

УДК 543.272.32.08

Ю. С. ГАЙДУК, В. А. ЛОМОНОСОВ, А. А. САВИЦКИЙ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ  $WO_3-Co_3O_4$ ,  
ПОЛУЧЕННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ***Белорусский государственный университет**(Поступила в редакцию 17.07.2014)*

Интерес к изучению оксидной системы  $WO_3-Co_3O_4$  связан преимущественно с тем, что оксидная композиция  $CoWO_4-WO_3$  находит применение для синтеза ультра- и нанодисперсных карбидов вольфрама с кобальтовой связующей фазой, порошков WC и композитов на основе сплавов WC-Co, известных высокими значениями температур плавления, твердости, прочности, упругости, химической инертностью, электрокаталитической активностью, а также широким спектром электрохимических свойств, находящих применение в технике. Ранее исследовались физико-химические свойства смешанной оксидной композиции  $WO_3-Co_3O_4$ , полученной различными способами: по стандартной керамической технологии [1], распылительным пиролизом [2], гидротермальным методом [3]. При этом публикаций, посвященных особенностям формирования аналогичной структуры в системе  $WO_3-Co_3O_4$ , полученной золь-гель методом, не обнаружено. Также отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния добавки  $Co_3O_4$  на газочувствительные свойства оксида вольфрама, несмотря на значительное количество публикаций о газосенсорных свойствах индивидуальных оксидов –  $Co_3O_4$  [4] и в особенности  $WO_3$  [5]. Цель настоящей работы – изучение особенностей формирования  $WO_3$ , его композиций с оксидом кобальта  $Co_3O_4$ , получаемых золь-гель методом, изучение влияния температуры отжига на структурные, электрические и газочувствительные свойства.

**Методика эксперимента.** Оксид вольфрама получали из 1,23М водного раствора вольфрамата натрия  $Na_2WO_3 \times 2H_2O$  путем капельного вливания в 12М раствор азотной кислоты при постоянном перемешивании, выдерживали 6 ч в маточном растворе и отмывали от примесей электролитов многократным центрифугированием. Аналогичным образом оксид кобальта  $Co_3O_4$  получали из 2,3М водных растворов  $CoSO_4 \times 7H_2O$  путем добавления 9,24М водного раствора аммиака.

Образцы для физико-химических исследований готовили путем сушки золь-гелей при комнатной температуре, их смешения в различных массовых отношениях (в пересчете на безводные оксиды) и термообработкой на воздухе в интервале 470–1125 К в течение 2 ч.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Co-K $\alpha_1$ -излучение), для расчетов значений области когерентного рассеяния (ОКР) использовали одинарный рефлекс с индексами Миллера [1 2 0]. Образование и изменение фазового состава  $Co_3O_4$  изучали на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K $\alpha$ -излучение). Размеры ОКР  $Co_3O_4$  определяли из полученных дифрактограмм методом аппроксимации [6], для расчетов которых использовали изменения величины уширения линий, соответствующих рефлексам с индексами Миллера [2 2 0] и [3 1 1]. ИК-спектры образцов, высушенных при 20 и 300 °С, исследовали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел ( $\nu$ ) 400–700  $cm^{-1}$  с точностью 1  $cm^{-1}$ . Запись спектров осуществляли методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

Порошкообразные образцы, высушенные при 20 °С, исследовали на дериватографе Netzsch STA 449C «Jupiter» в области температур 20–600 °С в стационарной воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5°/мин. Масса образцов составляла 2,47–2,92 мг. Изменение микроструктуры образцов наблюдали при помощи сканирующего электронного микроскопа (LEO 1420).

Для оценки газочувствительных свойств капельным методом на микропластины анодированного алюминия ( $1,3 \times 1,3$  мм) с платиновыми электродами наносили слой золя  $WO_3$  или композиции  $WO_3-Co_3O_4$ , который затем подвергали отжигу при температуре  $450^\circ C$  в течение 12 ч. Сенсорный отклик ( $S, \%$ ) определяли по формуле:  $S = R_a/R_{og} \times 100\%$ , где  $R_a$  и  $R_{og}$  – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии  $NO_2$  как газа-окислителя, и по формуле  $S = R_{rg}/R_a \times 100\%$ , где  $R_a$  и  $R_{rg}$  – электрическое сопротивление газочувствительного слоя на воздухе и при воздействии CO как газа-восстановителя соответственно.

