

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ $WO_3 - In_2O_3$, ПОЛУЧЕННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Ю. С. ГАЙДУК¹⁾, В. А. ЛОМОНОСОВ¹⁾, А. А. САВИЦКИЙ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Методами рентгенофазного анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и дифференциального термического анализа, измерения удельной поверхности изучено формирование кристаллической структуры оксида индия (In_2O_3) и его композиции с оксидом вольфрама (WO_3) при температурах 400–850 °С. Установлено образование в процессе совместного отжига оксидов при 800–850 °С гетерогенного материала с преобладанием фазы $In_2(WO_4)_3$. Изучено влияние на структуру и морфологию WO_3 и In_2O_3 ультразвукового воздействия (29 кГц) в процессе золь-гель синтеза, которое заключается в получении материалов с существенно меньшими значениями областей когерентного рассеяния. Установлено существенное возрастание газовой чувствительности смешанной композиции по сравнению с исходными In_2O_3 и WO_3 . Например, чувствительность (сенсорный отклик) композиции $In_2O_3 : WO_3 = 95 : 5$ к 0,01 % (100 ppm) CO/N_2 и 0,01 % по объему (100 ppm) CH_4/N_2 в четыре раза выше, чем для чистого оксида индия. Введение в состав In_2O_3 добавки WO_3 в количестве 5 мас. % приводит также к увеличению чувствительности к NO_2 и смещению области высокой чувствительности к меньшим температурам. Композиция In_2O_3 и 5 мас. % WO_3 пригодна для использования в качестве чувствительного слоя датчика NO_2 в составе портативных газоанализаторов воздуха, поскольку позволяет детектировать наличие диоксида азота на уровне ПДК (0,04 мг/м³, или 20 ppb) и ниже.

Ключевые слова: сенсор газовый; золь-гель метод; ультразвуковой синтез; оксид вольфрама; оксид индия.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE COMPOSITION $WO_3 - In_2O_3$ PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

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

^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

The methods of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry and differential thermal analysis, specific surface measurements the formation of the crystal structure of indium oxide and its composition with the tungsten oxide WO_3 at 400–850 °C was investigated. Heterogeneous material with predominance $In_2(WO_4)_3$ phase during annealing at 800–850 °C was formed. Influence of ultrasound (29 and 35 kHz) in the process of sol-gel synthesis have been studied. This action leads to the preparation of the material, which shows a much smaller crystallites. The composition has a larger gas sensitivity as compared with the initial oxides. For example, the sensitivity (the sensor response) of $In_2O_3 : WO_3 = 95 : 5$ to 0,01 vol. % (100 ppm) of

Образец цитирования:

Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А. Физико-химические свойства газочувствительной оксидной композиции $WO_3 - In_2O_3$, полученной золь-гель методом // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2016. № 3. С. 36–44.

For citation:

Haiduk Y. S., Lomonosov V. A., Savitsky A. A. Physico-chemical properties of oxide composition $WO_3 - In_2O_3$ prepared by the sol-gel method. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016. No. 3. P. 36–44 (in Russ.).

Авторы:

Юлиан Станиславович Гайдук – аспирант кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – А. А. Савицкий.

Владимир Александрович Ломоносов – кандидат химических наук; заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред химического факультета.

Александр Александрович Савицкий – кандидат химических наук; доцент кафедры физической химии химического факультета.

Authors:

Yulyan Haiduk, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

j_hajduk@bk.ru

Vladimir Lomonosov, PhD (chemistry); head of the laboratory of physical chemistry of condensed matter, faculty of chemistry.

lva_minsk@tut.by

Alexander Savitsky, PhD (chemistry); associate professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

aasavitsky@yandex.ru

CO/N₂ and 0,01 vol. % (100 ppm) of CH₄/N₂ is four times higher than for pure indium oxide. Addition of WO₃ to In₂O₃ in an amount of 5 % by weight also increases sensitivity to NO₂. Furthermore we see a shift of the high sensitivity of the area to the lower temperatures. A composition is suitable for use as an NO₂ sensor sensitive layer as a part of air portable analyzers, allowing the detection of the presence of nitrogen dioxide at maximum permissible concentration level (0,04 mg/m³, or 20 ppb) or lower.

Key words: gas sensor; sol-gel method; ultrasonic synthesis; tungsten oxide; indium oxide.

Оксид индия широко применяется в оптоэлектронных устройствах (УФ-лазерах, солнечных батареях, плоских дисплеях и т. д.) [1]. In₂O₃ оказался также важным газочувствительным материалом, пригодным для детектирования как газов-окислителей, так и газов-восстановителей [2]. С 1960-х гг. In₂O₃ наряду с SnO₂, WO₃ и ZnO является наиболее широко изучаемым и используемым на практике оксидом в полупроводниковых газовых датчиках.

В последние годы совершенствование газовых датчиков на основе In₂O₃ связывается главным образом с разработкой наноструктурированных материалов различной морфологии и дисперсности. В частности, получены и исследованы наночастицы In₂O₃ (кубики, октаэдры, пирамиды) [3], наностержни [4], наноленты [5], ультратонкие нанотрубки [6], двумерные нанопластинки [7] и др.

Физико-химические свойства оксидной композиции WO₃ – In₂O₃ изучены недостаточно, существуют лишь разрозненные публикации по газочувствительным свойствам. В частности, имеется работа по исследованию газочувствительных свойств толстых пленок (трафаретная печать) композиции WO₃ – In₂O₃ с содержанием In₂O₃ 1,5–5 мас. % [8]. Газочувствительные композиции были получены из коммерческих нанопорошков соответствующих оксидов. Изучалась чувствительность датчиков к NO₂, CO, NH₃ и C₂H₅OH. Максимальная чувствительность чистого WO₃ к NO₂ наблюдалась при 100 °С. Датчики WO₃ – In₂O₃ были селективными по отношению к NO₂ и CO при 200 и 300 °С соответственно.

