

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО WO_3 , ДОПИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ,
ПРИ КОМБИНАЦИИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ
И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

© 2022 г. Ф. Ю. Горобцов^{а, *}, М. К. Григорьева^{а, b}, Т. Л. Симоненко^а,
Н. П. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 21, Москва, 101000 Россия

*e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 29.05.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Изучен процесс синтеза наноразмерного оксида состава WO_3 –25 ат. % VO_2 при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, в результате которого образуется оксидный порошок, изоморфный гексагональному оксиду вольфрама(VI). Методом синхронного термического анализа изучено термическое поведение порошка в токе воздуха в интервале температур 25–600°C. Установлено, что образовавшиеся частицы имеют вид наностержней. С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии оценено значение работы выхода электронов с поверхности материала.

Ключевые слова: триоксид вольфрама, оксид вольфрама(VI), оксид ванадия, ацетилацетонат, алкоксоацетилацетонат, золь-гель синтез, работа выхода, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22600906

ВВЕДЕНИЕ

Оксид вольфрама(VI) является перспективным для различных областей применения, особенно как оптический и полупроводниковый материал. Так, он активно используется в фотокатализе для расщепления воды [1], в качестве фотохромного материала [2], широко применяется в роли электрохромного материала, способного изменять окраску с бледно-желтой на темно-синюю [3–5]. Кроме того, он может применяться в качестве катода в литий-ионных аккумуляторах [6], компонента устройств памяти [7], фотодетекторов [7], в газовой сенсорике [8]. Во многих случаях перечисленного практического применения важны электрофизические характеристики, зависящие в том числе от дефектности оксида вольфрама. Среди дефектов в оксиде вольфрама выделяются три типа кислородных вакансий: дважды заряженная $W^{4+}/V_O(0\bar{e})/W^{6+}$, однозаряженная $W^{5+}/V_O(1\bar{e})/W^{6+}$ и незаряженная $W^{6+}/V_O(2\bar{e})/W^{6+}$, причем если уровни для однозаряженной и незаряженной вакансий находятся в запрещенной зоне, то уровень дважды заряженной вакансии расположен в зоне проводимости [9, 10]. Таким об-

разом, дважды заряженные вакансии должны вносить больший вклад в изменение свойств, чем остальные типы вакансий. Увеличить дефектность можно различными способами, например, допируя оксид вольфрама различными химическими элементами. Модификация диоксидом ванадия, на наш взгляд, должна привести к формированию дополнительных дважды заряженных кислородных вакансий за счет встраивания в кристаллическую решетку оксида вольфрама(VI) ионов V^{4+} .

Помимо элементного состава, на свойства, в том числе через содержание дефектов, влияет и метод синтеза оксида вольфрама(VI). Для получения WO_3 применяются различные методы, такие как золь-гель технология [11–14], гидротермальный метод [15–18], химическое осаждение [19, 20], магнетронное напыление [21, 22], химическое осаждение из газовой фазы [23, 24] и т.д. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества, однако, на наш взгляд, подход, сочетающий золь-гель технологию и гидротермальную обработку и основанный на использовании в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов, является одним из наиболее перспективных, по-

сколькxу обеспечивает равномерное распределение элементов в целевом продукте на этапе гидролиза и поликонденсации прекурсоров [25, 26] и позволяет модифицировать морфологию и кристаллическую структуру частиц дисперсной фазы в ходе гидротермальной обработки [27, 28]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса синтеза WO_3 –25 ат. % VO_2 при сочетании золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксида состава WO_3 –25 ат. % VO_2 в качестве прекурсоров использовали бутоксиацетилацетонаты ванадила и вольфрама(VI) $[VO(C_5H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x]$ и $[W(C_5H_7O_2)_{6-x}(C_4H_9O)_x]$ соответственно. Содержание бутоксильных групп в составе бутоксиацетилацетоната ванадила, по данным ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии, составляло 85%, а в комплексе вольфрама(VI) – 90%. Растворы комплексов ванадила и вольфрама в *n*-бутаноле смешивали в стехиометрическом соотношении и к полученному раствору добавляли гидролизующий агент (смесь H_2O и C_2H_5OH , объемная доля воды – 30%). Образовавшуюся в результате гидролиза и поликонденсации коллоидную систему перенесли в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и осуществляли ее гидротермальную обработку при выдержке при 200°C в течение 30 мин. Выделившийся в результате темно-серый осадок отделяли от маточного раствора и очищали путем циклического центрифугирования, после чего производили его сушку при 100°C в течение 3 ч.

