

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи



Ян Лили

**Нанокристаллические материалы на основе WO_3 для газовых
сенсоров**

02.00.21-химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2020

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

Научные руководители: **Румянцева Марина Николаевна**
доктор химических наук
Марикуча Артем Валерьевич
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Веселова Ирина Анатольевна**
доктор химических наук, доцент
химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
доцент кафедры аналитической химии

Шапошник Алексей Владимирович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный
университет имени императора Петра I»,
заведующий кафедрой химии

Агафонов Александр Викторович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»,
главный научный сотрудник лаборатории химии гибридных
наноматериалов и супрамолекулярных систем

Защита состоится «18» декабря 2020 года в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, аудитория 337.

E-mail: yanglitsh@yandex.ru (Ян Лили, соискатель), dissovetinorg@gmail.com, (Н.Р. Хасанова, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертационной научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект д.27). С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/330572632/>.

Автореферат разослан «18» ноября 2020 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Seiyama), 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 $\text{Bi}:\text{W}$, 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 научные 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 обзор 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. Константиновой Е.А. (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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность представленной работы, сформулирована цель, показана научная новизна, представлена практическая значимость исследования.

Обзор литературы

Литературный обзор в основном состоит из пяти разделов. В первом и втором разделах кратко описаны кристаллическая структура, строение поверхности, электрофизические свойства WO_3 и Bi_2WO_6 . Во третьем разделе рассмотрены общие принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров и основные параметры, используемые при оценке их работы. В четвертом и пятом разделах представлены сенсорные свойства WO_3 и Bi_2WO_6 , соответственно, обсуждены процессы, отвечающие за формирование сенсорного отклика при детектировании газов, рассмотрено влияние модификаторов и условий синтеза на взаимодействие указанных материалов с различными газами.

Экспериментальная часть

Синтез материалов на основе WO_3

Нанокристаллический WO_3 синтезировали путём смешения раствора $(NH_4)_{10}W_{21}O_{41} \cdot 5H_2O$ и раствора азотной кислоты при $80^\circ C$. Полученный осадок H_2WO_4 сушили и отжигали в течение 24

часов при температурах: 300, 450, 600, 800°C.

Модификация полученных образцов WO_3 добавками PdO_x и RuO_y (1 вес. %) проведена методом пропитки. Порошки WO_3 диспергировали в спиртовых растворах $Pd(acac)_2$ и $Ru(acac)_3$, 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 °C и 265 °C, соответственно, для разложения $Pd(acac)_2$ или $Ru(acac)_3$.

Синтез нанокристаллического Bi_2WO_6

Нанокристаллический Bi_2WO_6 синтезировали путём смешения раствора соли вольфрамата ($Na_2WO_4 \cdot 5H_2O$ или $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$) и раствора нитрата висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с гидротермальной обработкой при 200 °C в течение 24 часов. Для получения Bi_2WO_6 пользовались разными прекурсорами: 0.1 М $Na_2WO_4 \cdot 5H_2O$ ($W/Bi = 0.5$), 0.2 М $Na_2WO_4 \cdot 5H_2O$ ($W/Bi = 1$) и 0.1 М $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ($W/Bi = 0.5$), полученные образцы были обозначены как $Bi_2WO_6-Na^+$, $Bi_2WO_6-WO_3$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$. В результате дополнительного отжига образца $Bi_2WO_6-Na^+$ в течение 24 часов при 300 °C получили образец Bi_2WO_6-300 .

Методы исследования

В работе использован набор методов исследования, направленных на:

1. определение условий получения материалов: термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ-ДСК);
2. определение состава и микроструктуры материалов: рентгеновская дифракция (РД), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), высокоугловая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF-STEM), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (EDX), низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС);
3. определение активных центров на поверхности материалов: ИК-Фурье спектроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2), термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3), спектроскопия электронного резонанса (ЭПР);
4. исследование сенсорных свойств материалов: *in situ* измерения электропроводности при взаимодействии с газами NO , NO_2 , CO , NH_3 , H_2S , этанол, формальдегид, ацетон;
5. исследование взаимодействия материалов с газами: *in situ* ИК-спектроскопия (DRIFT).

Результаты и обсуждение

Материалы на основе нанокристаллического WO_3

Список синтезированных образцов, их состав и параметры микроструктуры приведены в Таблице 1. Согласно данным рентгеновской дифракции в полученных образцах присутствует единственная кристаллическая фаза - $\gamma-WO_3$ с моноклинной структурой (ICDD 43-1035). При увеличении температуры отжига от 300 до 800 °C удельная площадь поверхности резко уменьшается, и увеличивается размер области когерентного рассеяния (ОКР) WO_3 . Модифицирование добавками PdO_x или RuO_y не влияет на параметры микроструктуры оксида вольфрама. 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. %).

Микроструктура и распределение палладия и рутения в модифицированных материалах исследованы методами ПЭМ, HAADF-STEM и EDX. По данным ПЭМ, образцы состоят из агломерированных наночастиц WO_3 (рис. 1). 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, эти результаты согласуются с размерами ОКР WO_3 , оцененными из данных рентгеновской дифракции (7–9 нм и 19–22 нм, соответственно).

Таблица 1. 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	$WO_3 \cdot nH_2O$	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	$WO_3 \cdot nH_2O$	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	$WO_3 \cdot nH_2O$	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	$WO_3 \cdot nH_2O$	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	

В образцах WO_3 /Pd палладий присутствует в виде сферических наночастиц диаметром от 3 до 14 нм, независимо от размера частиц носителя – оксида вольфрама. В образцах WO_3 /Ru наночастицы, содержащие рутений, имеют менее определенную форму. Размер рутенийсодержащих частиц варьируется от 5 до 12 нм в образце WO_3 -450/Ru. В образце WO_3 -300/Ru рутений был обнаружен только в составе крупных кристаллов размером в несколько сотен нм (рис. 1).

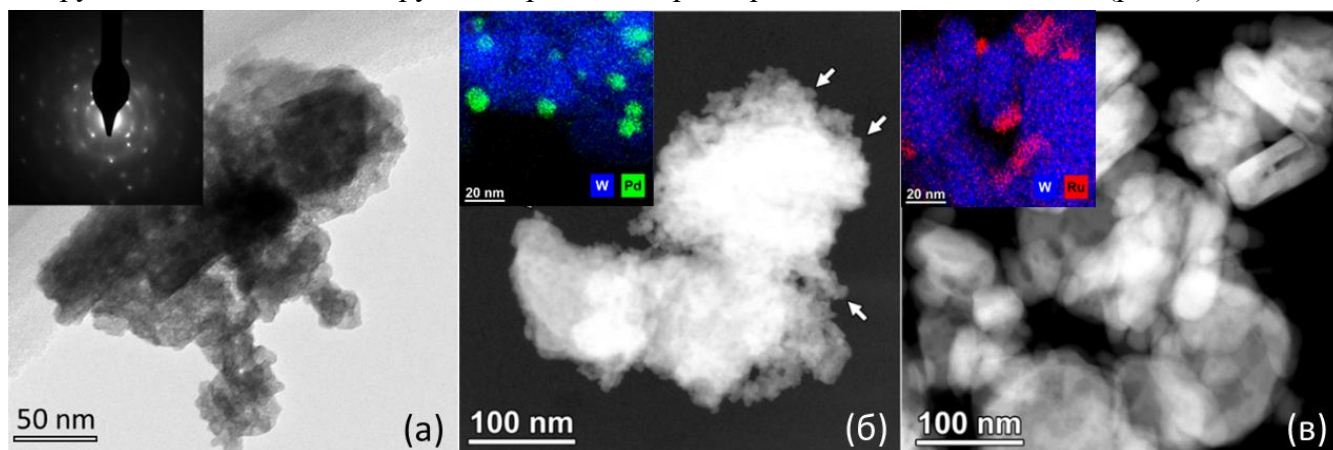


Рис. 1. Микрофотографии образцов WO_3 -300 (а), WO_3 -300/Pd (б) и WO_3 -450/Ru (в).

Для определения электронного состояния элементов на поверхности образцов было проведено исследование методом РФЭС (рис. 2). В спектрах W4f (рис. 2а) можно выделить два симметричных дублета, которые относятся к W^{6+} (35.8 эВ) и W^{5+} (34.6 эВ), соответственно. Асимметричный сигнал O1s (рис. 2б) можно разложить на две компоненты: пик, отвечающий анионам O^{2-} кристаллической структуры WO_3 с энергией связи 530.1–530.5 эВ, и пик O_{surf} на поверхности с энергией связи 530.7–531.0 эВ. Оцененное из площадей соответствующих пиков, содержание W^{5+} в образцах составляет 7-11 ат. %, максимальное содержание W^{5+} наблюдается в образце WO_3 -300 (11%); доля

поверхностного кислорода (O_{surf}) в его общем содержании резко уменьшается с увеличением размера частиц WO_3 (рис. 2в).

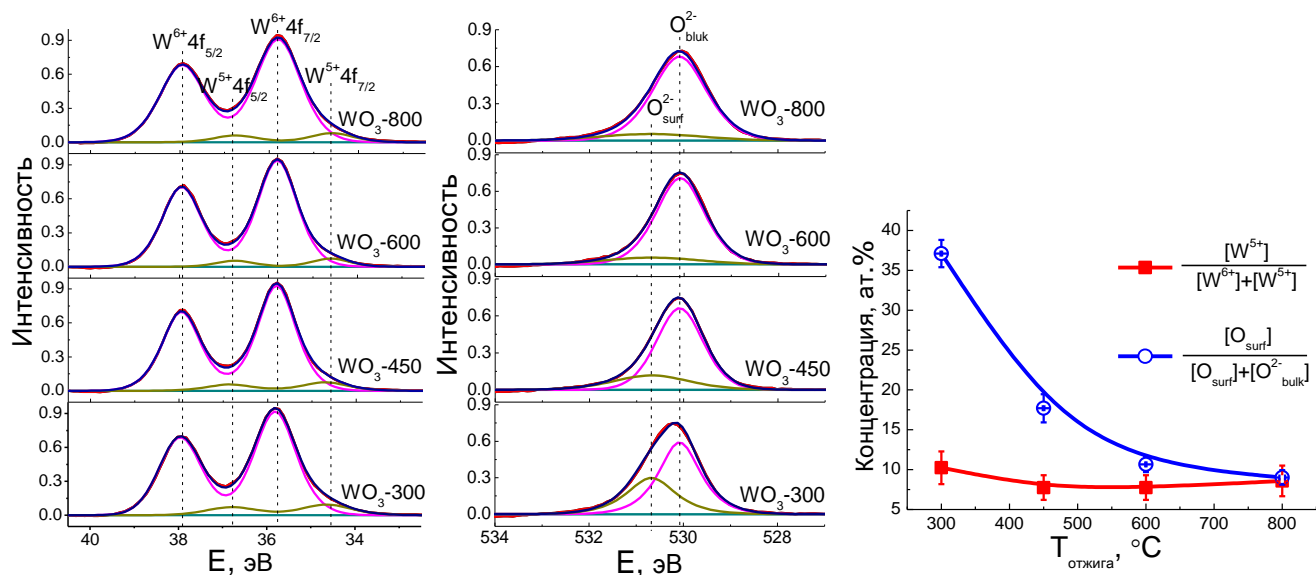


Рис. 2. РФЭ-спектры W 4f и O1s образцов немодифицированного WO_3 .