Исследовалась чувствительность (сенсорный отклик, S, %) к NO композиции WO₃ – In₂O₃ с различным соотношением компонентов. Установлено, что наибольшей чувствительностью к 1000 ppm NO обладает композиция, содержащая In₂O₃ и WO₃ в соотношении массы 4 : 1. При этом сенсорный отклик при комнатной температуре составлял 23,9 %, а время отклика (*t_r*) и время восстановления (*t_{r90}*) – 12,5 и 15,3 мин соответственно. Добавление к указанной композиции 0,25 мас. % Pt привело к существенному росту чувствительности в диапазоне 25–100 ppb (S составило 15,2 и 330 % соответственно) [9].

Методом микроволнового синтеза получен композиционный материал WO₃ – In₂O₃, структура которого представляет собой дискретные наночастицы In₂O₃ размером 12–20 нм, равномерно распределенные по поверхности монокристаллических нанопластин WO₃. При этом число частиц In₂O₃ можно контролировать, варьируя концентрацию In³⁺ в реакционной смеси. Обнаружена высокая чувствительность материала в интервале температур 100–150 °С к 100 ppm CO, H₂, SO₂, CH₄, парам органических растворителей. Наибольшая чувствительность и селективность наблюдались для 0,5–10 ppm H₂S (S = 143 для 10 ppm, что в 4 раза выше, чем для нанопластин WO₃, и в 13 раз выше, чем для наночастиц In₂O₃ в отдельности). Явление объяснялось формированием иерархической структуры с высокой удельной поверхностью и синергетическим эффектом [10].

Композиция WO₃ – In₂O₃ была испытана в качестве возможного материала для создания селективных датчиков паров диметилгидразина. Установлено, что эти датчики очень чувствительны к присутствию паров несимметричного диметилгидразина (НДМГ – гептил) в воздухе при концентрации, равной или более низкой, чем предельно допустимая концентрация. Они проявляют быстрое время отклика и релаксации при обнаружении паров гептила в воздухе. Определено, что присутствие в воздухе NH₃ в сопоставимых с НДМГ концентрациях не влияет на электрофизические свойства полупроводниковых датчиков [11].

В системе «оксид индия – вольфрамовый ангидрид» известны два соединения – вольфрамат индия In₂(WO₄)₃ и In₆WO₁₂ [12]. Вольфрамат индия, помимо высокотемпературного твердофазного синтеза, может быть получен действием раствора вольфрамата натрия (pH = 9,5) на раствор соли индия. Соединение выпадает в осадок в виде аморфного кристаллогидрата In₂(WO₄)₃ · 9H₂O [12].

Ранее нами изучались физико-химические свойства WO₃ и его композиций с оксидом кобальта [13]. Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования In₂O₃ и его композиций с WO₃, получаемых золь-гель методом, в широком интервале температур и химического состава, изучение влияния температуры отжига на структурные, электрические и газочувствительные свойства.

Материалы и методы исследований

Оксид вольфрама получали из 1,23 моль/л водного раствора вольфрамата натрия Na₂WO₄ · 2H₂O путем капельного вливания в раствор азотной кислоты концентрацией 12 моль/л при постоянном перемешивании, выдерживали 6 ч в маточном растворе и отмывали от примесей электролитов многократным центрифугированием. Аналогичным образом In₂O₃ получали из 0,78 моль/л водных растворов In(NO₃)₃ · 4,5H₂O путем добавления водного раствора аммиака концентрацией 9,24 моль/л. В качестве

альтернативной методики использовался ультразвуковой метод синтеза, при котором первоначальное смешение реагентов указанных выше концентраций выполняли в ультразвуковой ванне (рабочая частота 29 кГц).

Образцы для физико-химических исследований готовили путем сушки зольей при комнатной температуре с последующим смешением в различных массовых отношениях (в пересчете на безводные оксиды) и термообработкой на воздухе в интервале 200–850 °С на протяжении 2 ч.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_{α_1} -излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) In_2O_3 определяли из полученных дифрактограмм методом аппроксимации [14], для расчетов которых использовали изменения величины уширения линий, соответствующих рефлексам с индексами Миллера [2 2 2] и [4 0 0].

ИК-спектры образцов, высушенных при 20 и 300 °С, исследовали на спектрометре Avatar 330 в области волновых чисел (ν) 400–700 см^{-1} с точностью до 1 см^{-1} . Запись спектров осуществляли методом диффузного отражения с использованием приставки к спектрометру Smart Diffuse Reflectance.

Порошкообразные образцы, высушенные при 20 °С, исследовали на дериватографе Netzsch STA 449C в области температур 20–600 °С в стационарной воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5 град/мин. Масса образцов составляла 2,57–2,81 мг.

Изменение микроструктуры образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (LEO 1420).

Удельную поверхность порошков композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Клячко – Гурвича [15].

