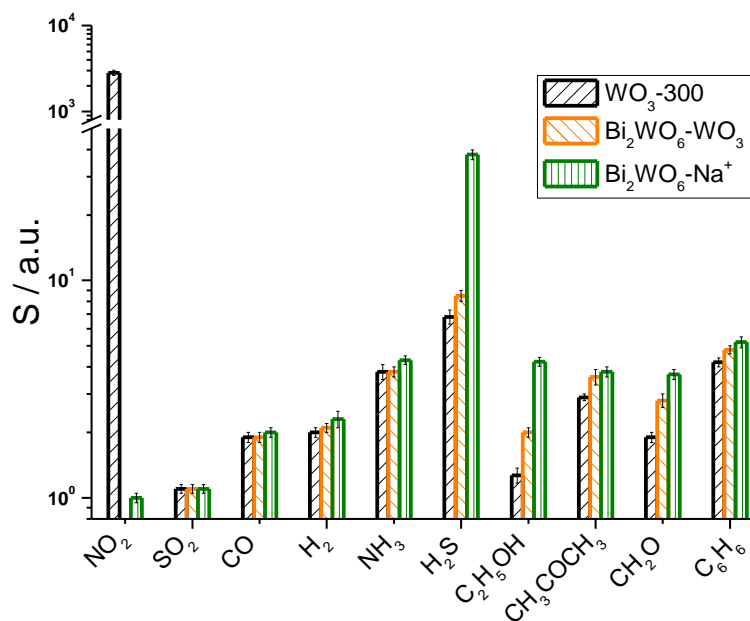


Рис. 90. Сенсорный отклик образцов Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и WO_3 по отношению к разным газам при оптимальных температурах. 1 ppm NO_2 при 100 °C, 2 ppm SO_2 при 250 °C, 20 ppm CO при 300 °C, 50 ppm H_2 при 300 °C, 20 ppm NH_3 при 300 °C, 2 ppm H_2S при 150 °C, 20 ppm этанола при 150 °C, 2 ppm ацетона при 300 °C, 0.4 ppm формальдегида при 250 °C, 2 ppm бензола при 300 °C.

Сенсорный отклик по отношению к молекулам VOCs (этанолу, формальдегиду, ацетону и бензолу) увеличивается в ряду: $\text{WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6$. То есть Bi_2WO_6 имеет более высокую чувствительность при детектировании VOCs, чем WO_3 . Чувствительность композита $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ принимает промежуточное значение. Эта тенденция не может быть объяснена влиянием параметров микроструктуры, так как более высокая чувствительность может быть ожидаема для образцов с большей удельной площадью поверхности, т. е. $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (40 м²/г) и WO_3 (30 м²/г) (табл. 6 и 7). Повышенная чувствительность к H_2S была также установлена для Bi_2WO_6 , что согласуется с литературными данными [50]. Таким образом, Bi_2WO_6 обладает более высоким сигналом для большинства газов-восстановителей, напротив, для чистого WO_3 наблюдается высокий сенсорный сигнал к газу-окислителю NO_2 ,

в то время как Bi_2WO_6 не проявляет чувствительности к этому газу. Ранее было установлено, что высокая чувствительность WO_3 к NO_2 связана с появлением вакансий кислорода и катионов W^{5+} в структуре оксида вольфрама [94].

Результаты расчета методом DFT показали [28][169][181], что в сравнении с оксидом вольфрама, Bi_2WO_6 имеет более ионные связи W-O с более высокими эффективными зарядами катионов W и анионов O. Более ковалентная связь W-O объясняет тенденцию WO_3 к частичному восстановлению W^{6+} и сопутствующему образованию кислородных вакансий. Действительно, методом РФЭС обнаружена более высокая концентрация катионов W^{5+} в WO_3 , чем в Bi_2WO_6 . Восстановленные катионы W^{5+} могут выступать в качестве адсорбционных центров для молекул из окружающего воздуха (кислород, вода), что объясняет более высокое содержание хемосорбированного кислорода и OH-групп на поверхности WO_3 . Более высокая концентрация координационно ненасыщенных катионов W^{5+} обеспечивает повышение газовой чувствительности WO_3 к сильному электронному акцептору NO_2 . Отсутствие газовой чувствительности Bi_2WO_6 к NO_2 может быть объяснено низким содержанием донорных центров W^{5+} , что обусловлено более ионным характером связей W-O в структуре Bi_2WO_6 .

Таким образом, разница в чувствительности Bi_2WO_6 и WO_3 по отношению к газам-восстановителям может быть объяснена с точки зрения прочности связи W-O и возможности формирования вакансий кислорода в структуре соответствующего оксида. Было выявлено, что механизм формирования сенсорного сигнала WO_3 при детектировании газом-восстановителей связан с разрывом связи W-O [105], наоборот, взаимодействие с NO_2 – восполнением концентрации кислорода и образования связей W-O на поверхности WO_3 . Предположим, что те же самые явления ответственны за детектирование газов материалами на основе Bi_2WO_6 . Поскольку прочность связи W-O ниже в вольфрамате висмута по сравнению с триоксидом вольфрама, то процесс окисления газом-восстановителей, происходящий с разрывом связи W-O, становится на поверхности Bi_2WO_6 более вероятным. Это объясняет повышенную чувствительность Bi_2WO_6 к VOCs и другим газом-восстановителям по сравнению с WO_3 (рис. 90). Наиболее заметное повышение чувствительности к H_2S , обладающему кислотными свойствами, в ряду $\text{WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6 < \text{WO}_3 < \text{Bi}_2\text{WO}_6$ может быть обусловлено снижением кислотности поверхности, установленным методом ТПД- NH_3 и FTIR. Кроме того, нельзя исключить образование специфических

связей $\text{Bi}^{3+}\text{-S}^{2-}$ на поверхности Bi_2WO_6 , что может приводить к увеличению адсорбции H_2S .