Температуру газочувствительного слоя контролировали ИК-пирометром «Luma Sense Technology» (минимальная измеряемая температура  $200^\circ C$ , точность  $2^\circ C$  до  $400^\circ C$ ,  $0,3\%$  измеряемой величины  $+1^\circ C$  выше  $400^\circ C$ ).

**Результаты и их обсуждение.** По данным РФА, высушенный при  $20^\circ C$  ксерогель, полученный по описанной выше методике, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту ( $H_2WO_4 \times H_2O$ ). В процессе последующей термообработки в области температур  $200-800^\circ C$  на рентгенограммах идентифицируются пики, относящиеся к моноклинной структурной модификации триоксида вольфрама. После отжига при  $200^\circ C$  эти образцы имеют слабокристаллизованную структуру с размерами ОКР, соответствующей  $60-70$  нм. С повышением температуры прокаливания кристаллическая структура оксида не изменяется и наблюдается интенсивный рост микрокристаллов, на что указывает постепенное увеличение значений ОКР до  $200$  нм при обжиге  $800^\circ C$  (2 ч). На рис. 1, а представлены рентгенограммы высушенного при  $20^\circ C$  золя вольфрамовой кислоты и рентгенограмма отожженного при  $800^\circ C$  оксида вольфрама  $WO_3$ . В этой связи следует отметить, что известные из литературы методы получения  $WO_3$  из водных растворов солей вольфрамовой кислоты приводят как к однофазному моноклинному продукту [5], так и к получению смеси различных модификаций  $WO_3$  (ромбодрической, моноклинной и др.) [7].

Рентгенографические исследования полученных золь-гель методом образцов оксида кобальта показали формирование (на стадии фильтрации и сушки при  $20^\circ C$  ксерогеля) аморфной, слабокристаллизованной структуры смеси гидроксосоединений кобальта. Последующий отжиг при повышенных температурах ( $200-800^\circ C$ ) приводил к разложению данных соединений и образованию  $Co_3O_4$ . При сравнении рентгенограмм видно, что уже после отжига при  $200^\circ C$  в течение 2 ч доминирующей и единственной фазой является соединение  $Co_3O_4$ . С повышением температуры прокаливания кристаллическая структура полученного оксида не изменяется и соответ-

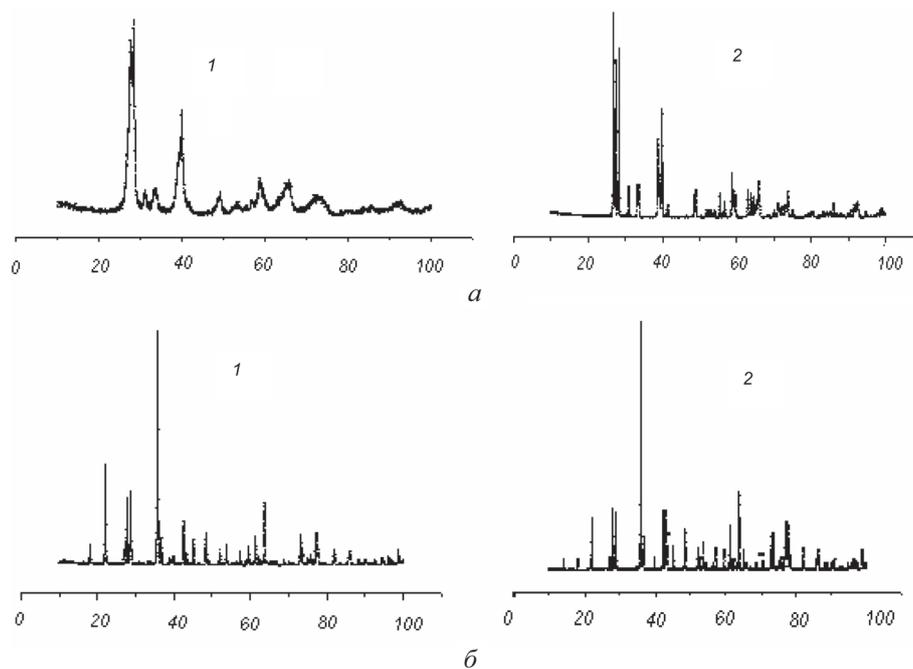


Рис. 1. Рентгенограммы порошков  $WO_3$  и  $WO_3/Co_3O_4$ , полученных золь-гель методом: а) 1 –  $WO_3$ ,  $200^\circ C$ , 2 ч, ОКР =  $20$  нм; 2 –  $WO_3$ ,  $800^\circ C$ , 2 ч, ОКР =  $200-250$  нм; б) 1 –  $WO_3/Co_3O_4$ , 15 мас.%  $Co_3O_4$ ,  $650^\circ C$ , 2 ч; 2 – 25 мас.%  $Co_3O_4$ ,  $650^\circ C$ , 2 ч