Для оценки газочувствительных свойств на микропластины анодированного алюминия (1,25 × 1,25 мм) с платиновыми электродами капельным методом наносился слой золя WO_3 или композиции $\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$, который затем подвергался отжигу при температуре 450 °С в течение 72 ч (двухэлектродные датчики). Кроме того, исследовались одноэлектродные керамические датчики, которые были изготовлены по методике [16]. Чувствительность определяли по формуле $S = U_g - U_0$ при воздействии NO_2 как газоокислителя и по формуле $S = U_0 - U_g$ – при воздействии CO , CH_4 и C_3H_8 как газов-восстановителей соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение

Ранее нами установлено, что высушенный при 20 °С ксерогель, полученный из вольфрамата натрия по вышеописанной методике, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 87–2404), которая при отжиге теряет воду и кристаллизуется в виде моноклинной структурной модификации триоксида вольфрама (PDF 43–1035). После отжига в области температур 200–850 °С (в течение 2 ч) образцы имеют структуру с размерами ОКР, возрастающими от 60 до 200 нм [17]. При ультразвуковом сопровождении процесса синтеза высушенный при комнатной температуре ксерогель, по данным рентгенофазного анализа (РФА), уже содержит в значительном количестве частицы WO_3 (PDF 87–2404), а материал, отожженный в интервале 200–850 °С, характеризуется более низкими значениями ОКР. Так, отжиг ксерогеля приводил к образованию оксида вольфрама с ОКР 90–100 нм (300 °С, 2 ч) и 160–170 нм (600 °С, 2 ч) при стандартном проведении золь-гель процесса. В то же время для материала, синтезированного с ультразвуковым сопровождением, эти значения составляют 50 и 140–150 нм соответственно.

Рентгенографические исследования ксерогеля, полученного из нитрата индия, показали формирование на стадии сушки при 20 °С аморфной, слабокристаллизованной структуры гидроксида индия (PDF 16–161). Последующий отжиг этих образцов при повышенных температурах (200–850 °С) приводил к разложению гидроксида и образованию In_2O_3 (PDF 6–416). Из сравнения рентгенограмм видно, что уже после отжига при 200 °С в течение 2 ч доминирующей и единственной фазой является соединение In_2O_3 . С повышением температуры прокаливания кристаллическая структура In_2O_3 не изменяется и соответствует ее кубической модификации.

Увеличение температуры прокаливания ведет к росту кристалличности образцов, о чем свидетельствует изменение ширины пиков на рентгенограмме. Процесс спекания сопровождается увеличением ОКР для $\text{C-In}_2\text{O}_3$: для образца, отожженного при 200 °С, ОКР составила 10–12 нм, при 300 °С – 20 нм, при 600 °С – 35 нм, а при 850 °С – 50 нм. Параметр a элементарной ячейки $\text{C-In}_2\text{O}_3$ не менялся после отжига в интервале 200–800 °С и составлял $a = 10,118 \text{ \AA}$.

Образцы In_2O_3 , полученные золь-гель методом и прокаленные при 300 и 600 °С, имели ОКР 20 и 35 нм, значение которой принято связывать с фактическими размерами кристаллитов. Образцы In_2O_3 , полученные ультразвуковым методом (29 кГц), прокаленные при 300 °С, показали вдвое меньшее расчетное значение ОКР – 10 и 8 нм при прямом (добавление аммиака в раствор нитрата индия) и при обратном смешении реагентов соответственно. Очень близкие по значению результаты найдены и для твердого раствора (In, Ga) $_2\text{O}_3$.

Уменьшение ОКР, как правило, приводит к увеличению чувствительности газовых датчиков и снижению рабочей температуры. Указанное явление подтверждено нами при изучении одноэлектродных газовых датчиков на основе In_2O_3 . Кроме увеличения чувствительности и снижения рабочей температуры, наблюдалось снижение мощности датчиков. Среднее значение потребляемой мощности датчиков на основе In_2O_3 составило 340 мВт (золь-гель синтез) и 190 мВт (ультразвуковой синтез) [16].

По данным РФА, воздушно-сухие образцы $\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ (20°C , 24 ч), содержащие 5; 25; 50 и 75 % In_2O_3 , рентгеноаморфны. В процессе термообработки при $800-850^\circ\text{C}$ (2 ч) происходит твердофазная реакция, продуктом которой является гетерогенный материал, а основной фазой – соединение $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ (PDF 49–0337). При соотношении исходных компонентов $\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ (50 : 50 мас. %) обнаруживаются фазы $\text{C-In}_2\text{O}_3$ и $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$, а оксид вольфрама полностью входит в структуру вольфрамата индия. Уменьшение содержания оксида индия в исходной смеси до 25 мас. % приводит к появлению на рентгенограммах, наряду с рефлексами соединения $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$, пиков, относящихся к WO_3 . Полученные результаты представлены на рис. 1, а, б, и согласуются с литературными сведениями [19].