Выводы

1. Определены условия синтеза: (i) нанокристаллического WO_3 с контролируемым размером кристаллических зерен 8-35 нм и удельной площадью поверхности 2-35 $\text{m}^2/\text{г}$; (ii) нанокристаллического WO_3 , модифицированного кластерами PdO_x и RuO_y ; (iii) нанокристаллического Bi_2WO_6 , сформированного из пластинок толщиной 10-20 нм.
2. Установлено, что высокая чувствительность WO_3 к оксидам азота обусловлена присутствием координационно ненасыщенных катионов W^{5+} на поверхности WO_3 . Повышение температуры отжига приводит к уменьшению концентрации W^{5+} на поверхности WO_3 , что вызывает снижение сенсорного отклика триоксида вольфрама при детектировании NO и NO_2 при 100 °С.
3. Показано, что модифицирование поверхности WO_3 каталитическими кластерами способствует увеличению его селективности при детектировании газов-восстановителей. Так, введение PdO_x способствует увеличению сенсорной чувствительности к CO при комнатной температуре. Введение RuO_y приводит к повышению сенсорной чувствительности WO_3 к NH_3 при 200 °С. Эти эффекты обусловлены специфическим окислением CO и NH_3 с участием PdO_x и RuO_y , соответственно.
4. Выявлено, что по сравнению с WO_3 , вольфрамат висмута Bi_2WO_6 характеризуется меньшей концентрацией центров W^{5+} , что приводит к практически полной потере чувствительности по отношению к электронному акцептору NO_2 . В то же время, Bi_2WO_6 демонстрирует более высокий сигнал при детектировании газов-восстановителей, в том числе летучих органических соединений.

Список литературы

- [1]. Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S., Kaner R.B., Mitchell A., Kalantar-zadeh K. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications // *Advanced Functional Materials*. 2011. V.21 P.2175-2196.
- [2]. Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T. Ferroelectric tungsten trioxide // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. V.131 P.9-17.
- [3]. Zhu K., He H., Xie S, Zhang, X., Zhou, W., Jin, S., Yue, B. Crystalline WO₃ nanowires synthesized by templating method // *Chemical Physics Letters*. 2003. V.377 P.317-321.
- [4]. Wriedt H A. The O-W (oxygen-tungsten) system // *Bulletin of Alloy phase diagrams*. 1989. V.10. P.368-384.
- [5]. Zhao X., Li X., Gong Y., Xu N., Romito K., Huang K. A high energy density all solid-state tungsten–air battery // *Chemical Communications*. 2013. V.49. P.5357-5359.
- [6]. Pierre G. S., Ebihara W. T., Speiser R., Pool M. Tungsten-oxygen system // *Trans. Metall. Soc. Aime*. 1962. V.224. P.259-64.
- [7]. Glemser O., Sauer H. Die Zusammensetzung von Wolframblau // *Z. Anorg. Allgem. Chem*. 1943. V.252. P.144.
- [8]. Hagg G., Magneli A., Kemi A. // *Mineral. Ueol*. 1944. A19 1.
- [9]. Ackermann R. J., Rauh E. G., Thorn R. J. // *Argonne Pu'ational Laboratory Annual Report*. ANL-6125. 1959.
- [10]. Ackermann R. J., Rauh E. G. A thermodynamic study of the tungsten-oxygen system at high temperatures I // *The Journal of Physical Chemistry*. 1963. V.67. P.2596-2601.
- [11]. Liu L., Lin M., Liu Z., Sun, H., Zhao, X. Density functional theory study of CO₂ and H₂O adsorption on a monoclinic WO₃ (001) surface // *Chemical Research in Chinese Universities*. 2017. V.33 P.255-260.
- [12]. Chatten R., Chadwick A.V., Rougier A., Lindan, P.J. The oxygen vacancy in crystal phases of WO₃ // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V.109 P.3146-3156.
- [13]. Vogt T., Woodward P.M., Hunter B.A. The high-temperature phases of WO₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. V.144 P.209-215.
- [14]. Tanner R.E., Altman E.I. Effect of surface treatment on the γ -WO₃ (001) surface: A comprehensive study of oxidation and reduction by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2001. V.19 P.1502-1509.