Термическое поведение полученного порошка изучали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур 25–600°C в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град./мин).

Кристаллическую структуру порошка исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. РФА проводили на дифрактометре Advance D8 (Bruker, CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.3 с/точка, шаг 0.02°), ИК-спектры пропускания в диапазоне 450–1050 cm^{-1} записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфрАЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 cm^{-1}). Для этого готовили суспензии в вазелиновом масле, которые помещали в виде пленки между стеклами КВг.

Микроструктуру порошка изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на двухлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.), а химический состав определяли с использованием приставки рентгеноспектрального

элементного микроанализа Oxford Instruments X MAX 80.

Для изучения морфологии и электрофизических свойств полученного вещества применяли атомно-силовую микроскопию (АСМ), Кельвинзондовую силовую микроскопию (КЗСМ) и сканирующую емкостную микроскопию (СЕМ). Для этого порошок диспергировали в дистиллированной воде, а полученную суспензию использовали для нанесения тонкой оксидной пленки на алюминиевую подложку. Анализ поверхности материала проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT) с использованием зондов с проводящим покрытием HA-NR/W2C+ серии ETALON (резонансная частота ~230 кГц, радиус скругления <35 нм). Все измерения проводили в полуконтактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено термическое поведение полученного оксидного порошка. Как видно из термограмм (рис. 1), при нагревании порошка до 600°C наблюдается ступенчатое изменение массы. От 25 до 150°C имеет место уменьшение массы ($\Delta m = 3.5\%$), сопровождаемое слабыми эндотермическими эффектами, что связано с испарением остаточного растворителя и сорбированных на поверхности порошка атмосферных газов. При дальнейшем нагревании от 150 до 400°C продолжается снижение массы ($\Delta m = 5.5\%$), которому сопутствуют экзотермические эффекты с максимумами при 264 и 288°C. Данная стадия, вероятно, связана с окислением остаточных органических фрагментов, а также с фазовым переходом. Так, для гексагональной модификации WO_3 при температурах выше 200°C может наблюдаться переход в моноклинную кристаллическую структуру. Необходимо отметить, что дальнейшее повышение температуры в интервале 400–470°C приводит к медленному увеличению массы исследуемого порошка на 0.1%, что можно объяснить началом процесса окисления ванадия(IV) до ванадия(V) [29]. При температуре 468°C наблюдается более резкий прирост массы на такую же величину с характерным выделением энергии. Данный эффект имеет сложную природу и относится к нескольким процессам: обратному переходу моноклинной кристаллической решетки в орторомбическую (что характерно для индивидуального WO_3 при данных температурах) и продолжающемуся окислению V^{4+} до V^{5+} . Дальнейшее повышение температуры до 600°C сопровождается продолжающимся медленным приростом массы. Таким образом, в интервале температур 400–600°C суммарный прирост массы составил ~0.3%.

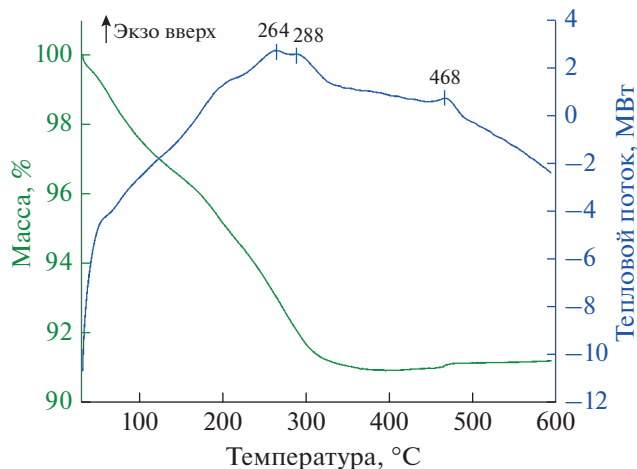


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа полученного оксидного порошка состава WO₃–25 ат. % VO₂.