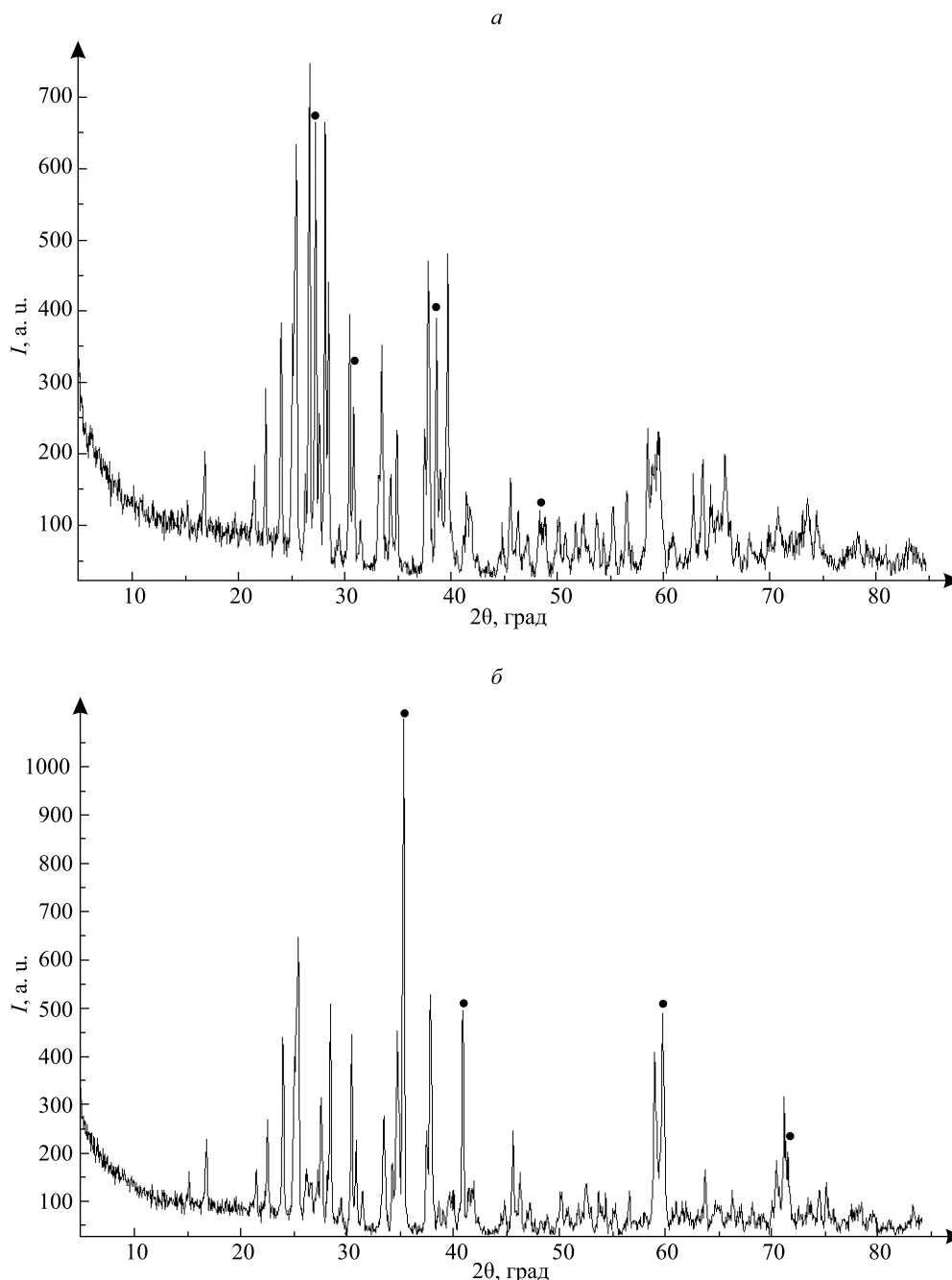


Рис. 1. Рентгенограммы порошков композиции $\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ (отжиг 850°C , 2 ч):
 а – 25 мас. % In_2O_3 (знаком «●» обозначены рефлексы, относящиеся к WO_3);
 б – 50 мас. % In_2O_3 (знаком «●» обозначены рефлексы, относящиеся к In_2O_3)

Термообработка образцов $WO_3 - In_2O_3$ проводилась при температурах 400 и 600 °С. Во всех случаях образование фазы $In_2(WO_4)_3$ не наблюдалось. Рефлексы, относящиеся к $In(OH)_3$ на образцах, отожженных при 400 °С отсутствуют, что свидетельствует о завершении дегидратации гидроксида индия в указанных условиях отжига.

Структурообразование оксидных систем на начальных стадиях кристаллизации может быть исследовано методом ИК-спектроскопии в комбинации с методом гермогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ и ДТА).

ИК-спектры воздушно-сухого образца $In(OH)_3$, а также образцов In_2O_3 , прошедших термообработку при 300 и 600 °С, представлены на рис. 2. Видно, что в области колебаний $780-1153\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связи $In-OH$ [20], высокое поглощение наблюдается лишь в первом образце, в то время как соответствующие участки спектров для термообработанных образцов почти одинаковы. Это свидетельствует о незначительной концентрации OH -групп уже после термообработки при 300 °С, что согласуется с данными РФА и ТГ–ДТА. Также в первом случае имеется заметное поглощение в области $1428-1545\text{ см}^{-1}$, слабо выраженное в образце, отожженном при 300 °С, и еще менее выраженное в образце, отожженном при 600 °С. Данную область частот принято связывать с колебаниями связей в адсорбированных формах карбонатно-карбоксилатных структур [18].

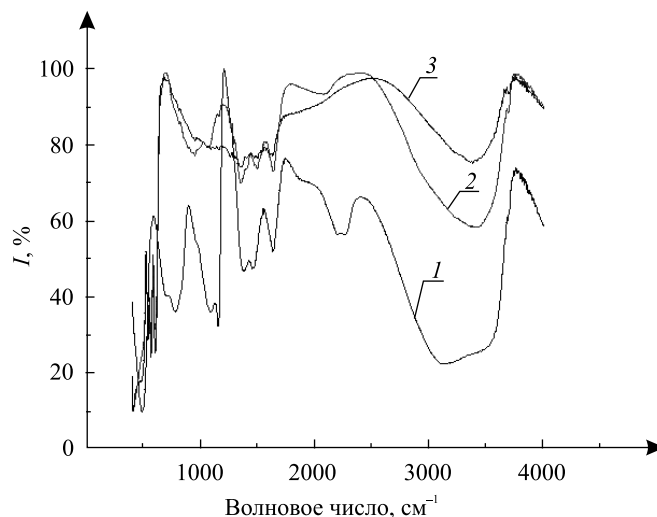


Рис. 2. ИК-спектры In_2O_3 : 1 – ксерогель, сушка при 20 °С; 2 – отжиг при 300 °С, 2 ч; 3 – отжиг при 600 °С, 2 ч

Поглощение в области $450-900\text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями $W-O$ в WO_3 и H_2WO_4 . В спектре вольфрамовой кислоты (ксерогель, высушенный при комнатной температуре) хорошо выражена полоса в области $3100-3550\text{ см}^{-1}$, относящаяся к симметричным и асимметричным колебаниям $O-H$ координационно связанной воды. Кроме того, имеется полоса 1600 см^{-1} (HOH -связи в H_2O) и полосы $914,7$; $939,9$ и $1003,6\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям, связанным с координационной водой, и, возможно, к связи $W-OH_2$ [13, 20].