Положения основных пиков элементов матрицы (W и O) после модификации кластерами Pd и Ru практически не изменились. 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 . В образце WO_3 /Pd палладий находится в двух валентных состояниях Pd^{2+} (337.0 эВ) и Pd^0 (335.2 эВ), их соотношение концентраций близко к 4.5:1 (рис. 3а). Дублет Ru 3d с энергией связи $Ru3d_{3/2}$ (280.8 эВ) и $Ru3d_{5/2}$ (286.2 эВ) относится к состоянию Ru^{4+} , как в диоксиде рутения (рис. 3б).

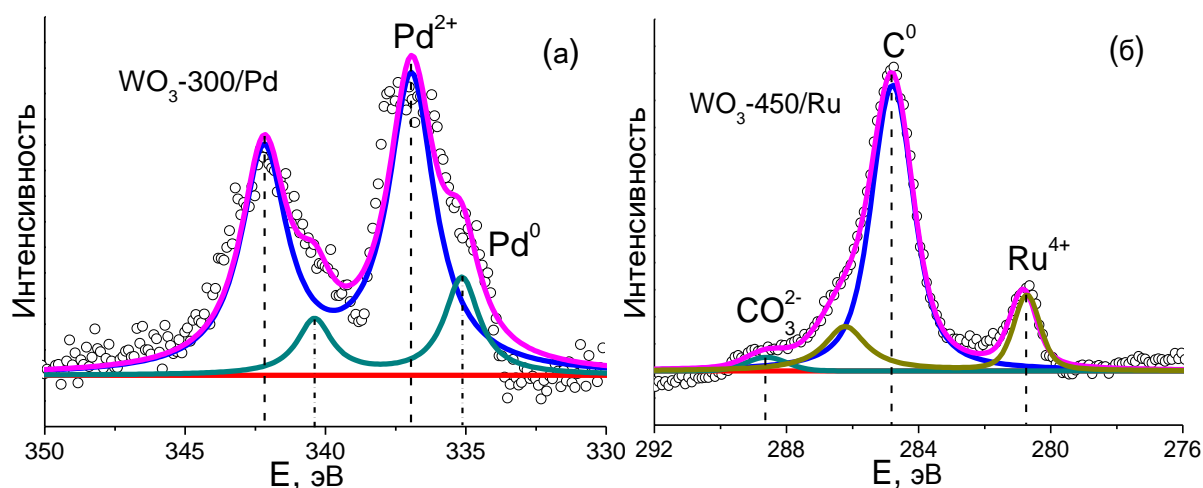


Рис. 3. РФЭ-спектры Pd 3d материала WO_3 -300/Pd (а) и Ru 3d материала WO_3 -450/Ru (б).

Для изучения влияния ОН-групп на реакционную способность материала проведено сравнение состава гидратно-гидроксильного слоя на поверхности чистого и модифицированного WO_3 . В ИК-спектрах образцов присутствуют широкая полоса колебаний кристаллической структуры WO_3 (500 - 1000 cm^{-1}), О-Н групп воды (3650–2500 cm^{-1}), H_2O (1620 cm^{-1}) и W-ОН (1410 cm^{-1}). Среди образцов немодифицированного WO_3 самое высокое содержание гидратных форм H_2O и ОН было обнаружено на поверхности WO_3 -300, который обладает минимальным размером частиц и максимальной удельной площадью поверхности. С увеличением температуры отжига

интенсивность пиков, отвечающих колебаниям частиц гидратно-гидроксильного слоя, снижается (рис. 4). Модифицирование добавками PdO_x и RuO_y привело к ослаблению интенсивности сигналов, отвечающих колебаниям OH-групп, H₂O и W-OH. Это может быть связано с проведением дополнительной термической обработки после процедуры пропитки.

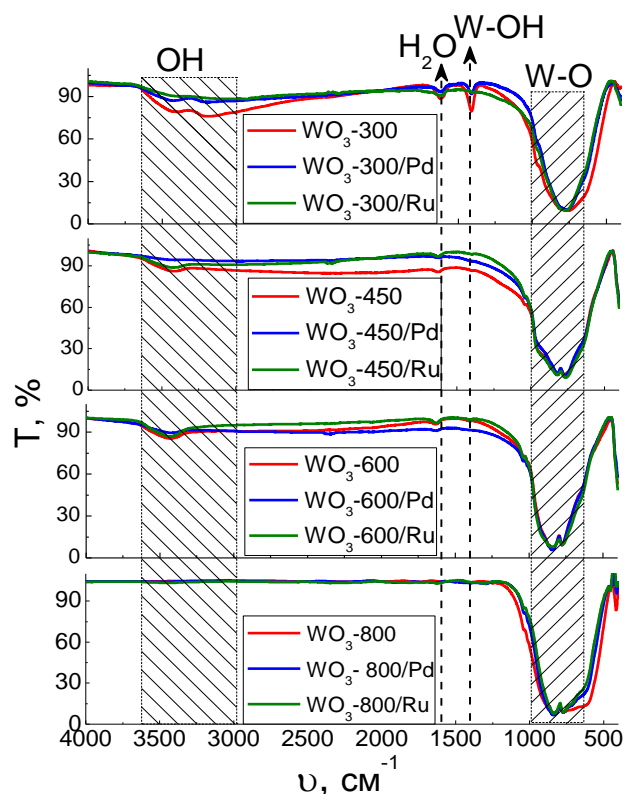


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов чистого и модифицированного оксида вольфрама.

Окислительные центры на поверхности образцов на основе WO₃ исследованы методом ТПВ-H₂. Поглощение водорода при температуре выше 600 °C соответствует восстановлению фазы WO₃. Температуры максимумов скорости поглощения H₂ при восстановлении фазы WO₃ смещаются в сторону более высоких температур с увеличением размера частиц триоксида вольфрама (рис. 5). Поглощение H₂ в низкотемпературной области (ниже 550 °C) обусловлено восстановлением адсорбатов (ионсорбатов O₂⁻ и O⁻ и OH-групп) на поверхности материалов. Температуры максимумов скорости поглощения водорода при восстановлении фазы WO₃ в образцах WO₃/Pd и WO₃/Ru (600-800 °C) смещены в область более низких значений по сравнению с немодифицированными образцами, и не зависят от размера частиц матрицы оксида вольфрама. В образцах WO₃/Ru обнаружено значительное поглощение водорода при 130-200 °C, отвечающие восстановлению хемосорбированного кислорода O_{2(ads)}. Таким образом, модификация поверхности наночастицами RuO_y может способствовать хемосорбции кислорода на поверхности WO₃.

Анализ кислотных центров на поверхности чистого WO₃ проведен методом ТПД-NH₃. Десорбция аммиака с поверхности WO₃ происходит непрерывно при нагревании от 80 до 500 °C (рис. 6а). Полученный спектр может быть условно разделен на три температурные области, отвечающих десорбции NH₃ со слабых (бренстедовских) кислотных центров (OH-группы, ниже 200 °C), и льюисовских кислотных центров (координационно-ненасыщенные катионы) со средней (200 – 400 °C) и сильной кислотностью (выше 400 °C). Концентрация бренстедовских центров снижается с уменьшением удельной площади поверхности WO₃ (рис. 6б), вплоть до того, что для образца WO₃-800 кислотные центры не могут быть обнаружены. В то же время самая высокая концентрация

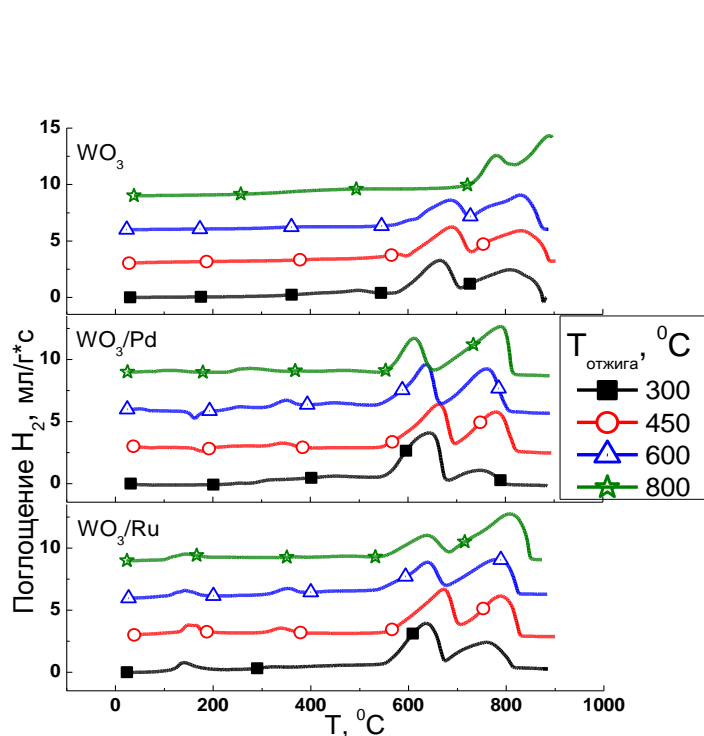


Рис. 5. ТПВ-H₂ спектры образцов чистого и модифицированного WO₃, полученных при различных температурах отжига.

Льюисовских центров была обнаружена на поверхности WO_3-300 . Десорбция NH_3 с поверхности модифицированных образцов не может быть достоверно описана вследствие каталитического действия добавок Pd и Ru, окисляющих значительную часть NH_3 при высоких температурах.

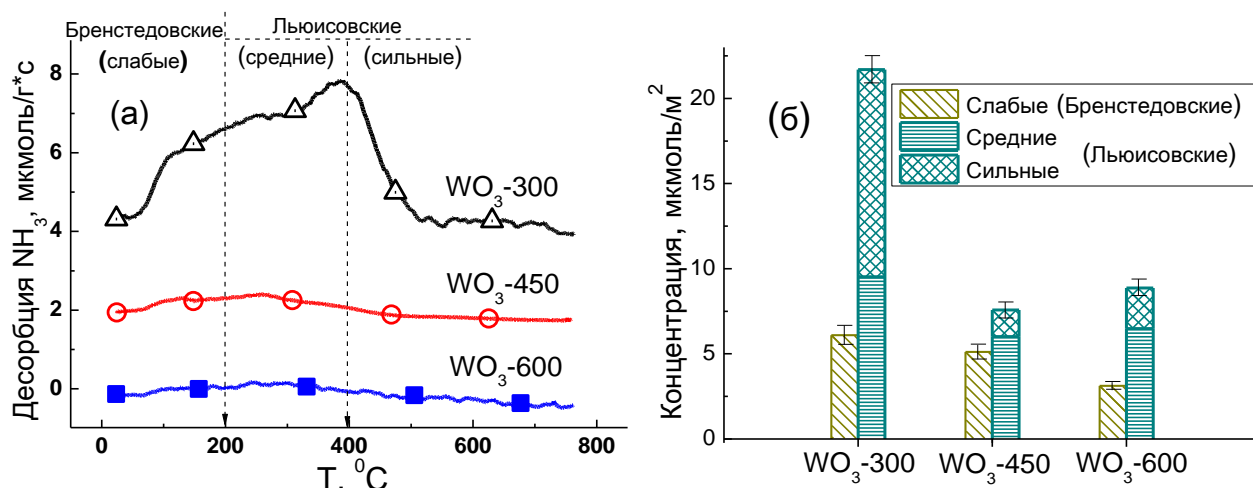


Рис. 6. (а) Спектры ТПД- NH_3 образцов немодифицированного WO_3 , полученных при различных температурах. (б) Концентрации различных кислотных центров на поверхности материалов, оцененные по данным ТПД- NH_3 .