- [15]. Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G. DFT study of hydrogen adsorption on the monoclinic WO_3 (001) surface // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. V.116 P.10672-10679.
- [16]. Altman E.I., Schwarz U.D. Mechanisms, kinetics, and dynamics of oxidation and reactions on oxide surfaces investigated by scanning probe microscopy // *Advanced Materials*. 2010. V.22 P.2854-2869.
- [17]. Altman E.I., Tanner R.E., Using scanning tunneling microscopy to characterize adsorbates and reactive intermediates on transition metal oxide surfaces // *Catalysis Today*. 2003. V.85 P.101-111.
- [18]. Hübner M., Simion C.E., Haensch A., Barsan N., Weimar U., CO sensing mechanism with WO_3 based gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V.151 P.103-106.
- [19]. Sun Q., Rao B.K., Jena P., Stolcic, D., Kim, Y.D., Gantefor G., Castleman Jr A.W. Appearance of bulk properties in small tungsten oxide clusters // *The Journal of chemical physics*. 2004. V.121 P.9417-9422.
- [20]. Tanner R.E., Meethunkij P., Altman E.I. Identification of alcohol dehydration sites on an oxide surface by scanning tunneling microscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V.104 P.12315-12323.
- [21]. Jones F.H., Rawlings K., Foord J.S., Egdell R.G., Pethica J.B., Wanklyn B.M.R., Parker S.C., Oliver P.M. An STM study of surface structures on WO_3 (001) // *Surf. Sci*. 1996. V.359 P.107-121.
- [22]. Li, M., Altman, E.; Posadas, A., Ahn, C. The $p(4 \times 2)$ surface reconstruction on epitaxial WO_3 thin films // *Surf. Sci*. 2003. V.542 P.22-32.
- [23]. Teusch T., Kluener T. Understanding the Water Splitting Mechanism on WO_3 (001)-a Theoretical Approach // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V.123 P.28233-28240.
- [24]. Hua Z. Gas sensing properties and mechanism of WO_3 -based nanoparticles sensors for inflammable gases // Japan: Kyushu University. 2014.
- [25]. Jones F.H., Rawlings K., Foord J.S., Cox P.A., Egdell R.G., Pethica J.B., Wanklyn B.M.R. Superstructures and defect structures revealed by atomic-scale STM imaging of WO_3 (001) // *Physical Review B*. 1995. V.52 №20 R14392.
- [26]. Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G. Semiconductor-to-metal transition in WO_{3-x} : Nature of the oxygen vacancy // *Physical Review B*. 2011, V.84. 073103.
- [27]. Gullapalli S.K., Vemuri R.S., Ramana C.V. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films // *Applied physics letters*. 2010. V.96 171903.
- [28]. Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G. Electronic and structural properties of WO_3 : A systematic hybrid DFT study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V.115. P.8345-8353.
- [29]. Yoffe A.D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Advances in*

- Physics. 1993. V.42 P.173-262.
- [30]. May R.A., Kondrachova L., Hahn B.P., Stevenson K.J. Optical Constants of Electrodeposited Mixed Molybdenum–Tungsten Oxide Films Determined by Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111 P.18251-18257.
- [31]. Aguir K., Lemire C., Lollman D.B.B. Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor // *Sensors and actuators B: Chemical*. 2002. V.84 P.1-5.
- [32]. Makarov V.O., Marija T. Sintering and electrical conductivity of doped WO₃ // *Journal of the European Ceramic Society*. 1996. V.16 P.791-794.
- [33]. Vemuri R.S., Bharathi K.K., Gullapalli S.K., Ramana C.V. Effect of structure and size on the electrical properties of nanocrystalline WO₃ films // *ACS applied materials & interfaces*. 2010. V.2 №9 P.2623-2628.
- [34]. Smith D.J., Vetelino J.F., Falconer R.S., Wittman E. L. Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications // *Sensors and Actuators, B*. 1993. V.13 P.264- 268.
- [35]. Hoda S.N., Chang L.L.Y. Phase Relations in the System Bi₂O₃-WO₃ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1974. V.57 P.323-326.
- [36]. Speranskaya E.I. The Bi₂O₃-WO₃ System // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mafer*. 1970. V.1 P.149-151.
- [37]. Kania A., Niewiadomski A., Kugel G.E. Dielectric and Raman scattering studies of Bi₂WO₆ single crystals // *Phase Transitions*. 2013. V.86 P.290-300.
- [38]. McDowell N.A., Knight K.S., Lightfoot P. Unusual High-Temperature Structural Behaviour in Ferroelectric Bi₂WO₆ // *Chemistry—A European Journal*. 2006. V.12 P.1493-1499.
- [39]. Kitaev Y.E., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. Site symmetry approach to phase transitions in perovskite-related ferroelectric compounds // *Physical Review B*. 2007. V.75 064110.
- [40]. Punginsang M., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S., Liewhiran C. Ultrafine Bi₂WO₆ nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas-sensing // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. V.90 P.263-275.
- [41]. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Rudnitskaya O.G. Refinement of Bi₂WO₆ and Bi₂MoO₆ polymorphism // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.487 P.274-279.
- [42]. Watanabe A. Polymorphism in Bi₂WO₆ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1982. V.41 P.160-165.
- [43]. Knight K.S. The crystal structure of ferroelectric Bi₂WO₆ at 961 K // *Ferroelectrics*. 1993. V.150 P.319-330.
- [44]. Yoneda Y., Kohara S., Takeda H., Tsurumi, T. Local structure analysis of Bi₂WO₆ // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2012. V.51 №9S1 09LE06.
- [45]. Huang H., Cao R., Yu S., Xu K., Hao W., Wang Y., Dong F., Zhang T., Zhang Y. Single-unit-cell layer