Термическое разложение вольфрамовой кислоты (рис. 3, а) и гидроксида индия (рис. 3, б) зафиксировано в спектрах ТГ – ДТА. По данным ТГ – ДТА, удаление физически адсорбированной воды и воды, связанной водородными связями ($-14,7\text{ мас. \%}$), в образце H_2WO_4 происходит в две стадии ($94,8$ и 203 °C) в интервале температур $65-250\text{ °C}$ (максимум при $91,4\text{ °C}$). На каждом этапе теряется по одной молекуле воды. Кривая ДТА показывает наличие эндотермического пика для каждой стадии дегидратации примерно при тех же температурах, что и на ТГ-кривых. В образце $In(OH)_3$ аналогичные процессы ($-24,32\text{ мас. \%}$) происходят в интервале температур $65-400\text{ °C}$ (максимум при $213,6\text{ °C}$). В интервале $390-400\text{ °C}$ дегидратация $In(OH)_3$ завершается почти полностью (остаточная масса $75,68\text{ \%}$ при $599,2\text{ °C}$).

В наших условиях, по данным сканирующей электронной микроскопии, высушенный и отожженный при 600 °С золь $In_2O_3 - WO_3$, содержащий 25 мас. \% In_2O_3 , представляет собой смесь агломератов частиц неправильной формы размером $80-150\text{ нм}$. Отжиг порошка данной композиции при $800-850\text{ °C}$, сопровождаемый формированием фазы $In_2(WO_4)_3$, приводит к формированию материала, состоящего из крупных частиц размером $0,2-1\text{ мкм}$ и более.

Экспериментально установлено, что в температурном интервале $20-250\text{ °C}$ соединение $In_2(WO_4)_3$ практически не проводит электрический ток, и, вероятно, присутствие соответствующей фазы в гетерокомposite будет обуславливать общее снижение газовой чувствительности, как это наблюдалось в системе $WO_3 - Co_3O_4$ в связи с образованием $CoWO_4$ [13].