Методом ЭПР был обнаружен анизотропный сигнал W^{5+} с орторомбической симметрией в диапазоне магнитного поля $\Delta H=3550-3800$ Гс только для WO_3 с наименьшим размером частиц (WO_3-300 , 6×10^{16} спин/г) (рис. 7). При увеличении размера части сигнал катионов W^{5+} становится неразличим на фоне шума. В модифицированных образцах WO_3/Pd и WO_3/Ru детектируются сигналы ЭПР от Pd^{3+} ($2 \cdot 10^{15}$ спин/г) и Ru^{3+} (10^{16} спин/г), соответственно. При модифицировании Pd и Ru центры W^{5+} исчезают, вероятно, в результате уменьшения концентрации вакансий кислорода.

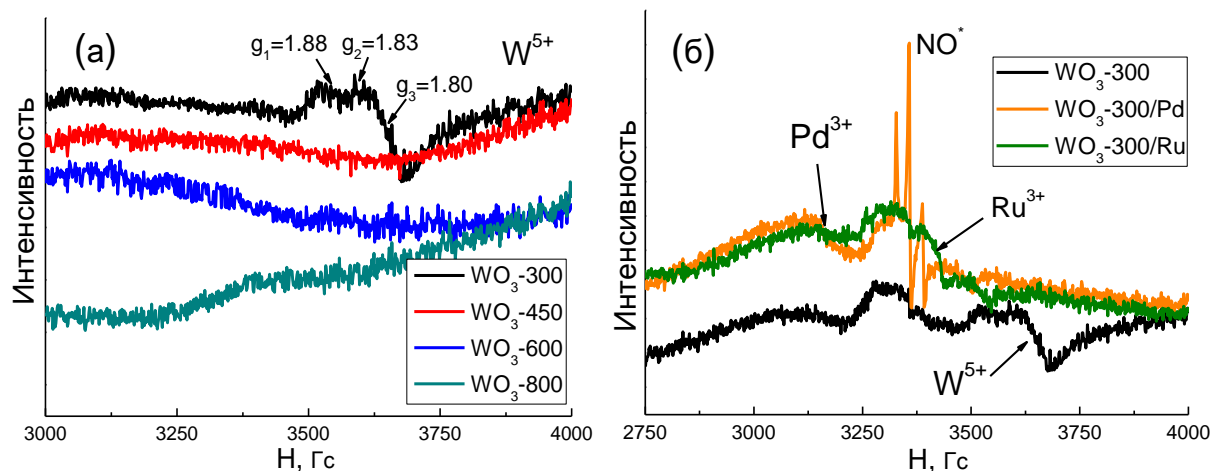


Рис. 7. Спектры ЭПР образцов WO_3 , полученных при различных температурах (а) и образцов WO_3-300 , WO_3-300/Pd и WO_3-300/Ru (б).

Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического WO_3 с газами

Взаимодействие нанокристаллического WO_3 с кислородом

Исследование адсорбции кислорода на поверхности WO_3 проведено методом *in situ* изменения электропроводности в температурном интервале 25 – 300°C и в диапазоне парциального давления кислорода $p(O_2) = 0 - 0.2$ атм. Для всех исследованных образцов при 100 – 300°C с увеличением содержания кислорода в газовой фазе сопротивление возрастает. Зависимости проводимости от

парциального давления кислорода $p(O_2)$ линейны в координатах, отвечающих следующим уравнениям (где d – размер кристаллических зерен WO_3 , $2L = 33$ нм – удвоенная толщина обедненного слоя, образующегося вблизи поверхности полупроводника вследствие хемосорбции кислорода):

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

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

По тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать значения коэффициента $x/2y$ в уравнении и определить преобладающую форму хемосорбированного кислорода (рис. 8).

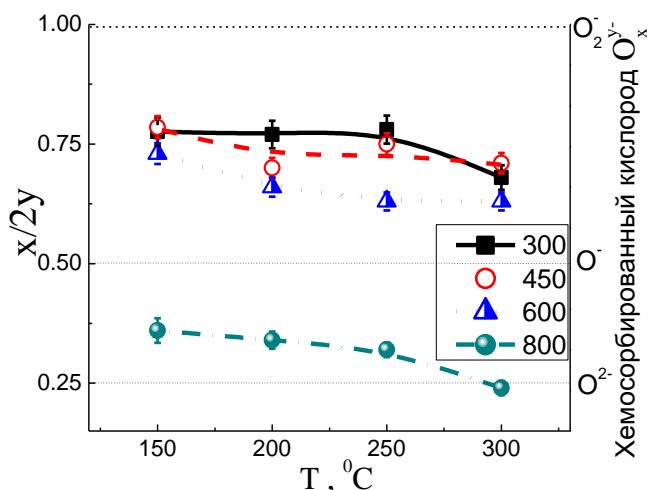


Рис. 8. Температурная зависимость параметра $x/2y$ и соответствующего типа хемосорбированного кислорода O_x^{y-} на поверхности нанокристаллического WO_3 с различными размерами частиц.

Для образцов со средним размером частиц менее 22 нм (WO_3 -300 и WO_3 -450) эти параметры близки к $x/2y \approx 0.75$. Следовательно, кислород хемосорбируется в форме молекулярного O_2^- и атомарного O^- ионов. Для образцов WO_3 с более крупными нанокристаллами параметр $x/2y$ уменьшился до 0.70-0.60 ($d_{XRD} = 23-25$ нм, WO_3 -600) и 0.40-0.25 ($d_{XRD} = 27-35$ нм, WO_3 -800). Таким образом, при увеличении размера частиц WO_3 преобладающими формами хемосорбированного кислорода становятся атомарные ионы O^- и O^{2-} . Преобладающий тип хемосорбированных форм кислорода в образцах WO_3 зависит от температуры: диссоциация молекулярного кислорода и ионизация атомарных частиц до O^- и далее до O^{2-} ионов требуют термической активации.

Взаимодействие нанокристаллического WO_3 с NO_x

В данной работе были исследованы сенсорные свойства WO_3 по отношению к газам NO_2 , NO , CO , NH_3 , H_2S , CH_4 . По отношению к NO и 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.

Сенсорные свойства образцов WO_3 по отношению к 1 ppm NO_2 и 5 ppm NO измерены в температурном интервале 300-25 °C (рис. 9). 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. Наибольший сенсорный отклик наблюдается для образца WO_3 -300 по отношению к 1 ppm NO_2 и 5 ppm NO при 100 °C. 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 . Сенсоры на основе WO_3 проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления ($T=100$ °C, в сухом воздухе) вплоть

до 0.1 ppm NO₂ и 0.2 ppm NO в воздухе, что ниже ПДК_{р.з.} (1 ppm для NO₂ и 4 ppm NO). Исследование зависимости сенсорных сигналов образцов WO₃ от влажности воздуха при температуре 100 °C показало, что величина отклика монотонно снижается с повышением влажности, вероятно, это связано с молекулярной адсорбцией воды, блокирующей поверхностно-активные центры, ответственные за адсорбцию NO₂. Однако чувствительность к NO_x сохранялась даже при относительной влажности воздуха 90%, что является многообещающим результатом при низкой рабочей температуре 100 °C.

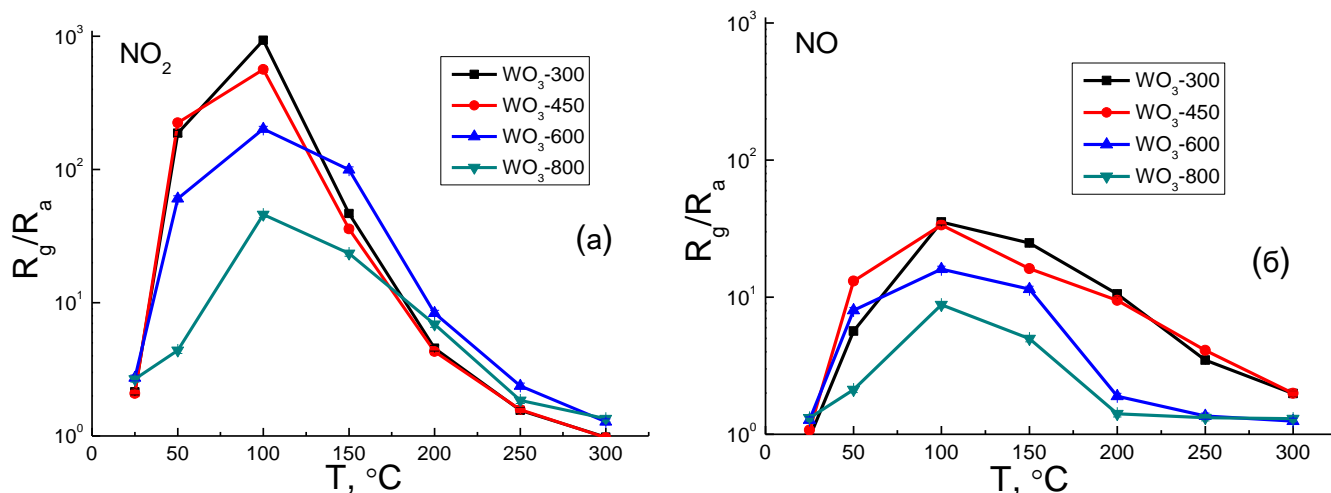
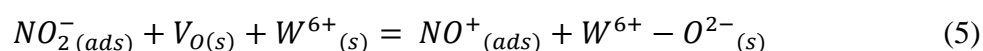
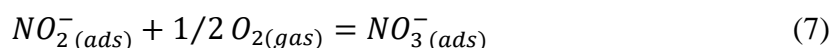
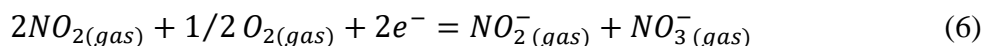


Рис. 9. Зависимость сенсорного сигнала образцов WO₃ от температуры измерения при детектировании 1.0 ppm NO₂ (а) и 5.0 ppm NO (б) в сухом воздухе.

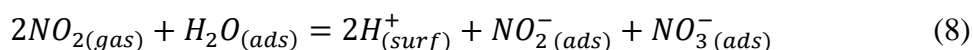
В настоящей работе методом *in situ* DRIFT проведено исследование взаимодействия NO₂ и NO с поверхностью WO₃ и предложен возможный путь формирования сенсорного отклика (рис 10 и 11). Адсорбированные на поверхности WO₃ частицы, колебания которых проявляются в спектрах DRIFT при комнатной температуре, позволяют предположить, что адсорбция NO₂ на WO₃ осуществляется следующими возможными путями:



где e^- обозначает свободный электрон в WO₃ и может быть интерпретирован как дополнительный электрон, связанный с катионами W⁵⁺, наблюдаемыми методами РФЭС и ЭПР. Эволюция нитрогрупп, нитратных частиц и окисления поверхности WO₃ выявлена при исследованиях, проведенных при 100 °C. Установлено, что взаимодействие с NO₂ происходит в соответствии с уравнениями.