Фазовый состав полученного порошка был изучен методами РФА и колебательной спектроскопии. На дифрактограмме порошка (рис. 2а) наблюдаются рефлексы, которые можно отнести к структуре, близкой к гексагональной модификации WO₃ (пр. гр. *R6mm*). Сигналы, относящиеся к каким-либо другим кристаллическим компонентам, не обнаружены. Низкая интенсивность и уширенный характер рефлексов свидетельствуют о высокой дисперсности материала. Расчеты по методу Ритвельда показали, что размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет $5.6 \pm \pm 0.5$ нм, параметры кристаллической структуры имеют следующие значения: $a = 7.237(23)$ Å, $b = 7.237(23)$ Å, $c = 3.672(12)$ Å, объем ячейки

166.568 Å³, что значительно отличается от параметров ячейки для индивидуального гексагонального WO₃ ($a = 7.298$ Å, $b = 7.298$ Å, $c = 3.899$ Å, объем 179.842 Å³, карточка ICSD 32001). Уменьшение объема кристаллической ячейки связано с включением в нее ионов V⁴⁺, обладающих меньшим радиусом, чем W⁶⁺, и имеющих меньше атомов кислорода в окружении. Результаты ИК-спектроскопии (рис. 2б) подтверждают образование оксида со структурой изоморфной гексагональной модификации WO₃. Так, полосы поглощения с максимумами около 666 и 850 см⁻¹ относятся к колебаниям O–W–O, набор полос поглощения и их форма подтверждают именно гексагональную структуру, а не моноклинную [30]. При 522 см⁻¹ находится максимум малоинтенсивной полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи V=O, характеристичным для оксида ванадия(IV). Данная полоса не отмечается для пентаоксида ванадия и, таким образом, служит свидетельством присутствия именно ванадия(IV) [31]. Помимо указанных полос присутствует полоса с максимумом около 591 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям V–O–V [32].

Микроструктура полученного оксидного порошка была изучена с помощью РЭМ. Из соответствующих микрофотографий (рис. 3) видно, что порошок обладает однородной морфологией и состоит из наностержней со средней длиной 49 ± 5 нм и шириной 16 ± 2 нм. Данная форма частиц является характерной для гексагональной модификации WO₃. Также в ходе РЭМ был проведен элементный микроанализ порошка, результаты которого подтвердили целевое содержание ванадия.

