

**ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬФРАМВАНАДИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ ТИПА КЕГГИНА
В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ СЕНСОРА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

М.А. Феофанова, А.С. Радин, Ю.А. Малышева, А.А. Крылов, В.М. Никольский

Мариана Александровна Феофанова*, Виктор Михайлович Никольский

Кафедра неорганической и аналитической химии, Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: m000371@mail.ru*, p000797@mail.ru

Александр Сергеевич Радин, Анатолий Анатольевич Крылов

Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская федерация, 170100

E-mail: lokirk@yandex.ru, krylov.aa@tversu.ru

Юлия Анатольевна Малышева

Кафедра математического и естественнонаучного образования, Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская федерация, 170100

E-mail: malysheva.ya@tversu.ru

Рассмотрена возможность применения вольфрамванадиевой гетерополикислоты типа Кеггина с формулой $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ в качестве чувствительного материала для разработки тонкопленочных резистометрических сенсоров на монооксид углерода. С целью проверки применимости выбранной гетерополикислоты для решения поставленной задачи были получены тонкие пленки из водного раствора вышеуказанной гетерополикислоты методом полива. Пленки гетерополикислоты были сформированы на диэлектрической ситалловой подложке с металлическими взаимопроникающими никелевыми электродами. Для определения чувствительности пленки, состоящей из гетерополикислоты, к газообразному монооксиду углерода проводилась регистрация изменения электрического сопротивления пленки в зависимости от концентрации монооксида углерода в воздухе. Был определен ориентировочный порог срабатывания сигнализации при приближении концентрации монооксида углерода к предельно допустимой концентрации (ПДК) рабочей зоны, составляющей 20 мг/м^3 , с целью оценки возможности разработки сигнализаторов на основе резистометрических сенсоров, где в качестве чувствительного реагента может быть использована выбранная гетерополикислота. Определены условия взаимодействия монооксида углерода с выбранной гетерополикислотой, которые заключаются в активации чувствительной пленки, состоящей из гетерополикислоты, ультрафиолетовым излучением в диапазоне длин волн от 230 до 290 нм. Рассмотрен предположительный механизм взаимодействия гетерополикислоты с монооксидом углерода и предложено объяснение изменения числа носителей заряда в пленке, состоящей из гетерополикислоты. Доказана принципиальная возможность применения гетерополикислоты типа Кеггина с формулой $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ в качестве чувствительного материала для создания резистометрических сенсоров на монооксид углерода без использования каталитически активных элементов на основе платины, палладия или редких рассеянных элементов.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, гетерополисоединения, гетерополикислоты типа Кеггина, вольфрамванадофосфорные гетерополикислоты типа Кеггина, электрохимические сенсоры, сенсоры монооксида углерода, монооксид углерода

APPLICATION OF KEGGIN TYPE PHOSPHOTUNGSTOVANADIC HETEROPOLY ACID AS SENSITIVE MATERIAL FOR CARBON MONOXIDE SENSOR

M.A. Feofanova, A.S. Radin, Yu.A. Malysheva, A.A. Krylov, V.M. Nikolskiy

Mariana A. Feofanova*, Viktor M. Nikolskiy

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia

E-mail: m000371@mail.ru*, p000797@mail.ru

Alexander S. Radin, Anatolii A. Krylov

Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia

E-mail: lokirk@yandex.ru, krylov.aa@tversu.ru

Yulia A. Malysheva

Department of Mathematical and Natural Science Education, Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia

E-mail: malysheva.ya@tversu.ru

The possibility of using Keggin-type wolframvanadium heteropoly acid with the formula $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ as a sensitive material for the development of thin-film resistometric sensors for carbon monoxide is considered. In order to test the applicability of the selected heteropoly acid to solve the problem, thin films were obtained from an aqueous solution of the above-mentioned heteropoly acid by irrigation. Heteropolyacid films were formed on a dielectric citall substrate with metal interpenetrating nickel electrodes. To determine the sensitivity of a film consisting of heteropolyacid to carbon monoxide gas, a change in the electrical resistance of the film was recorded depending on the concentration of carbon monoxide in the air. An approximate alarm threshold was determined when the concentration of carbon monoxide approaches the maximum permissible concentration of the working zone, which is 20 mg/m^3 , in order to assess the possibility of developing signaling devices based on resistometric sensors, where the selected heteropoly acid can be used as a sensitive reagent. The conditions of interaction of carbon monoxide with the selected heteropoly acid are determined. These conditions consist in activation of a sensitive film consisting of heteropoly acid by ultraviolet radiation in the wavelength range from 230 to 290 nm. The proposed mechanism of interaction of heteropolyacid with carbon monoxide is considered and an explanation of the change in the number of charge carriers in a film consisting of heteropolyacid is proposed. The principal possibility of using a Keggin-type heteropoly acid with the formula $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ as a sensitive material for creating resistometric sensors for carbon monoxide without using catalytically active elements based on platinum, palladium or rare scattered elements is proved.

Key words: polyoxometallates, heteropoly compounds, Keggin-type heteropoly acids, Keggin-type phosphotungstovanadic acids, electrochemical sensors, carbon monoxide sensors, carbon monoxide

Для цитирования:

Феофанова М.А., Радин А.С., Малышева Ю.А., Крылов А.А., Никольский В.М. Применение вольфрамванадиевой гетерополикислоты типа Кеггина в качестве чувствительного материала для сенсора монооксида углерода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 62–65

For citation:

Feofanova M.A., Radin A.S., Malysheva Yu.A., Krylov A.A., Nikolskiy V.M. Application of Keggin type phosphotungstovanadic heteropoly acid as sensitive material for carbon monoxide sensor. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2021. V. 64. N 2. P. 62–65

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода или угарный газ, давно известный своими отравляющими свойствами, вы-

деляется среди других токсических газов отсутствием цвета и запаха, его отравляющий эффект проявляется не сразу, он не сорбируется на угольных фильтрах, что делает его особенно опасным.

Данный газ выделяется при неполном сгорании углеродосодержащих соединений – угля, древесины, углеводородных топлив, осуществляющемся на сегодняшний день повсеместно: от печей и бытовых обогревателей до автомобилей. В современных газоанализаторах оперативного контроля, как правило, применяются электрохимические, полупроводниковые и термокаталитические газовые сенсоры [1-5]. Однако постоянное использование подобных приборов в быту не всегда удобно, потому идея встроить газоанализатор в мобильный телефон становится актуальной. Подобные попытки уже предприняты [6-7]. Тем не менее, на сегодняшний день в большинстве мобильных телефонов этой функции нет – существующие газовые сенсоры сложно адаптировать к выпускаемым моделям телефонов, ввиду их достаточно больших размеров и стоимости.

Схема обработки сигнала от электрохимического сенсора, несмотря на уровень современной электроники, заняла бы достаточно много полезного объема в корпусе телефона [1-5]. Термокаталитические [1-5, 8] и полупроводниковые [2, 9-10] сенсоры, которые по своим габаритным размерам и стоимости могли бы легко встраиваться в мобильные телефоны, обладают большим электропотреблением, а также низкой эксплуатационной избирательностью по отношению к другим веществам, которые могут присутствовать в анализируемой среде, например, парам растворителей, красок, бензина и др.

Перспективным путем решения данной задачи является использование в качестве газовых сенсоров на монооксид углерода чувствительных тонкопленочных резистивных сенсоров, в которых при контакте с анализируемым газом обратимо изменяется электрическое сопротивление чувствительного компонента. Подобные сенсоры могут иметь малые габаритные размеры, небольшое электропотребление и простую схему обработки сигнала [1-5, 9-11]. В качестве активного компонента, который будет достаточно чувствителен (на уровне ПДК) и избирателен по отношению к монооксиду углерода, нами была исследована вольфрамванадофосфорная гетерополиокислота типа Кеггина $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$, так как гетерополиокислоты (ГПК), будучи суперкислотами и сильными многоэлектронными окислителями, способны в ходе химических реакций изменять число носителей заряда и, как следствие, изменять свою проводимость [12-20]. Также одним из их ценных свойств является изменение каталитической активности по отношению к различным реагентам при изменении состава [7-13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для того, чтобы проверить электрический отклик, а точнее изменение электрического сопротивления при воздействии монооксида углерода, а также другие характеристики, выбранная ГПК была нанесена на гребенчатую структуру с взаимопроницающими электродами, как показано на рис. 1.