Взаимодействие WO₃ с диоксидом азота во влажном воздухе включало реакции с NO₂ по уравнениям (4)–(7) и хемосорбцию воды. Присутствие H₂O способствует хемосорбции NO₂, что может быть объяснено следующей реакцией на поверхности WO₃:



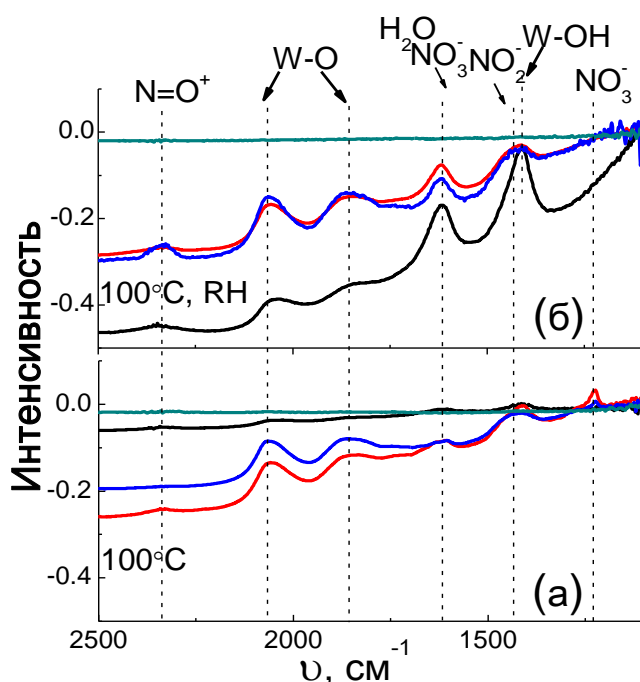


Рис. 10. Спектры DRIFT WO_3 с различными размерами частиц при воздействии 2 ppm NO_2 при $100^\circ C$ в сухом воздухе (а) и во влажности 90% r.h. (б).

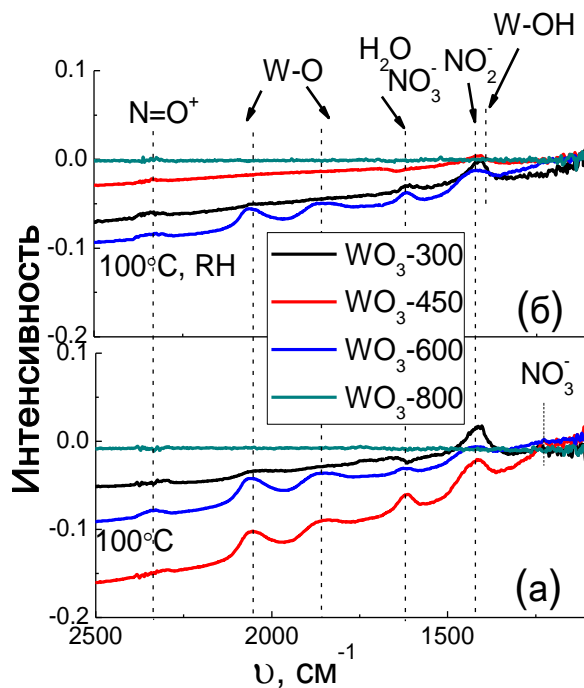
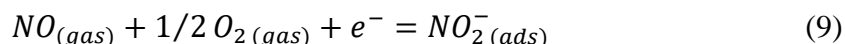


Рис. 11. Спектры DRIFT WO_3 с различными размерами частиц при воздействии 20 ppm NO при $100^\circ C$ в сухом воздухе (а) и во влажности 90% r.h. (б).

Сенсорная чувствительность к NO определяется следующей реакцией на поверхности WO_3 :



Дальнейшие превращения нитрогрупп на поверхности WO_3 могут протекать в соответствии с уравнениями (5) и (7). Во влажном воздухе реакция окисления NO (уравнение (9)) может быть затруднена за счет конкурентной адсорбции воды, что следует из уменьшения интенсивности колебаний адсорбированных частиц NO_2^- и связей $W-O$ в спектрах DRIFT.

Таким образом, более низкая чувствительность WO_3 к NO по сравнению с NO_2 должна быть обусловлена различными начальными этапами в процессах взаимодействия NO и NO_2 с поверхностью полупроводникового оксида. Реакция с NO_2 является одноэлектронным восстановлением (уравнение (4)), что обусловлено сильной окислительной активностью диоксида азота и наличием донорных центров (W^{5+} , кислородная вакансия) в WO_3 . Взаимодействие с NO (уравнение (9)) представляет собой по существу окисление целевого газа с участием кислорода на поверхности WO_3 . Это должно быть основной причиной различий чувствительности по отношению к NO_2 и NO , хотя продукты, образующиеся на поверхности в обоих случаях, сходны.

Взаимодействие WO_3 с CO

Сенсорные свойства оксида вольфрама по отношению к CO исследовали в интервале температур $25 - 300^\circ C$ в диапазоне концентрации $5 - 200$ ppm. 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. По сравнению с WO_3 и WO_3/Ru , в образцах WO_3/Pd проявляется более выраженное изменение сопротивления при введении CO , а также заметное увеличение скорости отклика при действии CO и скорости релаксации сигнала на воздухе. Величина сенсорного отклика WO_3/Pd максимальна при комнатной температуре и снижается с увеличением размера частиц WO_3

(рис. 12а). Такая зависимость чувствительности от микроструктуры может объясняться уменьшением площади активной поверхности, концентрации различных дефектов и активных поверхностных центров с увеличением температуры отжига. В сухом воздухе зависимость сенсорного сигнала WO_3 -300/Pd от концентрации целевого газа описывается степенным законом и линеаризуется 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% r.h.) и ~ 20 ppm (21% r.h.). При 30% r.h. и более высокой влажности монооксид углерода не может быть обнаружен сенсорами на основе WO_3 -300/Pd при комнатной температуре.

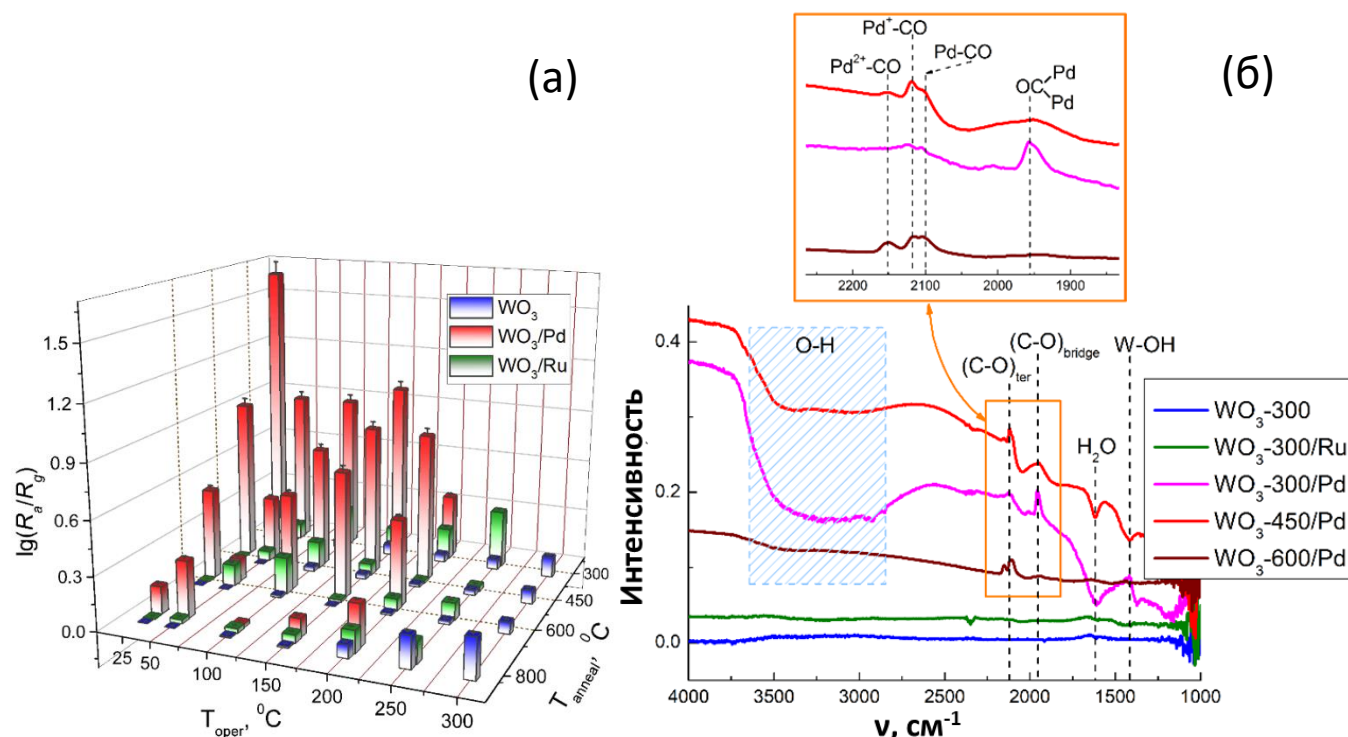


Рис. 12. (а) Зависимость сенсорного сигнала образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru при детектировании 20 ppm CO от температуры измерения и температуры отжига матрицы WO_3 . (б) Спектры DRIFT образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru при воздействии 200ppm CO при комнатной температуре в сухом воздухе.

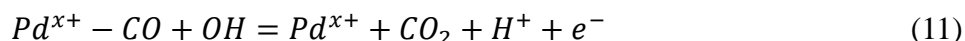
Спектры DRIFT, полученные в условиях взаимодействия с CO образцов чистого и модифицированного WO_3 при комнатной температуре, показаны на рис. 12б. Пики, отвечающие продуктам адсорбции CO, в спектрах образцов WO_3 и WO_3/Ru не обнаружены, что согласуется с отсутствием чувствительности этих образцов по отношению к CO. В спектрах WO_3/Pd , присутствуют сигналы, отвечающие химическому взаимодействию поверхности материала с CO. Повышение интенсивности наблюдаемых пиков коррелирует с увеличением удельной площади поверхности образцов WO_3/Pd . 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 cm^{-1} ($Pd^{2+}-CO$) и 2115 cm^{-1} (Pd^+-CO) и 2090 cm^{-1} (Pd^0-CO) Пик при 1960 cm^{-1} указывает на наличие Pd-связанных мостиковых карбониллов. Отрицательные полосы колебаний H_2O и OH-групп не могут быть отнесены к конкурентной адсорбции CO, поскольку десорбция хемосорбированной воды требует термической активации. Следовательно, взаимодействие гидроксильных групп с хемосорбированным CO может быть предложено в качестве причины уменьшения концентрации

ОН-групп. 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:



Взаимодействие WO₃ с NH₃

Сопротивление образцов WO₃, WO₃/Pd и WO₃/Ru измерено при периодическом введении в воздух импульсов 20 ppm NH₃ в температурном интервале 25 – 300°C. Образцы WO₃, модифицированного добавками RuO_y, обладают высокой чувствительностью при детектировании NH₃ (рис. 13а). Это согласуется с высокой активностью гетерогенных катализаторов на основе Ru и/или RuO₂ в реакциях с участием NH₃. Максимальный сигнал наблюдается при температуре 200-250 °C для образца WO₃-450/Ru, который обладает средней площадью поверхности по сравнению с другими образцами WO₃/Ru.

Зависимости сенсорного сигнала образца WO₃-450/Ru от концентрации NH₃ (2-100 ppm) в воздухе с различной влажностью (0 – 90% r.h.) при температуре 200 °C линейны в двойных логарифмических координатах. С увеличением относительной влажности воздуха величина сенсорного сигнала уменьшается. Это может быть объяснено образованием малоактивных групп Ru-OH при действии модификатора и молекул H₂O. Однако увеличение влажности не сильно влияет на сигнал WO₃/Ru к NH₃, что можно объяснить более высокой температурой измерений, при которой наблюдается максимальный сенсорный сигнал. WO₃/Ru может надежно обнаруживать самую низкую концентрацию NH₃ (2 ppm) даже при относительной влажности 90%.