ствует ее кубической модификации. Следует отметить, что с ростом температуры отжига степень кристалличности образцов возрастает, о чем можно судить по изменению ширины пиков на рентгенограмме. Увеличение ОКР также указывает на протекание процесса спекания микрокристаллов. При этом для образца, отожженного при 200 °С, ОКР составила 70–90 нм, при 450 °С – 150 нм, при 600 – 220–250, а при 800 °С – 400 нм. Параметры элементарной ячейки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не менялись после отжига в интервале 200–800 °С и составляли  $a = 8,084 \text{ \AA}$ .

Результаты рентгеноструктурных исследований смесей порошков  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  после отжига при 650 °С (2 ч) показали, что в случаях выбранных нами соотношений оксидов конечный продукт термообработки представляет собой гетерогенный материал, в котором основной доминирующей фазой является соединение  $\text{CoWO}_4$ . При соотношении исходных компонентов  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  (85:15 мас.%) в качестве второй фазы выступает триоксид вольфрама, а  $\text{Co}_3\text{O}_4$  полностью входит в структуру  $\text{CoWO}_4$ . Увеличение содержания оксида кобальта в исходной смеси от 25 мас.% и выше приводит к появлению на рентгенограммах, наряду с рефлексами соединения  $\text{CoWO}_4$ , пиков, относящихся к  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , следовые количества которого уже идентифицируются после отжига состава  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  при соотношении 75:25 мас.% соответственно. Наблюдается очевидная зависимость роста количества  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , не прореагировавшего в процессе обжига с повышением его концентрации в исходной смеси. О наличии и увеличении количества оксида кобальта можно судить по изменению отношения интенсивностей двойных пиков в области углов  $2\theta \sim 35\text{--}36^\circ$  и  $42\text{--}44^\circ$ , относящихся как к соединению  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , так и  $\text{CoWO}_4$ , а также по появлению на рентгенограммах и значительному росту рефлексов, соответствующих углам  $2\theta = 52,5^\circ$  и  $70,15^\circ$  (соединение  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). На рис. 1, б представлены рентгенограммы отожженного при 650 °С порошка  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  при содержании  $\text{Co}_3\text{O}_4$  15 и 25 мас.% соответственно.

Представления о процессе структурообразования оксидных систем на начальных стадиях кристаллизации могут быть дополнены исходя из данных ИК-спектроскопии в комбинации с методом ДТА/ТГ. На рис. 2, а представлены ИК-спектры зольей  $\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , высушенных при комнатной температуре (1) и при 300 °С (2).

Сильное поглощение в области  $450\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  связано с колебаниями  $\text{W--O}$  в  $\text{WO}_3$  [8]. Соответствующие полосы имеются на спектрах, относящихся как к образцу, высушенному при 20 °С (вольфрамовая кислота), так и к образцу, отожженному при 300 °С. В спектре, относящемся к неотожженному образцу, имеются полоса в области  $3100\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая колебаниям  $\text{O--H}$  (симметричным и асимметричным) координационно связанной воды, полоса  $1600 \text{ см}^{-1}$ , которая, вероятно, относится к  $\text{NOH}$  связям в  $\text{H}_2\text{O}$ , и полосы при  $914,7$ ,  $939,9$  и  $1003,6 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям, связанным с координационной водой, возможно, к связи  $\text{W--OH}_2$ , что согласуется с данными [8].