- established Bi₂WO₆ 3D hierarchical architectures: efficient adsorption, photocatalysis and dye-sensitized photoelectrochemical performance // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V.219 P.526-537.
- [46].Huo W.C., Li J.Y., Liu M., Liu X.Y., Zhang Y.X., Dong F. Synthesis of Bi₂WO₆ with gradient oxygen vacancies for highly photocatalytic NO oxidation and mechanism study // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V.361 P.129-138.
- [47].Noguchi Y., Murata K., Miyayama M. Defect control for polarization switching in Bi₂WO₆-based single crystals // *Applied physics letters*. 2006. V.89 242916.
- [48].Islam M.S., Lazure S., Vannier R., Nowogrocki G., Mairesse G. Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors // *J. Mater. Chem*. 1998. V.8 P.655–660.
- [49].Ren J., Wang W., Zhang L., Chang J., Hu S. Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi₂WO₆ under visible light // *Catal. Commun*. 2009. V.10 P.1940–1943.
- [50].Bunpang K., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S., Liewhiran C. Effects of reduced graphene oxide loading on gas-sensing characteristics of flame-made Bi₂WO₆ nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2019. V.496 P.143613.
- [51].Liu X., Fan H.Q. Theoretical studies on electronic structure and optical properties of Bi₂WO₆ // *Optik*. 2018. V.158 P.962-969.
- [52].Shi Y., Feng S., Cao C. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆ // *Materials Letters*. 2000. V.44 P.215-218.
- [53].Tang J., Zou Z., Ye J. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation // *Catalysis Letters*. 2004. V.92 P.53-56.
- [54].Liu Y., Chen L., Yuan Q., He J., Au C.T., Yin S.F. A green and efficient photocatalytic route for the highly-selective oxidation of saturated alpha-carbon C-H bonds in aromatic alkanes over flower-like Bi₂WO₆ // *Chem. Commun*. 2016. V.52 P.1274–1277.
- [55].Yue L., Wang S., Shan G., Wu W., Qiang L., Zhu L. Novel MWNTs–Bi₂WO₆ composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water // *Appl. Catal. B: Environ*. 2015. V.176–177 P.11–19.
- [56].Liu Y., Wei B., Xu L., Gao H., Zhang M. Generation of oxygen vacancy and OH radicals: a comparative study of Bi₂WO₆ and Bi₂WO_{6-x} nanoplates // *ChemCatChem*. 2015. V.7 P.4076-4084.
- [57].Nithya V.D., Selvan R.K., Kalpana D, Vasylechko L., Sanjeeviraja C. Synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes // *Electrochimica Acta*. 2013. V.109 P.720-731.

- [58]. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. Polymorphism and properties of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 // *physica status solidi (a)*. 1986. V.93 P.57-66.
- [59]. Kanan S.M., El-Kadri O.M., Abu-Yousef I.A., Kanan M.C. Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection // *Sensors*. 2009. V.9. P.8158-8196.
- [60]. Brattain W.H., Bardeen J. Surface properties of germanium // *Bell. Syst. Tec. J.* 1953. V.1. P.1–41.
- [61]. Heiland G. Zum Einfluss von Wasserstoff auf die elektrische leitfähigkeit von ZnO-kristallen // *Zeit. Phys.* 1954. V.138. P.459–464.
- [62]. Bielanski A., Deren J., Haber J. Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts // *Nature*. 1957. V.179. P.668–669.
- [63]. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films // *Anal. Chem.* 1962. V.34. P.1502-1503.
- [64]. Yamazoe N., Sakai G., Shimano K. Oxide semiconductor gas sensors // *Catalysis Surveys from Asia*. 2003. V.7 P.63-75.
- [65]. Franke M.E., Koplín T.J., Simon U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? // *small*. 2006. V.2 P.36-50.
- [66]. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors // *Journal of electroceramics*. 2001. V.7 P.143-167.
- [67]. Mane A.T., Kulkarni S.B., Navale S.T., Ghanwat A.A., Shinde N.M., Kim J., Patil V. B. NO_2 sensing properties of nanostructured tungsten oxide thin films // *Ceramics International*. 2014. V.40 P.16495-16502.
- [68]. Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L., Liu J.Y., Jin Z., Kong L.T., Liu J.H. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a Review // *Sensors*. 2012. V.12 P.2610-2631.
- [69]. Mirzaei A., Leonardi S.G., Neri G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review // *Ceramics international*. 2016. V.42 P.15119-15141.
- [70]. Weisz P.B. Effects of electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorption and catalysis // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. V.21 P.1531-1538.
- [71]. Park C.O., Akbar S.A. Ceramics for chemical sensing // *Journal of materials science*. 2003. V.38 P.4611-4637.
- [72]. Watson J., Ihokura K., Coles G. S.V. The tin dioxide gas sensor // *Measurement Science and Technology*. 1993. V.4 №7 P.711.
- [73]. Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films // *Surface science*. 1986. V.175 P.157-176.