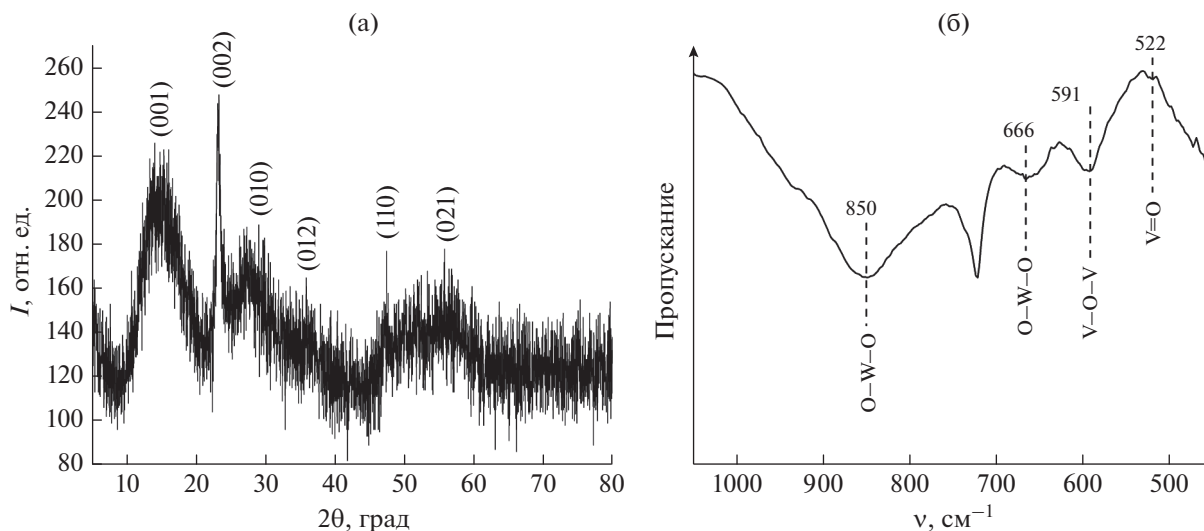


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и ИК-спектр пропускания (б) полученного оксидного порошка.

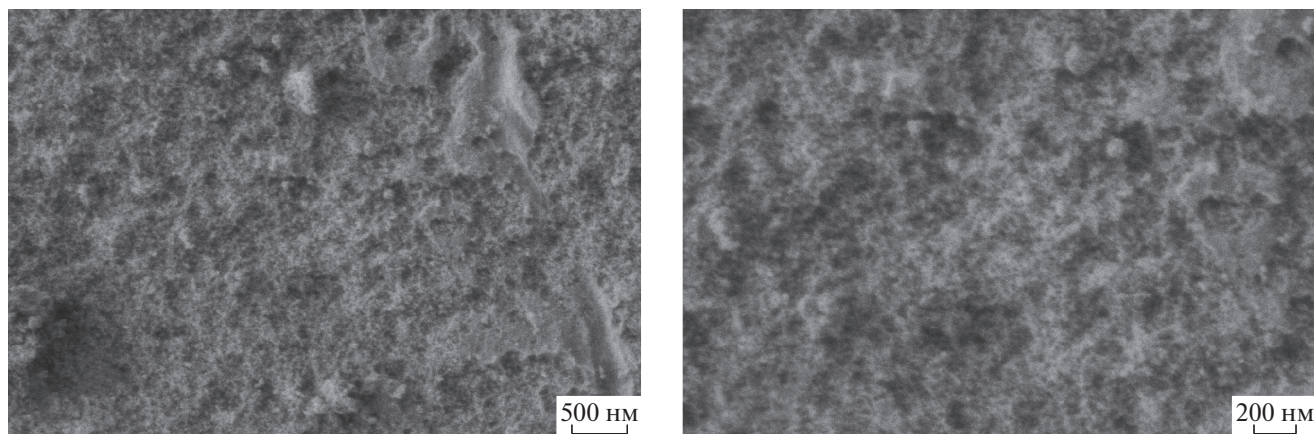


Рис. 3. Микроструктура полученного нанопорошка (по данным РЭМ).