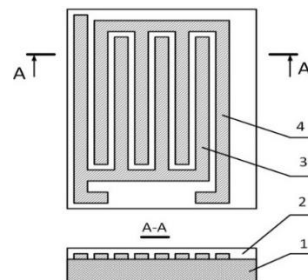


Рис. 1. Вариант конструкции сорбционно-импедансных сенсоров с планарными гребенкообразными электродами (1 – сапфировая подложка; 2 – слой ГПК; 3, 4 – никелевые электроды)

Fig. 1. Design variant of sorption-impedance sensors with planar comb-like electrodes (1 - sapphire substrate; 2 - heteropoly acid layer; 3, 4 - nickel electrodes)

Зазор между электродами в гребенчатой структуре составлял 40 мкм. Слой выбранной гетерополиокислоты был нанесен на гребенчатую структуру следующим образом. Был приготовлен 40% водный раствор ГПК. Капля раствора была нанесена на гребенчатую структуру методом полива. Затем раствор был высушен при температуре 60 °С в течение 3-х ч. Далее было измерено электрическое сопротивление полученной пленки ГПК на воздухе при температуре 21 °С, составившее 4,9 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что при нормальных условиях полученная пленка малочувствительна к монооксиду углерода, поэтому для активации пленки ГПК необходима стимуляция ультрафиолетовым (УФ) излучением, для чего был использован УФ-светодиод в диапазоне 230-290 нм. Из литературных источников известно, что ГПК обладают фотохимической активностью [20], поэтому воздействие УФ-излучения активировало пленку и повысило ее каталитическую активность.

Для проверки чувствительности полученная гребенчатая структура была помещена в газовую ячейку, через которую продувалась проверочная газовая смесь ПГС, с различными концентрациями монооксида углерода в воздухе. Испытания проводились параллельно при температуре 20 °С, 1 атм, относительная влажность составляла 70%. На рис. 2 показана усредненная зависимость электрического сопротивления от концентрации монооксида углерода в воздухе.

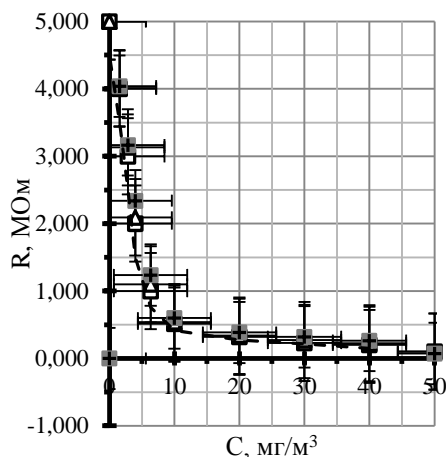


Рис.2. Зависимость электрического сопротивления пленки ГПК от концентрации монооксида углерода
Fig. 2. Dependence of the electric resistance of the heteropoly acid film on the concentration of carbon monoxide

Время релаксации пленки ГПК до первоначального значения составило около 30 с, что полностью удовлетворяет требованиям по быстродействию. На рис. 2 видно, что точки параллельных измерений практически сливаются друг с другом, что указывает на низкую погрешность измерений, составляющую примерно 3%. При увеличении концентрации, начиная примерно с 20 мг/м³, отклик пленки уменьшается, что вероятно связано с насыщением чувствительного слоя монооксидом углерода. Однако ПДК рабочей зоны для монооксида углерода также составляет 20 мг/м³, что дает возможность сделать порог срабатывания будущего сенсора близким к ПДК рабочей зоны.