- [74].Clifford P.K., Tuma D.T. Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response // Sensors and Actuators. 1982. V.3 P.233-254.
- [75].Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang, D., Gao R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // Sensors. 2010. V.10 P.2088-2106.
- [76].Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering: B. 2007. V.139. P.1-23.
- [77].Sauerwald T. Investigation of surface processes affecting a multi signal generation of tin oxide and tungsten oxide gas sensors // PhD Thesis. 2008.
- [78].Shaver, P.J. Activated WO₃ gas detector // Appl. Phys. Lett. 1967. V.11 P.255-257.
- [79].Lin H.M., Hsu C.M., Yang H.Y., Lee P.Y., Yang C.C. Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1994. V.22 №1 P.63-68.
- [80].Barrett E.P.S., Georgiades G.C., Sermon P.A. The mechanism of operation of WO₃-based H₂S sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1990. V.1 P.116-120.
- [81].Miura N., Kanamaru K., Shimizu Y., Yamazoe N. Use of oxide electrodes for proton-conductor gas sensor // Solid State Ionics. 1990. V.40 P.452-455.
- [82].Akiyama M., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO₂ // Chemistry Letters. 1991. V.20 №9 P.1611-1614.
- [83].Marikutsa A., Yang L., Rummyantseva M., Batuk M., Hadermann J., Gaskov A.. Sensitivity of nanocrystalline tungsten oxide to CO and ammonia gas determined by surface catalysts // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V.277 P.336-346.
- [84]. Ramgir N.S., Goyal C.P., Sharma P.K., Goutam U.K., Bhattacharya S., Datta N., Kaur M., Debnath A.K., Aswal D.K., Gupta S.K. Selective H₂S sensing characteristics of CuO modified WO₃ thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V.188 P.525-532.
- [85].Annanouch F., Vallejos S., Blackman C., Correig X., Llobet E. CO and H₂ sensing with CVD-grown tungsten oxide nanoneedles decorated with Au, Pt or Cu nanoparticles // Procedia Engineering. 2012. V.47 P.904-907.
- [86].Blo M., Carotta M.C., Galliera S., Gherardi S., Giberti A., Guidi V., Malagù C., Martinelli G., Sacerdoti M., Vendemiati B., Zanni A. Synthesis of pure and loaded powders of WO₃ for NO₂ detection through thick film technology. Sens. Actuators, B. 2004. V.103 P.213-218.
- [87].Khatko V., Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correig X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films // Sens. Actuators, B. 2005. V.111 P.45-51.

- [88]. Rossinyol E., Prim A., Pellicer E., Arbiol J., Hernández-Ramírez F., Peiro F., Cornet A., Morante J.R., Solovyov L.A., Tian B., Bo T., Zhao D. Synthesis and characterization of chromium-doped mesoporous tungsten oxide for gas-sensing applications. *Adv. Funct. Mater.* 2007. V.17 P.1801-1806.
- [89]. Chaudhari G.N., Bende A.M., Bodade A.B., Patil S.S., Sapkal V.S. Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂: WO₃-based hydrogen sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. V.115 P.297-302.
- [90]. K. Galatsis, Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W., Comini E., Sberveglieri G., Cantalini C., Santucci S., Passacantando, M. Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas sensors // *Sens. Actuators, B*. 2002. V.83 P.276-280.
- [91]. Jun J., Park Y., Lee C. Characteristics of a metal-loaded SnO₂/WO₃ thick film gas sensor for detecting acetaldehyde gas // *Bull. Korean Chem. Soc.* V.32 №6 P.1865-1872.
- [92]. Morrison S.R. Mechanism of semiconductor gas sensor operation // *Sensors and Actuators*. 1987. V.11 P.283-287.
- [93]. Xia H., Wang Y., Kong F., Wang S., Zhu B., Guo X., Zhang J., Wang Y., Wu S. Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008. V.134 P.133-139.
- [94]. Yang L., Marikutsa A., Romyantseva M., Konstantinova E., Khmelevsky N., Gaskov A. Quasi Similar Routes of NO₂ and NO Sensing by Nanocrystalline WO₃: Evidence by In Situ DRIFT Spectroscopy // *Sensors*. 2019. V.19 P.3405.
- [95]. Belmonte J.C., Manzano J., Arbiol J., Cirera A., Puigcorbe J., Vila A., Sabate N., Gracia I., Cane C., Morante J.R. Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂ // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. V.114 P.881-892.
- [96]. Wang Y.D., Chen Z.X., Li Y.F., Zhou Z., Wu X.H. Electrical and gas-sensing properties of WO₃ semiconductor material // *Solid-State Electronics*. 2001. V.45 P.639-644.
- [97]. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O., Williams D.E. Tin dioxide gas sensors. Part 1.—Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1987. V.83 P.1323-1346.
- [98]. Ghiotti G., Chiorino A., Martinelli G., Carotta M.C. Moisture effects on pure and Pd-doped SnO₂ thick films analysed by FTIR spectroscopy and conductance measurements // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995. V.25 P.520-524.
- [99]. Herbst E., Patterson T.A., Lineberger W.C. Laser photodetachment of NO₂⁻ // *The Journal of Chemical*