Для сравнения адсорбции NH₃ на поверхности образцов WO₃ с различным составом и микроструктурой регистрировали спектры DRIFT в присутствии аммиака при 200°C (рис. 13б). Интенсивная адсорбция была обнаружена на материалах на основе WO₃-300 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 NH₄⁺ и NH₃ и валентным колебаниям N-H. Особенностью спектров WO₃/Ru является появление пика колебаний нитрозильных частиц (1860-1880 см⁻¹), образующихся в результате окисления адсорбированного аммиака на поверхности. Смещение пика NO-группы к меньшим волновым числам от 1880 см⁻¹ на спектре WO₃-300/Ru до 1860 см⁻¹ на спектрах WO₃-450/Ru и WO₃-600/Ru указывает на π-дативное взаимодействие и предполагает преимущественное связывание с катионами, имеющими больше d-электронов, т.е. с катионами рутения. Согласно данным, полученных в результате сенсорных измерений, можно утверждать, что высокий сенсорный отклик обеспечивается окислением NH₃ с участием Ru, реакция может быть выражена:

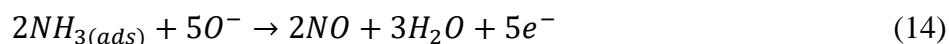


Таким образом, взаимодействие NH₃ с поверхностью материала WO₃/Ru при температуре 200°C включает в себя следующие процессы:

Адсорбция на кислотных центрах:



Окисление хемосорбированным кислородом на поверхности катализатора RuO₂:



Влияние параметров микроструктуры на сенсорный отклик WO_3/Ru к аммиаку является неоднозначным, поскольку связано с сосуществованием процессов хемосорбции и окисления аммиака. Из-за более высокой удельной площади поверхности и кислотности WO_3 , полученной при $300\text{ }^\circ\text{C}$, аммиак слишком сильно хемосорбируется на $WO_3\text{-}300/Ru$ (рис. 13б). В результате происходит образование неактивных продуктов адсорбции, например, NH_4^+ , что препятствует реакции окисления. С другой стороны, спектр $WO_3\text{-}450/Ru$ показывает сопоставимую интенсивность пиков для продуктов окисления ($N\text{-}O$ 1870 cm^{-1}) и адсорбции (NH_4^+ 1410 cm^{-1} , NH_3 $1230 - 1260\text{ cm}^{-1}$) аммиака. Таким образом, более высокая чувствительность этого образца по отношению к NH_3 обусловлена сбалансированным вкладом адсорбции и окисления целевых молекул в процесс формирования сенсорного отклика.

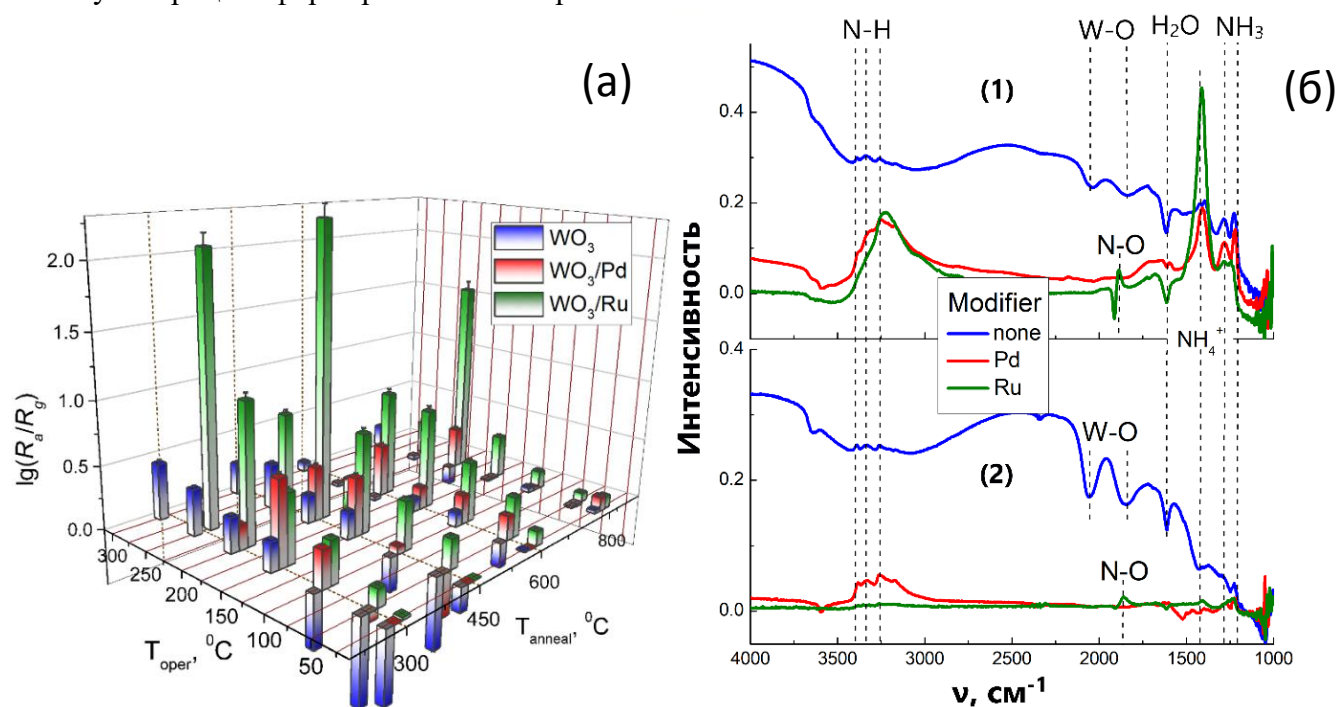


Рис. 13. (а) Зависимость сенсорного сигнала образцов WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru при детектировании $20\text{ ppm } NH_3$ от температуры измерения и температуры отжига матрицы WO_3 . (б) Спектры DRIFT различных образцов при воздействии $200\text{ ppm } NH_3$ при $200\text{ }^\circ\text{C}$: (1) WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru на основе $WO_3\text{-}300$; (2) WO_3 , WO_3/Pd и WO_3/Ru на основе $WO_3\text{-}450$.

Из сравнения величин сенсорного отклика, представленных на рис. 14, можно заключить, что сенсоры на основе немодифицированного WO_3 ($WO_3\text{-}300$) 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 ($WO_3\text{-}300/Pd$ и $WO_3\text{-}450/Ru$) 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 $200\text{ }^\circ\text{C}$. Этот эффект аналогичен или даже превосходит тот, который ранее наблюдался для чувствительных материалов на основе SnO_2 и In_2O_3 .

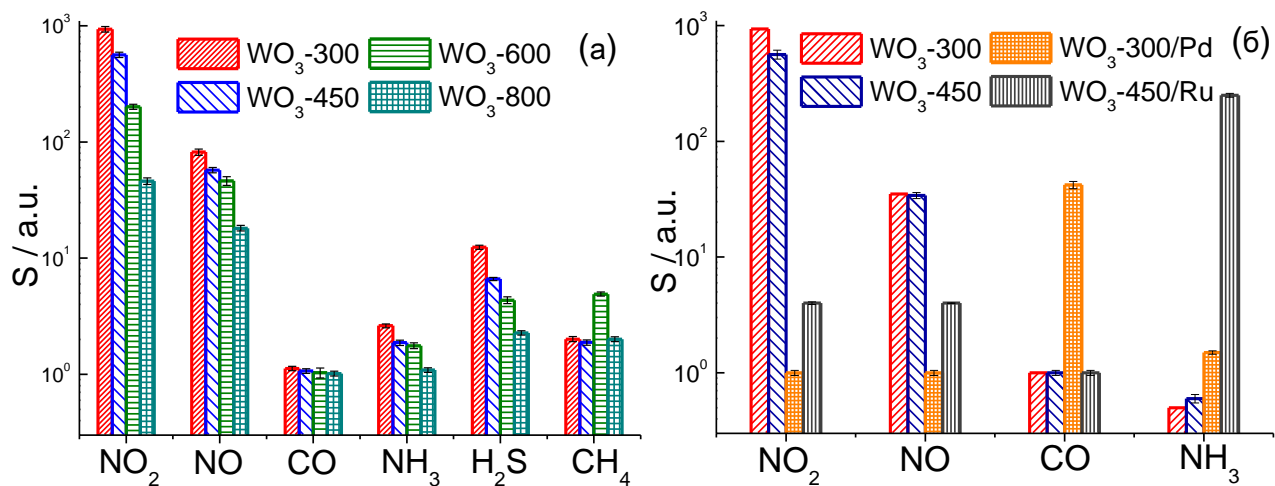


Рис. 14. (а) Сенсорный сигнал немодифицированного WO_3 по отношению к различным газам при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ppm NO_2 , 5 ppm NO , 20 ppm CO , 20 ppm NH_3 , $2\text{ ppm H}_2\text{S}$, 100 ppm CH_4); (б) Сенсорный сигнал образцов WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru по отношению к различным газам при оптимальных температурах (1 ppm NO_2 и 5 ppm NO при $100\text{ }^\circ\text{C}$, 20 ppm CO при $25\text{ }^\circ\text{C}$, 20 ppm NH_3 при $200\text{ }^\circ\text{C}$).

Материалы на основе нанокристаллического Bi_2WO_6

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 и 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 2). 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 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$. 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 nm) находится в диапазоне между размерами частиц, определенными для чистого Bi_2WO_6 ($14\text{-}20\text{ nm}$) и WO_3 (8 nm), при этом удельная площадь поверхности близка к таковой для образца WO_3 ($35\text{ m}^2/\text{g}$). Это свидетельствует о меньшей степени агломерации наночастиц Bi_2WO_6 при наличии WO_3 .

Таблица 2. Условия синтеза, состав, размер кристаллитов (d_{OKP}) и удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) полученных образцов.

Образец	Отношение $\text{W}:\text{Bi}$		Прекурсор W	Фазовый состав	d_{OKP} , nm	$S_{\text{уд}}$, m^2/g
	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
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-}\text{WO}_3$	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
$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-}\text{NH}_4^+$	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. 15). WO_3 состоит из агломератов размером 50–200 нм, что согласуется с результатами ПЭМ (рис. 1). 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 2). Образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ содержит агломераты наночастиц WO_3 и тонкие пластинки Bi_2WO_6 .