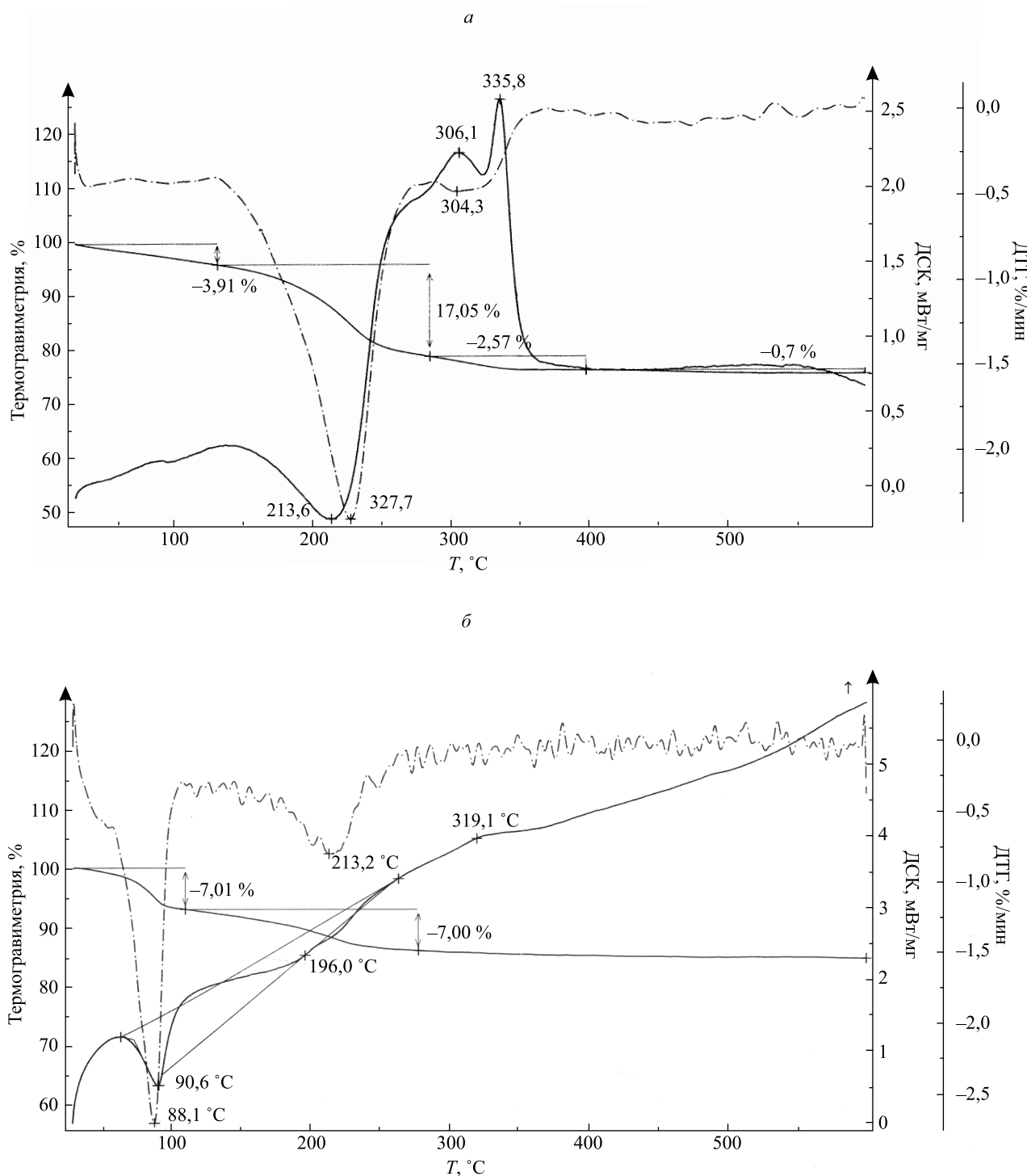


Рис. 3. Кривые ТГ–ДТА: а – In_2O_3 ; б – WO_3

Удельная поверхность порошков смешанной оксидной композиции (отжиг 600 $^{\circ}\text{C}$, 2 ч) уменьшается с увеличением содержания в ней оксида индия от 44–47 $\text{m}^2/\text{г}$ для образца с содержанием 5 мас. % оксида индия до 12–13 $\text{m}^2/\text{г}$ для образца, содержащего 25 мас. % оксида индия. При этом чистый оксид вольфрама, отожженный в этих же условиях, обладал удельной поверхностью 23–25 $\text{m}^2/\text{г}$. Значения удельной поверхности 40 $\text{m}^2/\text{г}$ и выше принято считать удовлетворительными для материалов полупроводниковых датчиков. Полученные значения удельной поверхности сопоставимы с характеристиками чувствительных датчиков на основе SnO_2 , WO_3 и др.

На рис. 4, а, б, представлена чувствительность к газовым смесям одноэлектродных датчиков на основе In_2O_3 (а) и композиции $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ (б). Датчики, содержащие в своем составе чувствительные элементы на основе чистых WO_3 и In_2O_3 , демонстрируют определенную чувствительность к CH_4 и CO

(S равен 50 и 10 % для WO_3 ; S равен 80 и 90 % для In_2O_3). Введение в состав газочувствительного слоя на основе In_2O_3 добавки оксида вольфрама WO_3 приводит к существенному увеличению чувствительности к обоим газам, причем к CH_4 в наибольшей степени (к CO – в 2 раза, к CH_4 – в 4 раза). При этом время достижения максимального сигнала составляло примерно 2 мин.

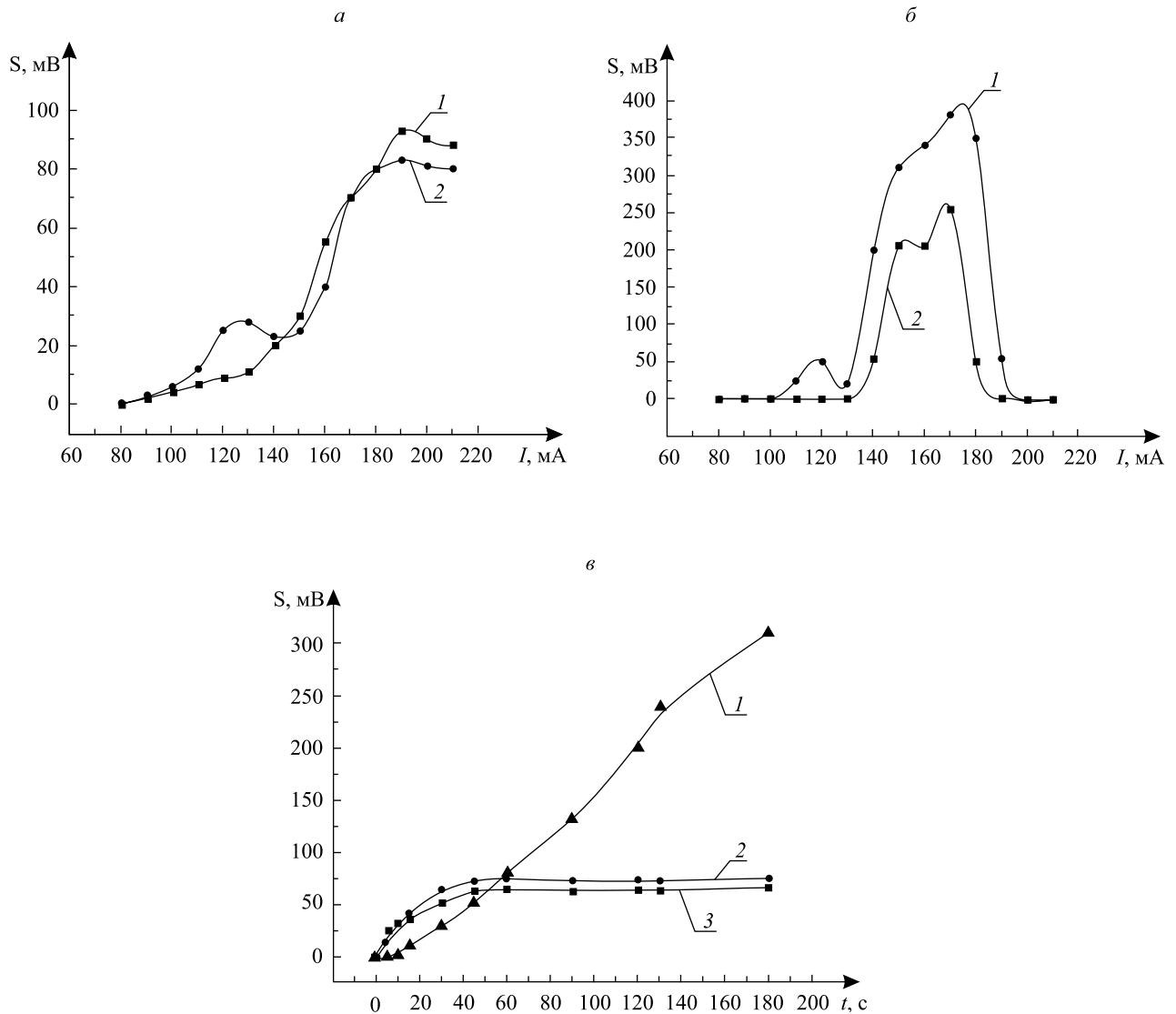


Рис. 4. Чувствительность к газовым смесям одноэлектродных датчиков на основе In_2O_3 (а) и композиции $In_2O_3 - 5$ мас. % WO_3 (б): 1 – 100 ppm CH_4/N_2 , 2 – 100 ppm CO/N_2 ; двухэлектродных датчиков $In_2O_3 + 5$ мас. % WO_3 (в): 1 – 5 мА, 4 ppm NO_2 , 2 – 4 мА, 800 ppm CO , 3 – 6 мА, 800 ppm CO