- Physics. 1974. V.61 P.1300-1304.
- [100]. Rodriguez J.A., Jirsak T., Sambasivan S., Fischer D., Maiti A. Chemistry of NO₂ on CeO₂ and MgO: Experimental and theoretical studies on the formation of NO₃ // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. V.112 P.9929-9939.
- [101]. Williams D.E., Aliwell S.R., Pratt K.F., Caruana D.J., Jones R.L., Cox R.A., Hansford G.M., Halsall J. Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone // *Measurement Science and Technology*. 2002. V.13 №6 P.923.
- [102]. Bartberger M.D., Liu W., Ford E., Miranda K.M., Switzer C., Fukuto J. M., Farmer P.J., Wink D.A., Houk K.N. The reduction potential of nitric oxide (NO) and its importance to NO biochemistry // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2002. V.99 №17 P.10958-10963.
- [103]. Chen E.S., Wentworth W.E., Chen E.C. The electron affinities of NO and O₂ // *Journal of molecular structure*. 2002. V.606 P.1-7.
- [104]. Baumann S.L. Detektions-Mechanismen Auf WO₃ Bei Einsatz in Verbrennungsabgasen // *Universitätsbibliothek Giessen*. 2004.
- [105]. Staerz A., Berthold C., Russ T, Wicker S., Weimar U., Barsan N. The oxidizing effect of humidity on WO₃ based sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. V.237 P.54-58.
- [106]. Han X., Yin X. Density functional theory study of the NO₂-sensing mechanism on a WO₃ (001) surface: the role of surface oxygen vacancies in the formation of NO and NO₃ // *Molecular Physics*. 2016. V.114 №24 P.3546-3555.
- [107]. Saadi L., Lambert-Mauriat C., Oison V., Ouali H., Hayn R. Mechanism of NO_x sensing on WO₃ surface: First principle calculations // *Applied Surface Science*. 2014. V.293 P.76-79.
- [108]. Hua Z., Wang Y., Wang H., Dong L. NO₂ sensing properties of WO₃ varistor-type gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V.150 P.588-593.
- [109]. Cai Z.X., Li H.Y., Yang X.N., Guo X. NO sensing by single crystalline WO₃ nanowires // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. V.219 P.346-353.
- [110]. Bao X., Wild U., Muhler M., Pettinger B., Schlögl R., Ertl G. Coadsorption of nitric oxide and oxygen on the Ag (110) surface // *Surface science*. 1999. V.425 P.224-232.
- [111]. Li H.Y., Cai Z.X., Ding J.C., Guo X. Gigantically enhanced NO sensing properties of WO₃/SnO₂ double layer sensors with Pd decoration // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. V.220 P.398-405.
- [112]. Rella R., Siciliano P., Capone S., Epifani M., Vasanelli L., Licciulli A. Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. V.58 P.283-288.

- [113]. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. Specific Interaction of PdO_x-and RuO_y-Modified Tin Dioxide with CO and NH₃ Gases: Kelvin Probe and DRIFT Studies // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V.119 P.24342-24350.
- [114]. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Yashina L.V., Gaskov A.M. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂ // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V.183 P.2389-2399.
- [115]. Epifani M., Arbiol J., Pellicer E., Comini E., Siciliano P., Faglia G., Morante J.R. Synthesis and gas-sensing properties of Pd-doped SnO₂ nanocrystals. A case study of a general methodology for doping metal oxide nanocrystals // Crystal Growth and Design. 2008. V.8 №5 P.1774-1778.
- [116]. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. V.15 №20 R813-839.
- [117]. Ming H., Jie Z., Wei-Dan W., Yu-Xiang Q. Ab-initio density functional theory study of a WO₃ NH₃-sensing mechanism // Chinese Physics B. 2011. V.20 №8 P.082101.
- [118]. Marquis B.T., Vetelino J.F. A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃ // Sensors and Actuators B: Chemical. 2001. V.77 P.100-110.
- [119]. Shankar P., Rayappan J.B.B. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review // Sci. Lett. J. 2015. V.4 P.126.
- [120]. Cui X., Zhou J., Ye Z., Chen H., Li L., Ruan M., Shi J. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over mesoporous CuO/RuO₂ synthesized by co-nanocasting-replication method // Journal of Catalysis. 2010. V.270 P.310-317.
- [121]. Carabineiro S.A.C., Matveev A.V., Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E. Selective oxidation of ammonia over Ru (0001) // Surface science. 2004. V.555 P.83-93.
- [122]. Wang Y., Jacobi K., Schöne W.D., Ertl G. Catalytic oxidation of ammonia on RuO₂ (110) surfaces: Mechanism and selectivity // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. V.109 P.7883-7893.
- [123]. Lou Z., Deng J., Wang L., Wang L., Zhang T. Curling-like Bi₂WO₆ microdiscs with lamellar structure for enhanced gas-sensing properties // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V.182 P.217-222.
- [124]. Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.M., Lu G.Q. Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring, J. Mater. Chem. 2010. V.20 P.831-843.
- [125]. Gao L., Gan W., Cao G., Zhan X., Qiang T., Li J. Fabrication of biomass-derived C-doped Bi₂WO₆ templated from wood fibers and its excellent sensing of the gases containing carbonyl groups // Colloids