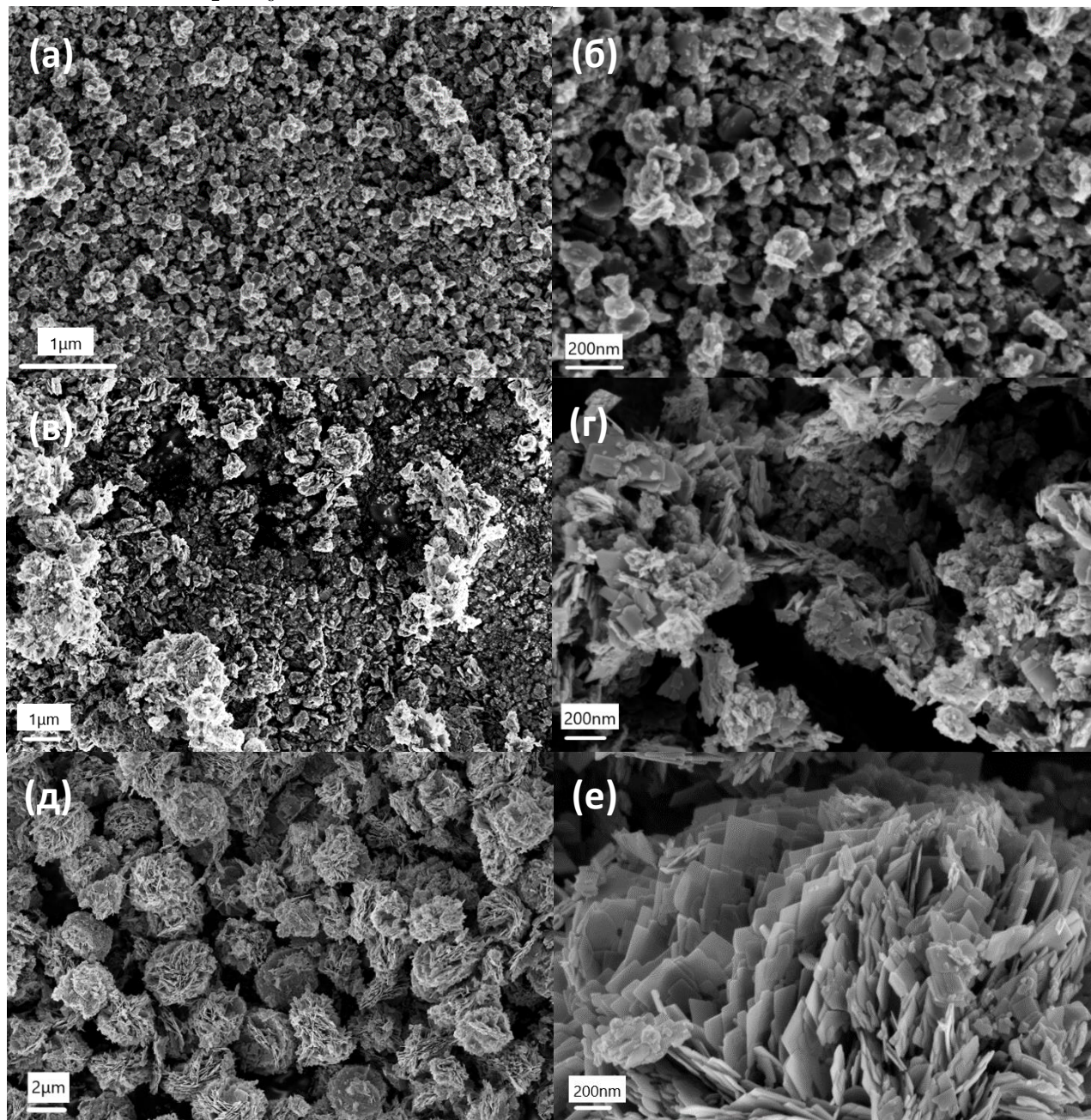


Рис. 15. Изображения СЭМ $\text{WO}_3\text{-300}$ (а, б), $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (в, г), Bi_2WO_6 (д, е).

По данным РФЭС (рис. 16), во всех образцах висмут присутствует в единственном состоянии: Bi^{3+} (159.3 эВ). В РФЭ-спектрах W 4f Bi_2WO_6 , как и в случае WO_3 , можно выделить два симметричных дублета, которые относятся к состоянию W^{6+} (36.0 эВ) и W^{5+} (34.6 эВ), соответственно. Энергия связи электронов W^{6+} была смещена к более высокому значению в Bi_2WO_6 (36.0 эВ) по сравнению с аналогичной величиной для WO_3 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (35.7 эВ). Это свидетельствует о более высоком эффективном заряде W и более ионном характере связей W-O в

Bi_2WO_6 , чем в WO_3 . Спектры O 1s всех образцов включают две компоненты, отвечающим решеточным анионам (O^{2-}) и поверхностным адсорбатам (O_{surf}) кислорода. Решеточные анионы O^{2-} в Bi_2WO_6 включают две формы: решеточный кислород, связанный с висмутом ($\text{O}^{2-}_{\text{Bi}}$) с энергией связи 529.9 эВ и связанный с вольфрамом (O^{2-}_{W}) с энергией связи 530.6 эВ. Доля катионов W^{5+} уменьшается в ряду $\text{WO}_3 > \text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3 > \text{Bi}_2\text{WO}_6$. Доля компоненты O_{surf} резко уменьшается с 30 ат.% в WO_3 до 4-6 ат.% в Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ (рис. 16г). Вероятно, это обусловлено более ионным характером связи W-O в структуре Bi_2WO_6 , чем в WO_3 .

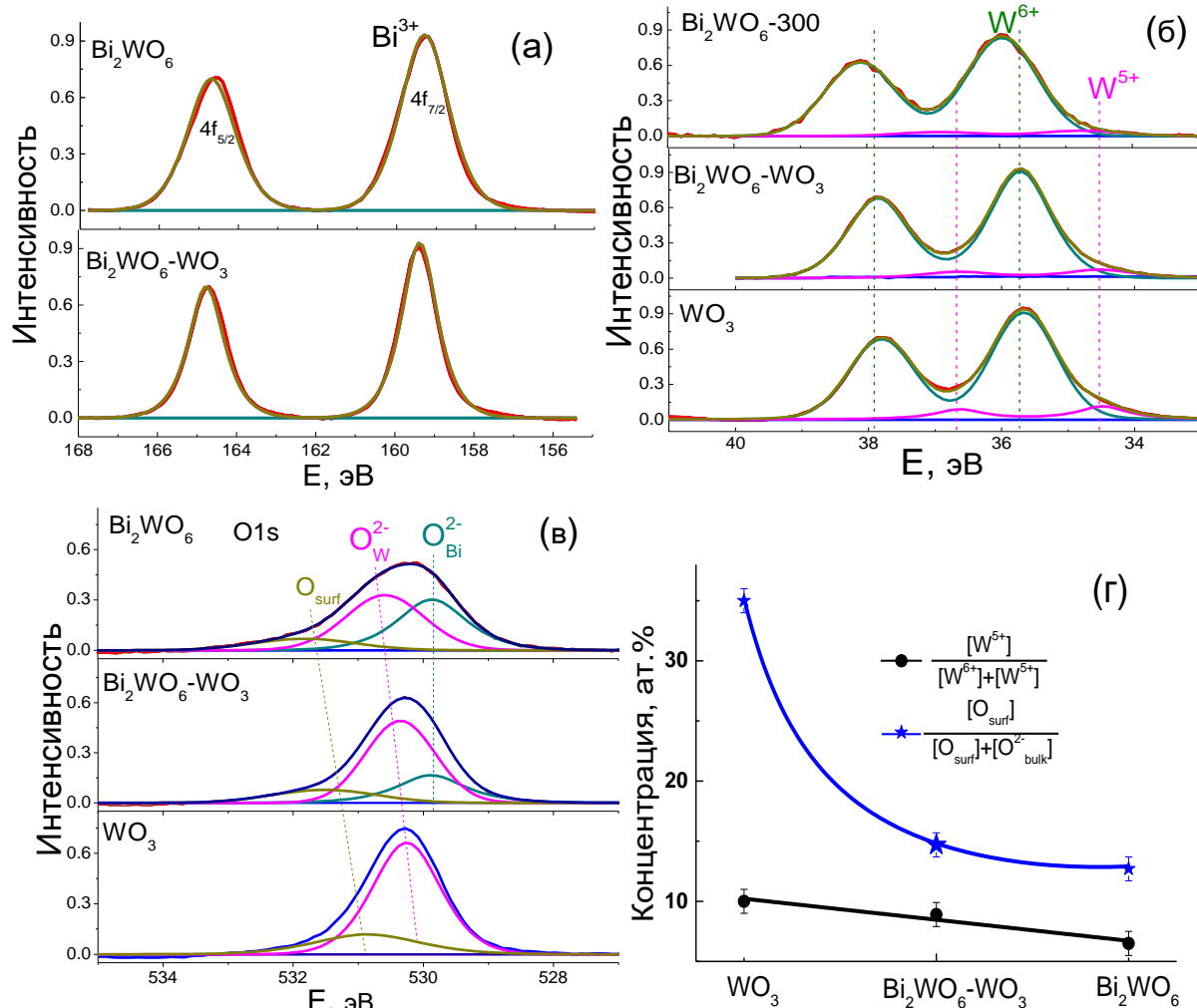


Рис. 16. РФЭ-спектры Bi 4f (а), W 4f (б), O 1s (в); атомные доли W^{5+} от общего содержания вольфрама и поверхностного кислорода ($\text{O}^{2-}_{\text{surf}}$) от общего содержания кислорода, оцененные по РФЭС (г).

В ИК-спектрах всех исследованных образцов при $820\text{-}730\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы валентных колебаний связей W-O в краевых и угловых положениях октаэдров (рис. 17а). Это доказывает наличие октаэдра WO_6 в структуре всех образцов, что согласуется с кристаллической структурой WO_3 и Bi_2WO_6 . Для спектров оксида вольфрама характерно присутствие валентных колебаний двойной связи $\text{W} = \text{O}$ при 950 см^{-1} . Пики, отвечающие валентным (580 см^{-1}) и деформационным колебаниям связи Bi-O (440 см^{-1}) появляются только на спектрах Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$. Пики при 1620 , 1410 и 3400 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям молекулярно-адсорбированной воды, терминальных связей W-OH и валентным колебаниям мостиковых гидроксидов OH...OH. Относительная концентрация поверхностных производных воды определяется как отношение интенсивности пика валентных колебаний OH-групп (3400 см^{-1}) к интенсивности пика колебаний связи W-O (730 см^{-1}), как показано на рис. 17б. Относительная концентрация OH-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 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 .

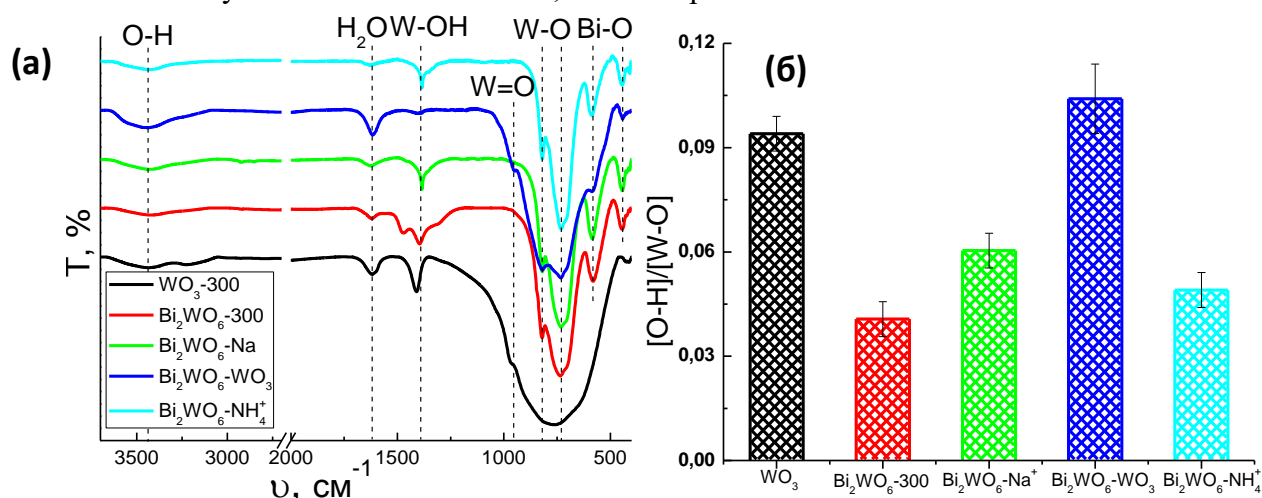


Рис. 17. (а) ИК-спектры образцов Bi_2WO_6 , $Bi_2WO_6-WO_3$ и WO_3 . (б) Отношение интенсивностей пиков колебаний O-H групп (3400 см^{-1}) и связей W-O (730 см^{-1}).