При сравнении чувствительности двухэлектродных датчиков на основе оксида индия и композиции «оксид индия – оксид вольфрама» наиболее заметным отличием является повышение чувствительности к диоксиду азота (4 ppm NO_2 в воздухе) и смещение области максимальной чувствительности к более низким температурам. Так, для смешанной композиции WO_3 и In_2O_3 (5 мас. %) выходной сигнал к 4 ppm NO_2 в воздухе составил более 300 мВ при токе нагрева 4 мА (см. рис. 4, в).

Стабилизирующий отжиг датчиков обоих типов производился при температуре 400–600 °С, что соответствует формированию двухфазного гетерогенного материала, содержащего кубический In_2O_3 и моноклинный WO_3 . Фаза $In_2(WO_4)_3$ в данном случае не образуется. Вероятно, механизм детектирования можно связывать с частичным разделением рецепторной (WO_3) и преобразовательной (In_2O_3) функций газового датчика между отдельными фазами. Кроме того, увеличение газовой чувствительности следует также связывать с наличием разницы в удельной поверхности чистых оксидов вольфрама и индия и композиции $WO_3 - In_2O_3$.

Таким образом, совместный отжиг порошков ксерогелей оксидов вольфрама и индия, полученных золь-гель методом, обуславливает образование соединения $\text{In}_2(\text{WO}_4)_2$ при температуре 800–850 °С. Отжиг в температурном интервале 400–600 °С приводит к формированию гетерофазной композиции, состоящей из $\text{C-In}_2\text{O}_3$ и моноклинного WO_3 без примеси фаз твердых растворов и соединений исходных компонентов.

Высокая газовая чувствительность оксидной композиции $\text{WO}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$, полученной золь-гель методом (отжиг 600 °С), позволяет предположить возможность создания на основе исследованной полупроводниковой композиции газовых датчиков горючих газов с низким порогом чувствительности (1 ppm и менее), рабочей температурой $\ll 200$ °С, удовлетворительным временем срабатывания и восстановления, низкой потребляемой мощностью. Композиции In_2O_3 и 5 мас. % WO_3 пригодна для использования в качестве чувствительного слоя датчика NO_2 в составе портативных газоанализаторов воздуха, поскольку позволяет детектировать наличие диоксида азота на уровне ПДК (0,04 мг/м³, или 20 ppb) и ниже.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. *Granqvist C. G.* Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: a review // *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 1993. Vol. 57. P. 19–24 [Granqvist C. G. Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: a review. *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 1993. Vol. 57. P. 19–24 (in Engl.)].
2. *Huang X. J., Choi Y. K.* Chemical sensors based on nanostructured materials // *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. Vol. 122. P. 659–671 [Huang X. J., Choi Y. K. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. Vol. 122. P. 659–671 (in Engl.)].
3. *Li C., Zhang D., Han S., Liu X., Tang T., Zhou C.* Diameter-controlled growth of single-crystalline In_2O_3 nanowires and their electronic properties // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, issue 2. P. 143–146 [Li C., Zhang D., Han S., Liu X., Tang T., Zhou C. Diameter-controlled growth of single-crystalline In_2O_3 nanowires and their electronic properties. *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, issue 2. P. 143–146 (in Engl.)].
4. *Gao T., Wang T. H.* Catalytic growth of In_2O_3 nanobelts by vapor transport // *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 290, issue 2. P. 660–664 [Gao T., Wang T. H. Catalytic growth of In_2O_3 nanobelts by vapor transport. *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 290, issue 2. P. 660–664 (in Engl.)].
5. *Chen Ch., Chen D., Jiao X., Wang C.* Ultrathin corundum-type In_2O_3 nanotubes derived from orthorhombic InOOH : synthesis and formation mechanism // *Chem. Commun.* 2006. Vol. 44. P. 4632–4634 [Chen Ch., Chen D., Jiao X., Wang C. Ultrathin corundum-type In_2O_3 nanotubes derived from orthorhombic InOOH : synthesis and formation mechanism. *Chem. Commun.* 2006. Vol. 44. P. 4632–4634 (in Engl.)].
6. *Li Y. B., Bando Y., Golberg D.* Single-crystalline In_2O_3 nanotubes filled with In // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, issue 7/8. P. 581–585 [Li Y. B., Bando Y., Golberg D. Single-crystalline In_2O_3 nanotubes filled with In. *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, issue 7/8. P. 581–585 (in Engl.)].
7. *Guo L., Shen X., Zhu G., Chen K.* Preparation and gas-sensing performance of In_2O_3 porous nanoplatelets // *Sens. Actuators B: Chem.* 2011. Vol. 155. P. 752–758 [Guo L., Shen X., Zhu G., Chen K. Preparation and gas-sensing performance of In_2O_3 porous nanoplatelets. *Sens. Actuators B: Chem.* 2011. Vol. 155. P. 752–758 (in Engl.)].
8. *Khatko V., Llobet E., Vilanov X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correiga X.* Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO_3 thick films // *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. Vol. 111/112. P. 45–51 [Khatko V., Llobet E., Vilanov X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Correiga X. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO_3 thick films. *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. Vol. 111/112. P. 45–51 (in Engl.)].
9. *Chang B. Y., Wang C. Y., Lai H. F., Wu R. J., Chavali M.* Evaluation of $\text{Pt/In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ nanopowder ultra-trace level NO gas sensor // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45, issue 3. P. 1056–1064 [Chang B. Y., Wang C. Y., Lai H. F., Wu R. J., Chavali M. Evaluation of $\text{Pt/In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ nanopowder ultra-trace level NO gas sensor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45, issue 3. P. 1056–1064 (in Engl.)].
10. *Yin Li, Chen D., Hu M., Shi H., Yang D., Fan B., Shao G., Zhang R., Shao G.* Microwave-assisted growth of In_2O_3 nanoparticles on WO_3 nanoplates to improve H_2S -sensing performance // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Issue 44. P. 18867–18874 [Yin Li, Chen D., Hu M., Shi H., Yang D., Fan B., Shao G., Zhang R., Shao G. Microwave-assisted growth of In_2O_3 nanoparticles on WO_3 nanoplates to improve H_2S -sensing performance. *J. Mater. Chem. A.* 2014. Issue 44. P. 18867–18874 (in Engl.)].
11. *Belysheva T. V., Kazachkov E. A., Bogovtseva L. P., Kubyshkin V. N., Vokhontsev V. M.* Electrophysical properties of In_2O_3 - and WO_3 -based gas-sensitive semiconducting films as sensors for unsymmetrical dimethylhydrazine in air // *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61, issue 7. P. 683–686 [Belysheva T. V., Kazachkov E. A., Bogovtseva L. P., Kubyshkin V. N., Vokhontsev V. M. Electrophysical properties of In_2O_3 - and WO_3 -based gas-sensitive semiconducting films as sensors for unsymmetrical dimethylhydrazine in air. *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61, issue 7. P. 683–686 (in Engl.)].
12. *Шахно И. В.* Химия и технология редких и рассеянных элементов : в 3 ч. М. 1976. Ч. 1.
13. *Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Савицкий А. А.* Физико-химические свойства оксидной композиции $\text{WO}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$, полученной золь-гель методом // *Весті НАН Беларусі. Серія хімічных навук.* 2015, № 2. С. 9–13 [Haiduk Y. S., Lomonosov V. A., Savitskii A. A. Physico-chemical properties of $\text{WO}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ composition prepared by the sol-gel method. *Vesci NAN Belarusi. Ser. himichnyh navuk = Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. series.* 2015. No. 2. P. 9–13 (in Russ.)].
14. *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972.
15. *Клячко-Гурвич А. Л.* Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1961. № 10. С. 1884–1886 [Klyachko-Gurvich A. L. An improved method of determining surface area by the adsorption of air. *Izv. AN SSSR. Ser. khimicheskaya.* 1961. No. 10. P. 1884–1886 (in Russ.)].