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. V.529 P.487-494.
- [126]. Zhou Y., Vuille K., Heel A., Patzke, G.R. Studies on Nanostructured Bi₂WO₆: Convenient Hydrothermal and TiO₂-Coating Pathways // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2009. V.635 P.1848-1855.
- [127]. Liu W., Qu Y., Li H., Ji F., Dong H., Wu M., Chen H., Lin Z. Nanostructure Bi₂WO₆: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis for high sensitive and selective sensing of H₂S // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. V.294 P.224-230.
- [128]. Xiao J., Dong W., Song C., Yu Y., Zhang L., Li C., Yin Y. Nitrogen oxide gas-sensing characteristics of hierarchical Bi₂WO₆ microspheres prepared by a hydrothermal method // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V.40 P.463-467.
- [129]. Li H., Xie W, Liu B, Wang C., Wang Y., Duan X., Li Q., Wang T. Gas modulating effect in room temperature ammonia sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V.242 P.404-411.
- [130]. Li C., Chen G., Sun J., Feng Y., Liu J., Dong H. Ultrathin nanoflakes constructed erythrocyte-like Bi₂WO₆ hierarchical architecture via anionic self-regulation strategy for improving photocatalytic activity and gas-sensing property // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V.163 P.415-423.
- [131]. Wang D., Zhen Y., Xue G., Fu F., Liu X., Li D. Synthesis of mesoporous Bi₂WO₆ architectures and their gas sensitivity to ethanol // *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. V.1 P.4153-4162.
- [132]. Zheng K., Zhou Y., Gu L., Mo X., Patzke G.R., Chen G. Humidity sensors based on Aurivillius type Bi₂MO₆ (M= W, Mo) oxide films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V.148 P.240-246.
- [133]. Li H., Shang J., Zhu H., Yang Z., Ai Z., Zhang L. Oxygen vacancy structure associated photocatalytic water oxidation of BiOC // *ACS Catalysis*. 2016. V.6 P.8276-8285.
- [134]. Chou S.M., Teoh L.G., Lai W.H., Su Y.H., Hon M.H. ZnO: Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor // *Sensors*. 2006. V.6 P.1420-1427.
- [135]. Capehart T.W., Chang S.C. The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO, and H₂S // *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1981. V.18 P.393-397.
- [136]. Supothina S., Seeharaj P., Yoriya S., Sriyudthsak M. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method // *Ceram. Int*. 2007. V.33 P.931–936.
- [137]. Марикуца А.В. Взаимодействие нанокристаллического диоксида олова с газами СО и NH₃. Роль модификаторов Pd и Ru. // *Дисс. канд. хим. наук*. 2012. Москва. МГУ. С.58.
- [138]. Bathe S.R., Patil P.S. Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films // *Solid State Ionics*. 2008. V.179 P.314-323.

- [139]. Huang Z.F., Song J., Pan L., Zhang X., Wang L., Zou J.J. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy // *Advanced Materials*. 2015. V.27 P.5309-5327.
- [140]. Fleisch T.H., Mains G.J. An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO₃ and WO₃ // *The Journal of chemical physics*. 1982. V.76 P.780-786.
- [141]. Maffei T.G.G., Yung D., LePennec L., Penny M.W., Cobley R.J., Comini E., Sberveglieri G., Wilks S.P. STM and XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO₃ films // *Surface Science*. 2007. V.601 P.4953-4957.
- [142]. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V.97 P.57-71.
- [143]. Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson S.L. Size-dependent oxidation of Pd_n (n<13) on alumina/NiAl(110): Correlation with Pd core level binding energies // *Surface Science*. 2009. V.603 P.2764-2770.
- [144]. Altwasser S., Gläser R., Lo A.S., Liu P.H., Chao K.J., Weitkamp J. Incorporation of RuO₂ nanoparticles into MFI-type zeolites // *Microporous and mesoporous materials*. 2006. V.89 P.109-122.
- [145]. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Frolov D.D., Morozov I.V., Boltalin A.I., Fedorova A.A., Petukhov I.A., Yashina L.V., Konstantinova E.A., Sadovskaya E.M., Abakumov A.M., Zubavichus Y.V., Gaskov A.M. Role of PdO_x and RuO_y clusters in oxygen exchange between nanocrystalline tin dioxide and the gas phase // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V.117 P.23858-23867.
- [146]. Egashira M., Nakashima M., Kawasumi S., Seiyama T. Temperature Programmed Desorption Study of Water Adsorbed on Metal Oxides. 2. Tin Oxide Surfaces. // *J. Phys. Chem*. 1981. V. 85. P. 4125-4130.
- [147]. Gao G., Feng W., Wu G., Shen J., Zhang Z., Jin, X., Zhang Z., Du A. An investigation on the assembling of WO₃ particles on the matrix of silica solution // *Journal of sol-gel science and technology*. 2012. V.64 P.427-435.
- [148]. Antonaia A., Santoro M.C., Fameli G., Polichetti T. Transport mechanism and IR structural characterisation of evaporated amorphous WO₃ films // *Thin Solid Films*. 2003. V.426 P.281-287.
- [149]. Rumyantseva M., Kovalenko V., Gaskov A., Makshina E., Yuschenko V., Ivanova I., Ponzoni A., Faglia G., Comini E. Nanocomposites SnO₂/Fe₂O₃: sensor and catalytic properties // *Sens. Actuators B Chem*. 2006. V.118 P.208-214.
- [150]. Occhiuzzi M., Cordischi D., Gazzoli D., Valigi M., Heydorn P.C. WO_x/ZrO₂ catalysts: Part 4. Redox properties as investigated by redox cycles, XPS and EPR // *Appl. Catal. A Gen*. 2004. V.269 P.169-177.