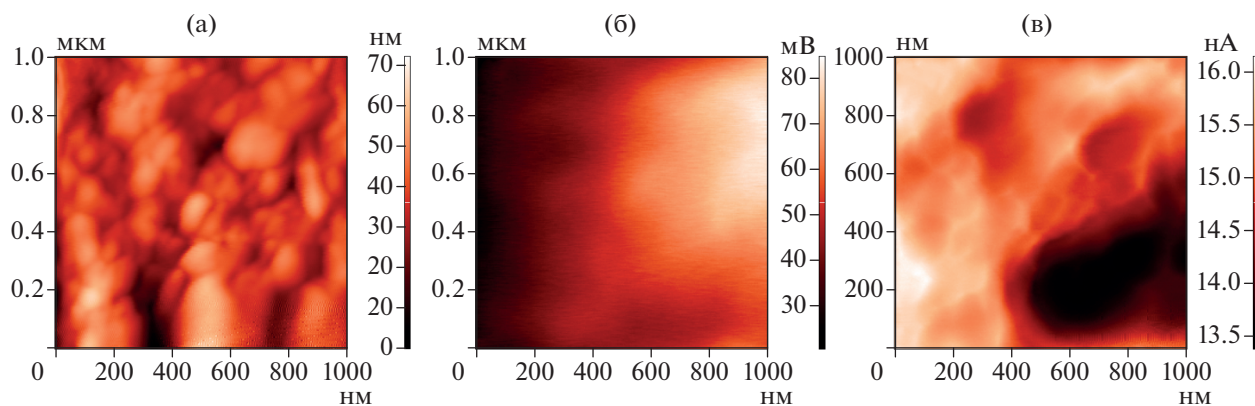


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленки, полученной с использованием оксидного нанопорошка: а – топография, б – распределение поверхностного заряда, в – емкостной контраст.

Поверхность пленки из частиц WO_3 –25 ат. % VO_2 , нанесенной на алюминиевую подложку, была исследована с использованием комплекса методик атомно-силовой микроскопии для дополнительной характеристики особенностей микроструктуры и электрофизических свойств полученного материала. Так, результаты АСМ (рис. 4а) подтверждают, что материал состоит из вытянутых частиц, хотя их размер почти в два раза превышает значения, определенные методом РЭМ. Завышение размера частиц объясняется сравнимым с размером частиц радиусом скругления кончика используемого зонда (<35 нм). Данные КЗСМ и СЕМ (рис. 4б, 4в) демонстрируют, что материал гомогенен по фазовому составу (поверхностный потенциал и амплитуда колебаний зонда изменяются незначительно в ходе сканирования), т.е. отсутствуют области, заметно различающиеся по своим характеристикам (работа выхода, количество дефектов и т.д.). Из карты распределения градиента емкости конденсатора “кончик зонда–образец” (рис. 4в) видно, что на границах между

частицами наблюдается несколько большее значение данного параметра, чем на открытой поверхности частиц, что говорит о смещении заряженных частиц на межзеренные границы. На основании результатов КЗСМ была оценена работа выхода электрона с поверхности оксидной пленки, значение которой составило 4.83 эВ. Величина данного параметра является достаточно низкой по сравнению с характерными для индивидуального WO_3 [33] и VO_2 , что свидетельствует об увеличении концентрации дефектов в составе полученного материала в результате модификации оксида вольфрама(VI) ванадием. Предполагается, что введение катионов V^{4+} (замещающих W^{6+}) должно приводить к формированию дважды заряженных вакансий, энергетические уровни которых лежат в зоне проводимости [9] и ощутимо снижают значение работы выхода. В нашем случае для оксидного порошка состава WO_3 –25 ат. % VO_2 , однако, наблюдается более высокое значение работы выхода (4.83 эВ), чем, например, для