На рис. 18 сопоставлены температурные зависимости удельной скорости поглощения H_2 при восстановлении образцов WO_3 , Bi_2O_3 и Bi_2WO_6 , полученных в различных условиях. Температура максимума поглощения водорода при восстановлении Bi_2O_3 ($T_m = 660\text{ }^\circ\text{C}$) ниже, чем в случае WO_3 ($T_m = 770, 880\text{ }^\circ\text{C}$). Это согласуется с тем, что энергия связи Bi-O ниже энергии связи W-O. В отличие от WO_3 и Bi_2O_3 , в спектрах поглощения водорода при восстановлении Bi_2WO_6 можно выделить три области: восстановление W (VI) при $600 - 900\text{ }^\circ\text{C}$, восстановление Bi (III) при $400-600\text{ }^\circ\text{C}$ и восстановление адсорбатов кислорода при температуре ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$. Максимальные скорости восстановления Bi (III) и W (VI) в Bi_2WO_6 наблюдали при более низких температурах, чем в Bi_2O_3 и WO_3 . 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 . В спектрах образцов $Bi_2WO_6-Na^+$ и $Bi_2WO_6-NH_4^+$ обнаружены заметные пики поглощения водорода при температуре $200-300\text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на высокую концентрацию ионсорбатов на поверхности. Однако, данные пики не появляются в спектрах WO_3 и $Bi_2WO_6-WO_3$ с большей удельной площадью поверхности.

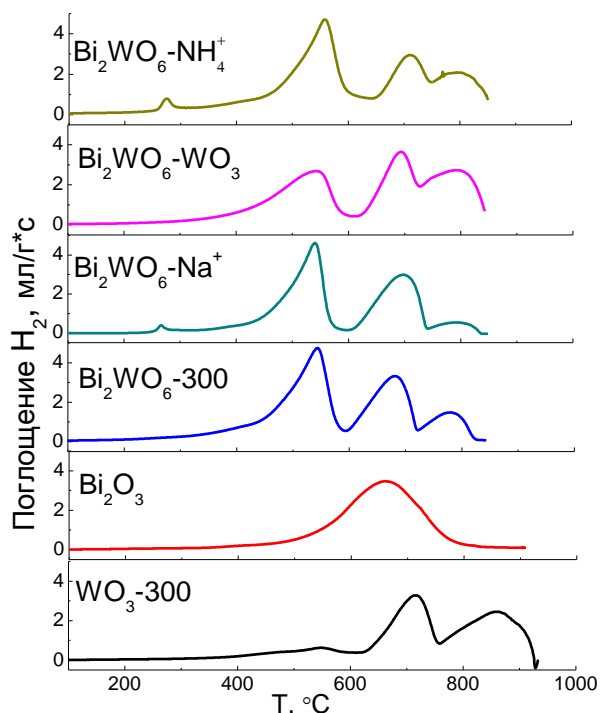


Рис. 18. Спектры ТПВ- H_2 Bi_2WO_6 и WO_3-300 .

Температурные зависимости скорости десорбции NH_3 при температуре $25-800\text{ }^\circ\text{C}$ с предварительно насыщенной аммиаком поверхности $Bi_2WO_6-Na^+$ и WO_3-300 сопоставлены на рис. 19. Непрерывная десорбция аммиака с поверхности происходит в температурном интервале $80-500\text{ }^\circ\text{C}$ для WO_3 и $80-400\text{ }^\circ\text{C}$ для образцов Bi_2WO_6 . Самая высокая концентрация бренстедовских и льюисовских центров и общая поверхностная кислотность наблюдается на поверхности WO_3 и

уменьшается на порядок для образцов на основе Bi_2WO_6 ($\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$). Снижение кислотности Bi_2WO_6 может быть вызвано более низкой кислотностью Льюиса катионов Bi^{3+} по сравнению с катионами W^{6+} в структуре WO_3 .

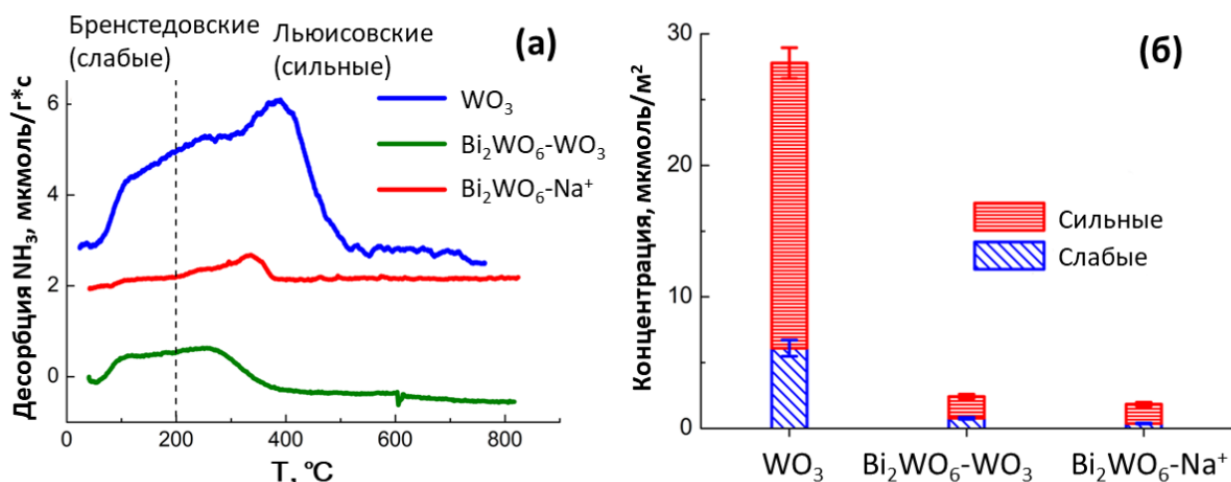


Рис. 19. (а) Спектры ТПД- NH_3 образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{WO}_3\text{-300}$. (б) Концентрации различных кислотных центров на поверхности материалов, оцененные по данным ТПД- NH_3 .

Взаимодействие Bi_2WO_6 с газами

Взаимодействие 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. (рис. 20). Для образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-300}$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ 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. 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 (1). По тангенсу угла наклона прямой установлено, что при высоких температурах (300 и 250 °C) 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 является O^- и O^{2-} .

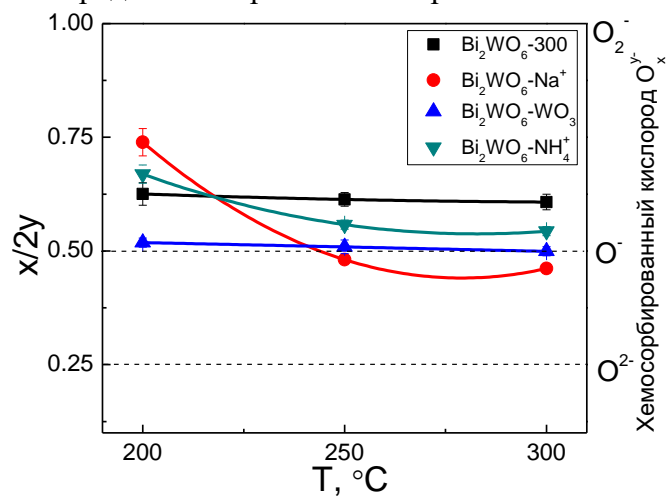


Рис. 20. Температурная зависимость параметра $x/2y$ и соответствующая форма хемосорбированного кислорода O_x^{y-} на поверхности образцов нанокристаллического Bi_2WO_6 .

Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с H_2S

Ход изменения сопротивления материалов WO_3 -300, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ при периодическом введении в сухой воздух 2 ppm H_2S в температурном интервале 300-25 °C представлен на рис. 21а. Величина сопротивления для материалов Bi_2WO_6 в воздухе намного выше, чем для WO_3 , в то время как сопротивление композита $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ 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 .

Наибольшей сенсорной чувствительностью обладает образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ при всех температурах измерения и имеет максимум сигнала при 150°C (рис. 21б). 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. Все образцы проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления на присутствие до 0.05 ppm H_2S в воздухе, что ниже ПДКр.з. (7 ppm). Сенсорный сигнал монотонно снижается с повышением относительной влажности.

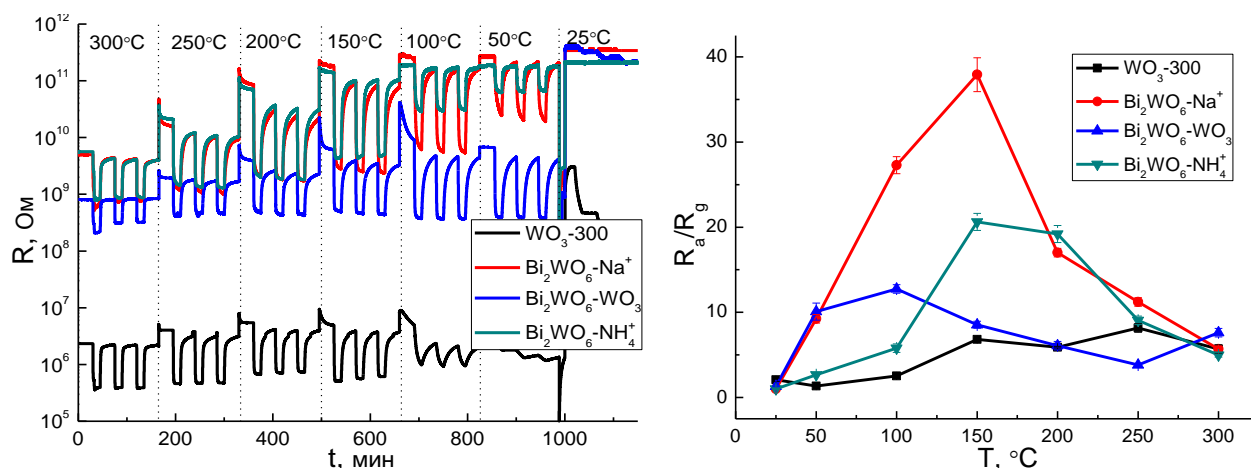
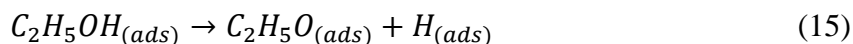


Рис. 21. Изменение сопротивления и температурная зависимость сенсорного отклика образцов WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 2 ppm H_2S в сухом воздухе.

Взаимодействие материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 с этанолом

При периодическом введении в воздух импульсов 20 ppm этанола для всех образцов наблюдается обратимое уменьшение сопротивления в присутствии этанола и его последующее увеличение к исходному значению в чистом сухом воздухе в температурном интервале 100-300 °C, таким образом, этанол проявляет свойства газа-восстановителя. Наибольшая величина сенсорного сигнала наблюдается для образцов $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ (рис. 22а). Максимальная величина сигнала ($S \sim 4.5$) достигается при низкой рабочей температуре 150 °C. Для всех образцов сенсорные сигналы линейно зависят от концентрации целевого газа в двойных логарифмических координатах. Образцы $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Na}^+$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-NH}_4^+$ проявляют надежно детектируемые отклики сопротивления на присутствие до 20 ppm этанола в воздухе, что ниже ПДКр.з. (487 ppm).