Морфология частиц  $\text{WO}_3$ , полученных из  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , зависит от морфологии прекурсора. Изменение морфологических характеристик порошка  $\text{WO}_3$  может быть предсказано путем анализа характера пиков поглощения в ИК-спектрах [7]. Так, полоса поглощения в ИК-спектрах образца, отожженного при 300 °С, соответствующая валентным колебаниям связи  $\text{W--O}$  ( $500\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ ) в моноклинной  $\text{WO}_3$ , становится более интенсивной и разрешенной в результате обезвоживания  $\text{WO}_3$ . Данный факт согласуется с данными РФА, указывающими на образование моноклинной фазы в исследуемом образце.

Термическое разложение вольфрамовой кислоты зафиксировано в спектрах ТГ–ДТА (рис. 2, б).  $\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  дегидратируется в две стадии при  $94,8$  и  $203 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно, теряя по одной молекуле воды на каждом этапе. Кривая ДТА показывает наличие эндотермического пика для каждой стадии дегидратации примерно при тех же температурах, что и на ТГ-кривых.

Согласно данным ДТА–ТГ, удаление физически адсорбированной воды и воды, связанной водородными связями ( $-14,7 \text{ мас.}\%$ ), в образце  $\text{WO}_3$  происходит в интервале температур  $65\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$  (максимум при  $91,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Известно, что форма нанокристаллического  $\text{WO}_3$ , полученного из вольфрамовой кислоты, зависит от структурных особенностей золя, которые определяются в свою очередь условиями осаждения кислоты из водных растворов солей (натрия или аммония). Так, в зависимости от pH и температуры осаждения возможно получение агломерированных частиц  $\text{WO}_3$  с неопределенной фор-