WO₃, синтезированного методом химического осаждения (4.66 эВ) [34]. В связи с этим необходимо отметить, что функциональные свойства материала зависят не только от его химического состава, но и от метода получения, дисперсности, кристаллической структуры и формы частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза наноразмерного оксида состава WO₃–25 ат. % VO₂ при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров. В результате гидролиза и поликонденсации указанных гетеролигандных комплексов в среде *n*-бутанола формируется коллоидная система, гидротермальная обработка которой позволяет сформировать однофазный оксидный порошок, который является изоморфным гексагональному оксиду вольфрама(VI), что подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии. Таким образом, установлено, что ванадий(IV) встраивается в кристаллическую решетку оксида вольфрама(VI) без выделения кристаллических примесей. Результаты РЭМ и АСМ позволили определить, что порошок состоит из наностержней длиной 49 ± 5 нм и толщиной 16 ± 2 нм (средний размер ОКР 5.6 ± 0.5 нм). С помощью КЗСМ оценено значение работы выхода электрона с поверхности материала, составившее 4.83 эВ и свидетельствующее о повышенном содержании дефектов в материале.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20–33–90136, в части синтеза наноразмерного оксида состава WO₃–25 ат. % VO₂) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения локальных электрофизических свойств полученного материала). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shabdan Y., Markhabayeva A., Bakranov N.* // *Nanomater.* 2020. V. 10. № 9. <https://doi.org/10.3390/nano10091871>
2. *Ataalla M., Afify A.S., Hassan M. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2018. V. 491. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.03.050>
3. *Granqvist C.G.* // *Thin Solid Films.* 2014. V. 564. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
4. *Chithambararaj A., Nandigana P., Kaleesh Kumar M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 582. № January. P. 152424. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152424>
5. *Yang L., Ge D., Zhao J. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2012. V. 100. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.028>
6. *Zheng M., Tang H., Hu Q. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 20. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707500>
7. *Yao Y., Sang D., Zou L. et al.* // *Nanomater.* 2021. V. 11. № 8. P. 2136. <https://doi.org/10.3390/nano11082136>
8. *Buzanovskii V.A.* // *Rev. J. Chem.* 2015. V. 5. № 3. P. 215. <https://doi.org/10.1134/s2079978015030012>
9. *Hai Z., Wei Z., Xue C. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. № 42. P. 12968. <https://doi.org/10.1039/c9tc04489b>
10. *Niklasson G.A., Berggren L., Larsson A.L.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2004. V. 84. № 1–4. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.045>
11. *Alsawafita M., Golestani Y.M., Phonemac T. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. № 5. P. H276. <https://doi.org/10.1149/2.012405jes>
12. *Wu W.T., Liao W.P., Chen L.Y. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. № 42. P. 9751. <https://doi.org/10.1039/b912202h>
13. *Wang W.Q., Yao Z.J., Wang X.L. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 535. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.006>
14. *Isari A.A., Mehregan M., Mehregan S. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 390. P. 122050. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122050>
15. *Jiao Z., Wang X., Wang J. et al.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 3. P. 365. <https://doi.org/10.1039/c1cc15629b>
16. *Siddiqui T.A.J., Shaikh S.F., Totawar B.B. et al.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 6. P. 2032. <https://doi.org/10.1039/d0dt04238b>
17. *Guan X.H., Zhang Z.W., Yang L. et al.* // *ChemPlusChem.* 2017. V. 82. № 9. P. 1174. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700288>
18. *Jiao Z., Wang J., Ke L. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. № 2. P. 229. <https://doi.org/10.1021/am100875z>
19. *Luévano-Hipólito E., Martínez-De La Cruz A., Yu Q.L. et al.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8. Part A. P. 12123. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.052>
20. *Sánchez Martínez D., Martínez-De La Cruz A., López Cuéllar E.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 398. № 1–2. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.034>
21. *Verma M., Chandra R., Gupta V.K.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 453. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.039>
22. *Horprathum M., Srichaiyaperk T., Samransuksamer B. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 24. P. 22051. <https://doi.org/10.1021/am505127g>

23. Naik A.J.T., Warwick M.E.A., Moniz S.J.A. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 5. P. 1827. <https://doi.org/10.1039/c2ta01126c>
24. Bonsu R.O., Kim H., O'Donohue C. et al. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 24. P. 9226. <https://doi.org/10.1039/c4dt00407h>
25. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 415. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04979-4>
26. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 6. P. 691. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060232>
27. Krumeich F., Muhr H., Niederberger M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 11. P. 8324.
28. Polleux J., Pinna N., Antonietti M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 44. P. 15595. <https://doi.org/10.1021/ja0544915>
29. Горобцов Ф.Ю., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 7. С. 1007. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070108>
30. Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al. // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 67. № 2. P. 235. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8)
31. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 1997. V. 50. P. 267.
32. Wu X., Wu Z., Ji C. et al. // *Opt. Mater. Express*. 2016. V. 6. № 11. P. 3500. <https://doi.org/10.1364/ome.6.003500>
33. Han S., Shin W.S., Seo M. et al. // *Org. Electron.* 2009. V. 10. № 5. P. 791. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.016>
34. Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1811. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120032>