Взаимодействие материалов WO_3 и Bi_2WO_6 с этанолом исследовали методом DRIFT при 150°C (рис. 22б). Адсорбция этанола на оксидных поверхностях происходит в виде алкоксидных форм вследствие взрыва O-H связи.



Этоксид (CH_3-CH_2O-) является преобладающим продуктом адсорбции этанола в температурном интервале 25-300 °С. Наиболее интенсивные полосы поглощения в спектрах DRIFT после адсорбции этанола наблюдаются для волновых чисел 2970, 2930, 2900, 1386, 1479, 1386, 1479, 1080 и 1270 cm^{-1} . Пики при 1054 и 885 cm^{-1} показывают, что этанол адсорбируется на поверхности в виде бидентатного этоксида. Кроме того, на спектрах всех образцов вольфрамата висмута при 1710 cm^{-1} был обнаружен слабый пик, отвечающий колебаниям связи $C=O$. Показано, что на поверхности материала небольшое количество этанола окисляется до ацетальдегида. Таким образом, основным процессом во взаимодействии этанола с поверхностью материалов является адсорбция с образованием этоксида. При сравнении интенсивности пиков, отвечающих колебаниям в адсорбированных частицах этоксида в спектрах различных материалов, установлено, что на поверхности образцов $Bi_2WO_6-Na^+$, $Bi_2WO_6-NH_4^+$ происходит сильная адсорбция этанола. Это также объясняет более высокую чувствительность по отношению к этанолу образцов Bi_2WO_6 , по сравнению с WO_3 и $Bi_2WO_6-WO_3$.

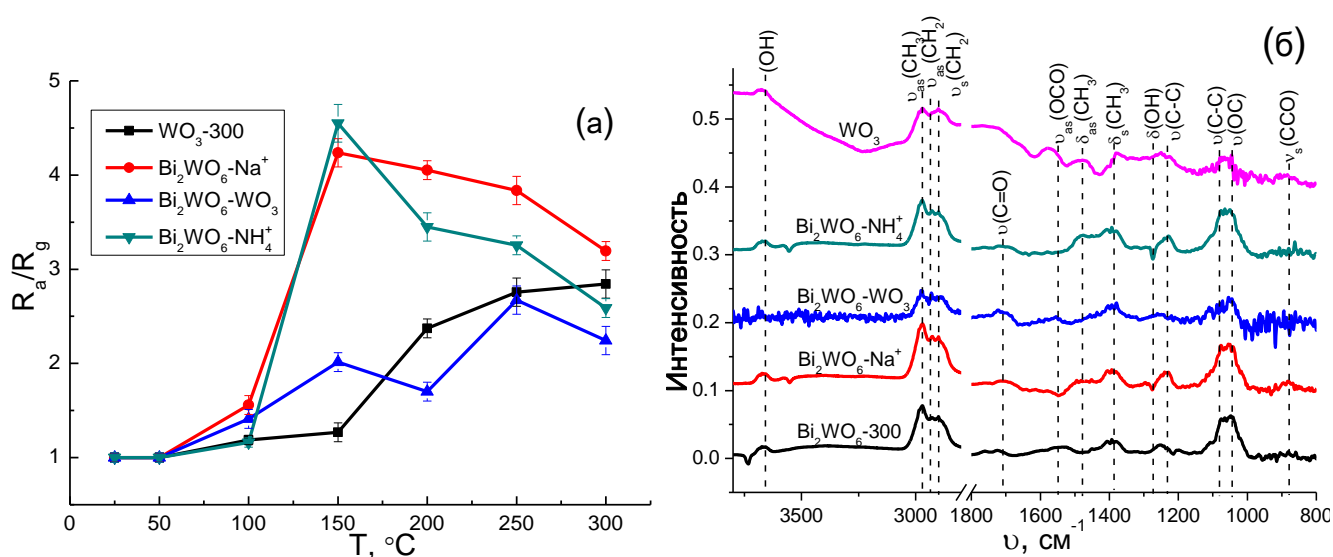


Рис. 22. (а) температурная зависимость сенсорных сигналов WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 20 ppm этанола в сухом воздухе; (б) спектры DRIFT WO_3 и Bi_2WO_6 при воздействии этанола в сухом воздухе при 150°С.

Взаимодействие нанокристаллического Bi_2WO_6 с ацетоном и формальдегидом

Сенсорные свойства WO_3 и Bi_2WO_6 по отношению к 2 ppm ацетона и 0.4 ppm формальдегида исследованы в температурном интервале 25-300 °С (рис. 23а). Максимумы сенсорных сигналов по отношению ацетону достигаются при температуре 300 °С, а по отношению к формальдегиду при 250°С, в то время как оптимальная температура при детектировании этанола составляет 150 °С. 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 $Bi_2WO_6-Na^+$ (рис. 23б). 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.} (337 ppm для ацетона, 0.4 ppm для формальдегида). Для всех исследованных образцов величины сенсорных сигналов при детектировании ацетона и формальдегида линейно зависят от концентрации целевого газа в двойных логарифмических координатах.

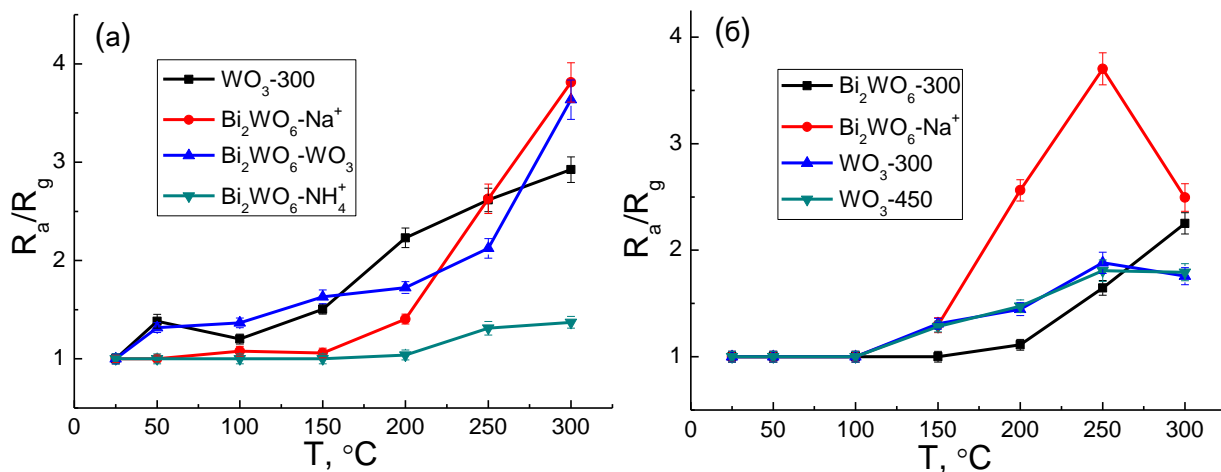


Рис. 23. Температурные зависимости сенсорного сигнала WO_3 и Bi_2WO_6 при детектировании 2.0 ppm ацетона (а) и 0.4 ppm формальдегида (б) в сухом воздухе.

Таким образом, сенсорный отклик по отношению к молекулам летучих органических соединений (этанолу, формальдегиду, ацетону и бензолу) и H_2S увеличивается в ряду: $WO_3 < Bi_2WO_6-WO_3 < Bi_2WO_6$. Вольфрамат висмута демонстрирует более высокий сенсорный отклик при детектировании 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 (рис. 24). Результаты расчета методом DFT [1] показали, 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. Более высокая концентрация координационно ненасыщенных катионов W^{5+} обеспечивает повышение газовой чувствительности WO_3 к сильному электронному акцептору NO_2 . Поскольку прочность связи W-O ниже в Bi_2WO_6 , то процесс окисления газов-восстановителей, происходящий с разрывом связи W-O, становится на поверхности Bi_2WO_6 более вероятным. Это объясняет повышенную чувствительность Bi_2WO_6 к газам-восстановителям по сравнению с WO_3 .

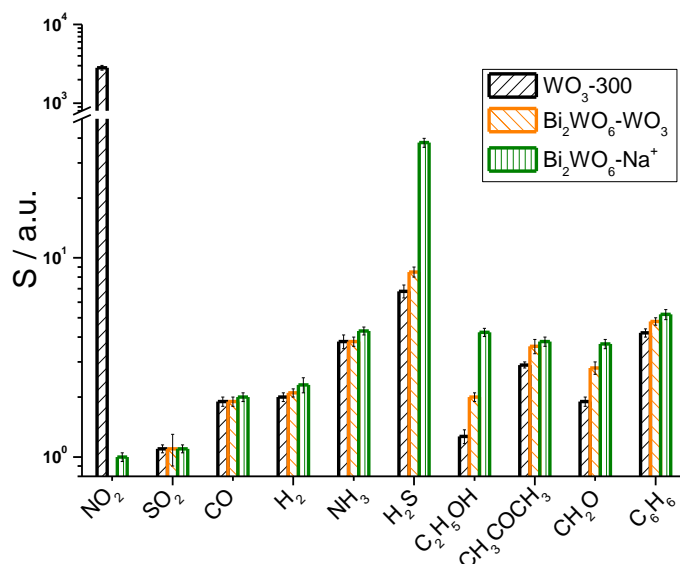


Рис. 24. Сенсорный отклик образцов Bi_2WO_6 , $Bi_2WO_6-WO_3$ и WO_3 по отношению к разным газам при оптимальных температурах. 1 ppm NO_2 при 100 °C, 2 ppm SO_2 при 250 °C, 20 ppm CO при 300 °C, 50 ppm H_2 при 300 °C, 20 ppm NH_3 при 300 °C, 2 ppm H_2S при 150 °C, 20 ppm этанола при 150 °C, 2 ppm ацетона при 300 °C, 0.4 ppm формальдегида при 250 °C, 2 ppm бензола при 300 °C.

Выводы

1. Определены условия синтеза: (i) нанокристаллического WO_3 с контролируемым размером кристаллических зерен 8 – 35 нм и удельной площадью поверхности 2 – 35 m^2/g ; (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.

Цитируемая литература

- [1]. Marikutsa A., Yang L., Kuznetsov A., Rumyantseva M., Gaskov A. Effect of W-O Bonding on Gas Sensitivity of Nanocrystalline Bi_2WO_6 and WO_3 // Journal of Alloys and Compounds. Submitted.

Основные публикации по теме работы

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus:

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 277 (2018) 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 NO_2 and NO Sensing by Nanocrystalline WO_3 : Evidence by In Situ DRIFT Spectroscopy. Sensors 19 (2018) 1-15. DOI: 10.3390/s19153405. **IF** 3.031.
3. **L. Yang**, A. Marikutsa, M. Rumyantseva, A. Gaskov. Effect of WO_3 particle size on the type and concentration of surface oxygen, Mendeleev Communications, 30(2020) 126–128. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.043. **IF** 2.01.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям Марине Николаевне Румянцевой и Артёму Валерьевичу Марикуце, а также Александру Михайловичу Гаськову за постоянную помощь в подготовке и написании диссертационной работы. Автор искренно благодарит Козловского В. Ф., Шаталову Т. Б., Константинову Е.А., Платонова В.Б., Кривецкого В. В. и всех сотрудников лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов за помощь в выполнении части экспериментов. Автор выражает глубокую признательность Государственному комитету по стипендиям КНР (China Scholarship Council) за финансовую поддержку работы.