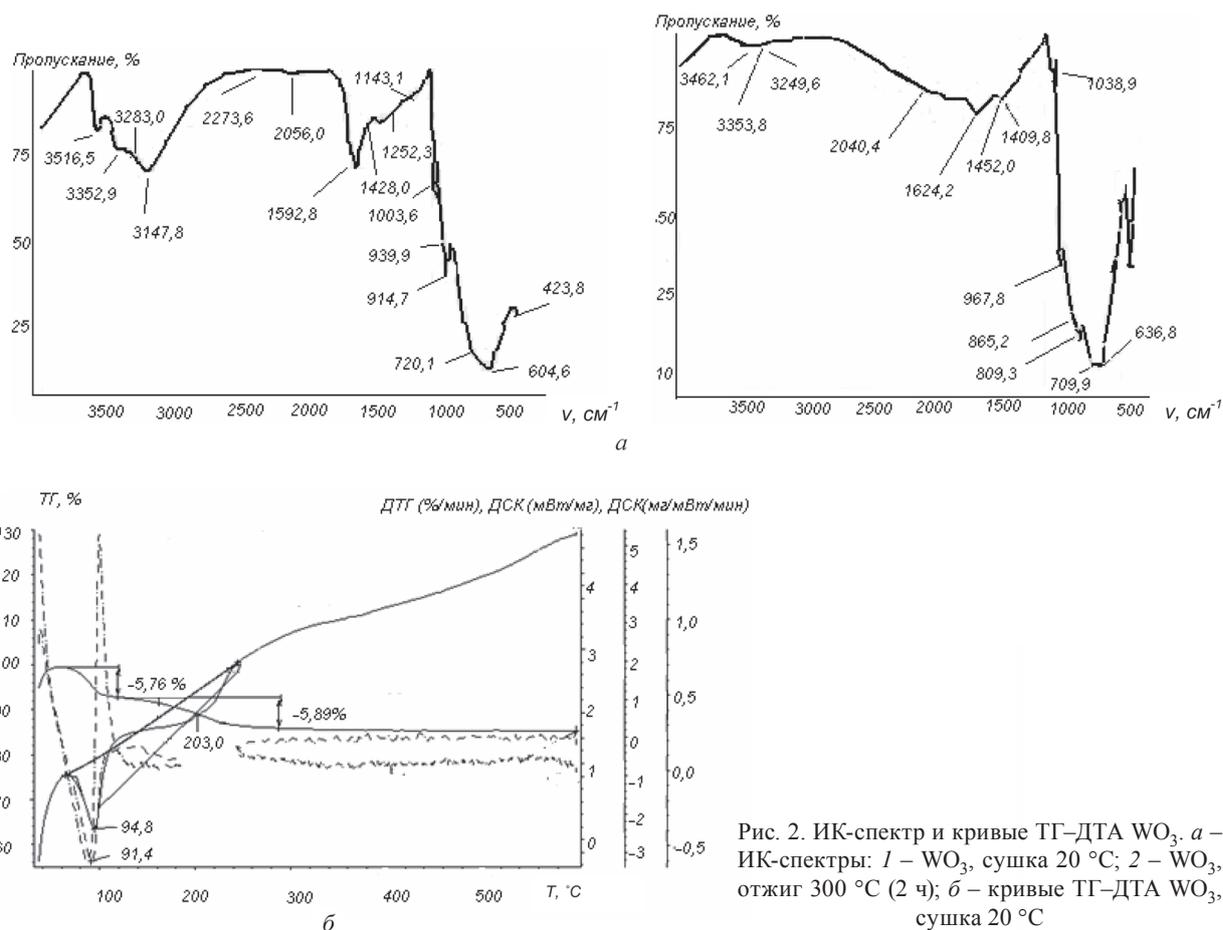


Рис. 2. ИК-спектр и кривые ТГ–ДТА  $\text{WO}_3$ . а – ИК-спектры: 1 –  $\text{WO}_3$ , сушка 20 °С; 2 –  $\text{WO}_3$ , отжиг 300 °С (2 ч); б – кривые ТГ–ДТА  $\text{WO}_3$ , сушка 20 °С

мой, наноразмерных дисков или микронных прямоугольных частиц [8]. В наших условиях, по данным СЭМ, высушенный и отожженный при 600 °С золь  $\text{WO}_3$  представляет собой смесь агломератов наноразмерных частиц неправильной формы размером 0,2–2 мкм с удельной поверхностью, определенной по методике Клячко–Гурвича [9], равной 2,9–3,5  $\text{m}^2/\text{г}$ . Смешанная композиция  $\text{WO}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  характеризуется меньшими размерами частиц и более развитой удельной поверхностью (0,2–0,3 мкм и 12,2–12,55  $\text{m}^2/\text{г}$  для состава  $\text{WO}_3:\text{Co}_3\text{O}_4 = 85:15$  мас.% соответственно).

Полупроводниковый слой из чистого  $\text{WO}_3$  показал приемлемую для практического использования чувствительность к  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}$  ( $S = 1,5$  и  $1,1$  соответственно) при токе нагрева 41 мА (236 °С). Введение в состав газочувствительного слоя добавки оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  приводит к существенному увеличению чувствительности к обоим газам, причем к  $\text{NO}_2$  в наибольшей степени [10]. Так, для смешанной композиции  $\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5 мас.%) чувствительность к 2 ppm  $\text{NO}_2$  составила около 500% при токе нагрева 31 мА ( $T < 200$  °С). При этом время достижения максимального сигнала составляет 120 с (рис. 3).

Газочувствительные слои готовились двумя способами: смешением индивидуальных золь  $\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с последующим отжигом при температуре 450–600 °С и введением предварительно высушенного и отожженного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в золь  $\text{WO}_3$  с последующей длительной (1 ч) гомогенизацией ультразвуком (29 кГц).

В первом случае изменение газочувствительных свойств  $\text{WO}_3$ , проявляющееся в увеличении чувствительности к  $\text{NO}_2$ , по-видимому, связано с появлением фазы  $\text{CoWO}_4$ . Газочувствительные свойства данного соединения в литературе не описаны и требуют отдельного изучения. Наиболее заметное увеличение чувствительности к  $\text{NO}_2$  наблюдалось, однако, во втором случае при введении отожженного при 800 °С  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в золь  $\text{WO}_3$ . В этом случае механизм детектирования следует связывать с разделением рецепторной и преобразовательной функций сенсора между фазами  $\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которые при температуре отжига 450 °С сохраняются в неизменной форме, на что также может указывать снижение температуры максимума газовой чувствительности по срав-