16. Гайдук Ю. С., Кременевская М. С., Савицкий А. А., Таратын И. А. Влияние добавки Fe_2O_3 на газочувствительные свойства оксидной композиции $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ // Вестні НАН Беларусі. Сер. хімічных навук. 2014. № 2. С. 10–14 [Haiduk Yu. S., Kremenevskaya M. S., Savitskii A. A., Taratyn I. A. The effect of Fe_2O_3 doping on the gas sensitive properties of $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ composition. *Vesci NAN Belarusi. Ser. khimichnyh navuk = Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. series.* 2014. No. 2. P. 10–14 (in Russ.)].

17. Савицкий А. А., Гайдук Ю. С., Ломоносов В. А., Гуляева Н. М. Ультразвуковой синтез полупроводниковых материалов для газовых датчиков // Информационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. (Минск, 3–4 февр. 2016) / редкол.: Пантелеенко Ф. И. (гл. ред.) [и др.]. Минск, 2016. С. 39–40 [Savitskii A. A., Gaiduk Yu. S., Lomonosov V. A., Gulyaeva N. M. Ul'trazvukovoi sintez poluprovodnikovyykh materialov dlya gazovykh datchikov. *Informatsionnye tekhnologii, avtomatizatsiya i mekhatronika v mashino- i priborostroenii* : materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Minsk, 3–4 Febr. 2016). Minsk, 2016. P. 39–40 (in Russ.)].

18. Ивановская М. И., Оводок Е. А., Котиков Д. А. Особенности взаимодействия нанокластеров золота и оксида индия в нанокompозите $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$, синтезированном золь-гель методом // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2011. № 2. С. 5–10 [Ivanovskaya M. I., Ovodok E. A., Kotikov D. A. Peculiarities of interaction between gold nanoclusters and indium oxide during sol-gel method of synthesis of $\text{Au} - \text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2011. No. 2. P. 5–10 (in Russ.)].

19. Richard A. P., Edwards D. D. Phase Equilibria in the $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ System // MRS Proceedings. Vol. 756. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-756-EE3.13>.

20. Гайдук Ю. С., Савицкий А. А. Влияние добавок благородных металлов на газочувствительные свойства оксида вольфрама, полученного золь-гель методом // Вестні НАН Беларусі. Сер. хімічных навук. 2015. № 4. С. 11–16 [Haiduk Y. S., Savitskii A. A. Influence of precious metals on gas sensing properties of tungsten oxide prepared by the sol-gel method. *Vesci NAN Belarusi. Ser. khimichnyh navuk = Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. series.* 2015. No. 4. P. 11–16 (in Russ.)].

Статья поступила в редколлегию 02.05.2016.
Received by editorial board 02.05.2016.