ВЫВОДЫ

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о перспективности разработки газового сенсора резистометрического типа на основе пленок ГПК типа Кеггина. Увеличение электропроводности полученных пленок, а также высокая скорость отклика и релаксации сенсора, обусловлены, на наш взгляд, большим количеством ванадия в молекуле гетерополианиона, в данном случае выполняющего роль акцептора электронов. Известно, что в массивных, частично восстановленных образцах ГПК возможен электронный переход по водородным связям от восстановленного атома металла к окисленному [20]. Электронный процесс переноса заряда в указанной структуре подтверждает также синее окрашивание пленок, содержащих восстановленную ГПК. Изменение окраски наблюдалось и для исследуемых пленок.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Webster J., Eren H. Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook. Boca Raton: CRC Press. 2014. 1881 p. DOI: 10.1201/9781315217109.
2. Ren F., Pearton S. Semiconductor Device-Based Sensors for Gas, Chemical, and Biomedical Applications. Boca Raton: CRC Press. 2011. 317 p. DOI: 10.1201/b10851.
3. Janata J. Principles of Chemical Sensors. N: Springer US. 2009. 389 p. DOI: 10.1007/b136378.
4. Korotcenkov G. Handbook of Gas Sensor Materials. Integrated Analytical Systems. N: Springer. 2014. 454 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-7388-6.
5. Fraden J. Handbook of Modern Sensors. Springer International Publishing. 2016. 758 p. DOI: 10.1007/978-3-319-19303-8.
6. Cat phones: Rugged Phones [Электронный ресурс]. URL: <https://www.catphones.com/lp/cat-s61-smartphone/> (дата обращения: 15.01.2020).
7. Air Monitor Product Details - Sprimo [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sprimo.com/sprimo-personal-air-monitor/> (дата обращения: 15.01.2020).
8. Skutin E.D., Podgorniy S.O., Zemtsov A.E., Gaberkorn O.V. Expanding Analytical Potential of Hybrid Sensor Arrays. *Procedia Eng.* 2016. V. 152. P. 493–496. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.633.
9. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B.* 2018. V. 229. P. 206–217. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
10. Patil, S.J., Patil, A.V., Dighavkar, C.G. Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. *Front. Mater. Sci.* 2015. V. 9. P. 14–37. DOI: 10.1007/s11706-015-0279-7.
11. Windmiller J.R., Wang J. Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis.* 2013. V. 25. N 1. P. 29–46. DOI: 10.1002/elan.201200349.
12. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат. 1962. 422 с. Nikitina E.A. Heteropolycompounds. M.: Goskhimzdat. 1962. 422 p. (in Russian).
13. Roberts A.P. Polyoxometalates: Properties, Structure, and Synthesis. N: Nova Science Publishers, Incorporated. 2016. 269 p.
14. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. D: Springer Science & Business Media, 2012. 412 p. DOI: 10.1007/978-94-011-0920-8.
15. Hutin M., Roshes M.N., Long D.L., Cronin L. Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier. 2013. P. 241–269. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00210-2.
16. Briand L.E., Baronetti G.T., Thomas H.J. The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds. *Appl. Catal. A Gen.* 2003. V. 256. N 1–2. P. 37–50. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00387-9.
17. Mioča U.B., Todorović M.R., Davidović M., Colomandi Ph., Holclajtner-Antunovića I. Heteropoly compounds—from proton conductors to biomedical agents. *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. N 39–40. P. 3005–3017. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.09.056.
18. Yu B., Zou B., Hu C.W. Recent applications of polyoxometalates in CO₂ capture and transformation. *J. CO₂ Utilization.* 2018. V. 26. P. 314–322. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.05.021.
19. Davydov A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Wiley. 2003. 691 p. DOI: 10.1002/0470867981.
20. Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometalates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chem. Soc. Rev.* 1989. V. 18. P. 1–31. DOI: 10.1039/CS9891800001.

Поступила в редакцию (Received) 23.06.2020
Принята к опубликованию (Accepted) 29.12.2020