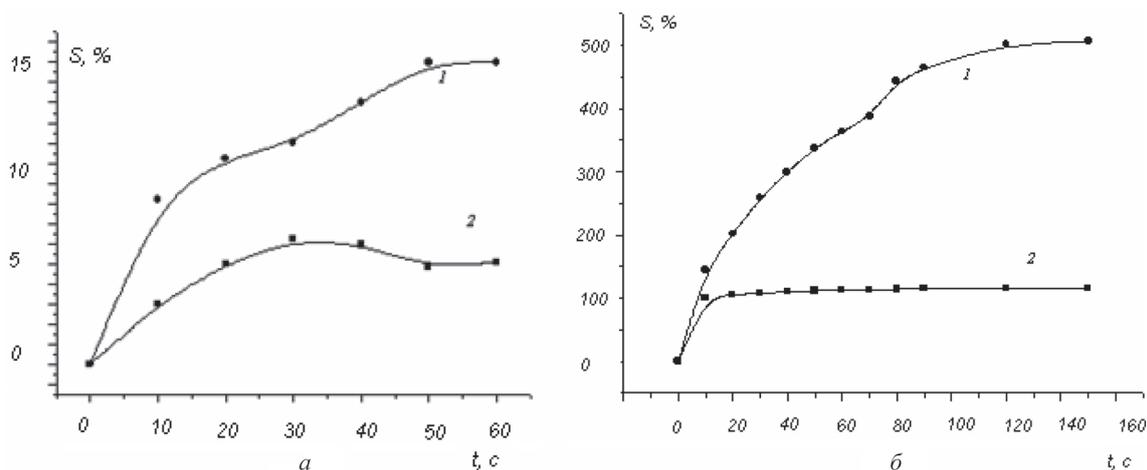


Рис. 3. Сенсорный отклик газового сенсора на микроподложке  $Al_2O_3$  к 1 – 2 ppm  $NO_2$  в воздухе, 2 – 2,8 ppm  $CO$  в воздухе (зависимость от времени подачи газовой смеси): а) газочувствительный слой из оксида вольфрама  $WO_3$  (при токе нагрева 41 мА); б) газочувствительный слой из смешанной оксидной композиции  $WO_3 + 5 \text{ мас.}\% Co_3O_4$  (при токе нагрева 31 мА)

нению с чистым  $WO_3$ . Кроме того, существенный вклад в увеличение газовой чувствительности смешанной композиции в сравнении с исходным оксидом может вносить отмеченная выше разница в размере частиц и удельной поверхности чистого  $WO_3$  и  $WO_3-Co_3O_4$ .

**Заключение.** Высокая газовая чувствительность ( $S \leq 500\%$ ) оксидной композиции  $WO_3-Co_3O_4$ , полученной золь-гель методом, позволяет предположить возможность создания на основе исследованной полупроводниковой композиции чувствительных газовых сенсоров  $NO_2$  с низким порогом чувствительности (1 ppm и менее), рабочей температурой  $< 200^\circ C$  и удовлетворительным временем срабатывания и восстановления.

### Литература

1. Pullar R. C. et al. // J. of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27, is. 2-3. P. 1059–1063.
2. Shao Gang-qin, Guo Jing-kun, XIE Ji-ren, Duan Xing-long, Wu Bo-lin, Yuan Run-zhang // J. of Wuhan University of Technology. Mater. Sci. 2004. Vol. 19, N 2. P. 1–3.
3. Xu Chun Song et al. // J. of Nanoparticle Research. 2008. Vol. 10, is. 4. P. 709–713.
4. Kwon-Il Ch. et al. //  $C_2H_5OH$  sensing characteristics of various  $Co_3O_4$  nanostructures prepared by solvothermal reaction. Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. Vol. 146. P. 183–189.
5. Tetsuya Kida et al. // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 135. P. 568–574.
6. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972.
7. Patent US 7591984 B2. Preparation of tungsten oxide. J. Christopher et al.
8. Nogueira H. et al. // Materials Research Bulletin. 2004. Vol. 39. P. 683–693.
9. Клячко-Гурвич А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 10. С. 1884–1886.
10. Сенсор диоксида азота. Заявка на изобретение Республики Беларусь № а20140371 от 08.07.2014. Ю. С. Гайдук, И. А. Таратын.

Y. S. HAIDUK, V. A. LOMONOSOV, A. A. SAVITSKY

### PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $WO_3-Co_3O_4$ COMPOSITION PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

#### Summary

Tungsten oxide  $WO_3$ , cobalt oxide  $Co_3O_4$  and their compositions prepared by the sol-gel method, have been characterized by X-ray diffraction (XRD), IR-spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA). The formation of heterogeneous material consisting mainly of  $CoWO_4$  in the process of joint annealing of oxides has been established. It has been observed that the mixed composition is much more sensitive to nitrogen dioxide (2 ppm) than the starting material,  $WO_3$ .