- [151]. Möller E., Kirmse R. EPR investigations on the Ni (III), Pd (III), Pt (III) and Cu (II) bis-chelates of the dithiolene parent ligand bis (cis) ethylenedithiolate $S_2C_2H_2^{2-}$ // *Inorganica chimica acta*. 1997. V.257 P.273-276.
- [152]. Godbole R., Godbole V.P., Bhagwat S. Surface morphology dependent tungsten oxide thin films as toxic gas sensor // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. V.63 P.212-219.
- [153]. Rumyantseva M.N., Makeeva E.A., Badalyan S.M., Zhukova A.A., Gaskov A.M. Nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 as materials for gas sensors: The relationship between microstructure and oxygen chemisorption // *Thin Solid Films*. 2009. V.518 P.1283-1288.
- [154]. Tamaki J., Zhang Z., Fujimori K., Fujimori K., Akiyama M., Harada T., Miura N., Yamazoe N. Grain-size effects in tungsten oxide-based sensor for nitrogen oxides // *Journal of the Electrochemical Society* // 1994. V.141 P.2207-2210.
- [155]. Gurlo A., Barsan N., and Weimar U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides // *CHEMICAL INDUSTRIES-NEW YORK-MARCEL DEKKER*-. 2006. V.108 P.683-738.
- [156]. Zaretskiy N.P., Menshikov L.I., Vasiliev A.A. On the origin of sensing properties of the nanostructured layers of semiconducting metal oxide materials // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. V.170 P.148-157.
- [157]. Yin L., Chen D., Fan B, Lu H., Wang H., Xu, H., Yang D., Shao G., Zhang R. Enhanced selective response to nitric oxide (NO) of Au-modified tungsten trioxide nanoplates // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. V.143 P.461-469.
- [158]. Hadjiivanov K.I. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy // *Catalysis Reviews*. 2000. V.42 P.71-144.
- [159]. Yamazoe N. Shimano K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // *Sens. Actuators B Chem*. 2008. V.128 P.566–573.
- [160]. Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M. Gas-phase oxidation of nitric oxide: chemical kinetics and rate constant // *Nitric Oxide*. 1999. V.3 P.191-198.
- [161]. Kiss G., Josepovits V.K., Kovacs K., Ostrick B., Fleischer M., Meixner H., Réti F. CO sensitivity of the PtO/ SnO_2 and PdO/ SnO_2 layer structures: Kelvin probe and XPS analysis // *Thin Solid Films*. 2003. V.436 P.115-118.
- [162]. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // 2002. V.47 P.307-511.
- [163]. Marikutsa A., Krivetskiy V., Rumyantseva M., Konstantinova E., Ponzoni A., Comini E., Gaskov A.

- Catalytic impact of RuO_x clusters to high NH₃ sensitivity of tin dioxide // *Procedia Engineering*. 2011. V.25 P.227-230.
- [164]. Morris L., Williams D.E., Kaltsoyannis N., Tocher D.A. Surface grafting as a route to modifying the gas-sensitive resistor properties of semiconducting oxides: Studies of Ru-grafted SnO₂ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001. V.3 P.132-145.
- [165]. Trombetta M., Ramis G., Busca G., Montanari B., Vaccar A. Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors // *Langmuir*. 1997. V.13 P.4628–4637.
- [166]. Marikutsa A., Rumyantseva M., Gaskov A. Specific interaction of PdO_x and RuO_y modified tin dioxide with CO and NH₃ gases: kelvin probe and DRIFT studies // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V.119 P.24342-24350.
- [167]. Marikutsa A., Sukhanova A., Rumyantseva M., Gaskov A. Acidic and catalytic co-functionalization for tuning the sensitivity of sulfated tin oxide modified by ruthenium oxide to ammonia gas // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. V.255 P.3523-3532.
- [168]. Wang S., Yang H., Yi Z., Wang X. Enhanced photocatalytic performance by hybridization of Bi₂WO₆ nanoparticles with honeycomb-like porous carbon skeleton // *Journal of Environmental Management*. 2019. V.248 109341.
- [169]. Marikutsa A., Yang L., Kuznetsov A., Rumyantseva M., Gaskov A. Effect of W-O Bonding on Gas Sensitivity of Nanocrystalline Bi₂WO₆ and WO₃ // *Journal of Alloys and Compounds*. Submitted.
- [170]. Kustova G.N., Chesalov Y.A., Plyasova L.M., Molin I.Y., Nizovskii A.I. Vibrational spectra of WO₃·nH₂O and WO₃ polymorphs // *Vibrational Spectroscopy*. 2011. V.55 P.235-240.
- [171]. Wang W., Yang W., Chen R., Duan X., Tian Y., Zeng D., Shan B. Investigation of band offsets of interface BiOCl: Bi₂WO₆: a first-principles study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V.14. P.2450-2454.
- [172]. Lv Y., Yao W., Zong R., Zhu Y. Fabrication of Wide-Range-Visible Photocatalyst Bi₂WO_{6-x} nanoplates via Surface Oxygen Vacancies // *Scientific Reports*. 2016. V.6 19347.
- [173]. Schmal M., Cesar D.V., Souza M.M., Guarido C.E. Drifts and TPD analyses of ethanol on Pt catalysts over Al₂O₃ and ZrO₂-partial oxidation of ethanol // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2011. V.89 P.1166-1175.
- [174]. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO₂ nanocrystals // *Journal of catalysis*. 2013. V.306 P.164-176.
- [175]. Yee A., Morrison S.J., Idriss H. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR // *Journal of Catalysis*. 1999. V.186

P.279-295.

- [176]. Coronado J.M., Kataoka S., Tejedor-Tejedor I., Anderson M.A. Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species // *Journal of Catalysis*. 2003. V.219 P.219-230.
- [177]. Sheng P.Y., Bowmaker G.A., Idriss H. The reactions of ethanol over Au/CeO₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V.261 P.171-181.
- [178]. Wu W.C., Chuang C.C., Lin J.L. Bonding geometry and reactivity of methoxy and ethoxy groups adsorbed on powdered TiO₂ // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V.104 P.8719-8724.
- [179]. Mavrikakis M, Barteau M A. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998. V.131 P.135-147.
- [180]. de Lima S.M., da Silva A.M., da Costa L.O., Graham U.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst // *Journal of Catalysis*. 2009. V.268 P.268-281.
- [181]. Fu H., Pan C., Yao W., Zhu Y. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆ // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V.109. P.22432-22439.